



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia Química

Rodrigo Amaral Coutinho Bartolomeu

**Estudo do Nanovazamento de Hidrogênio  
Confinado por Simulações de Dinâmica  
Molecular**

Campinas

2019

Rodrigo Amaral Coutinho Bartolomeu

## **Estudo do Nanovazamento de Hidrogênio Confinado por Simulações de Dinâmica Molecular**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Rodrigo Amaral Coutinho Bartolomeu, e orientado pelo Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco

---

Campinas

2019

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B285e Bartolomeu, Rodrigo Amaral Coutinho, 1994-  
Estudo do nanovazamento de hidrogênio confinado por simulações de  
dinâmica molecular / Rodrigo Amaral Coutinho Bartolomeu. – Campinas, SP :  
[s.n.], 2019.

Orientador: Luís Fernando Mercier Franco.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Química.

1. Dinâmica molecular. 2. Propriedades Termofísicas. 3. Hidrogênio. I.  
Franco, Luís Fernando Mercier, 1988-. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Confined hydrogen leakage study via molecular dynamics  
simulations

**Palavras-chave em inglês:**

Molecular dynamics

Thermophysical Properties

Hydrogen

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Luís Fernando Mercier Franco [Orientador]

Marcelo Castier

Sávio Souza Venâncio Vianna

**Data de defesa:** 21-02-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-2066-2824>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8256389158032839>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Rodrigo Amaral Coutinho Bartolomeu e aprovada em 21 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco

FEQ / UNICAMP

Dr. Marcelo Castier

Texas A&M University at Qatar

Prof. Dr. Savio Souza Venancio Vianna

FEQ / UNICAMP

\*A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico esta dissertação ao meu querido amigo Raul Aragão (*in memoriam*) e ao meu amado avô Fernando (*in memoriam*).

# Agradecimentos

É com enorme felicidade que escrevo estes agradecimentos, por demais findo frente ao meu sentimento de gratidão.

Primeiramente, agradeço ao meu orientador e amigo Prof. Franco, que esteve especialmente presente e me deu confiança para desenvolver este trabalho, ensinando-me não apenas os percalços relativos ao mestrado, mas também a como ser um professor e passar conhecimento com brilho nos olhos.

Às minhas amigas Joyce, Isa e Marcelle pela companhia, discussões, reflexões e momentos compartilhados nesse período de convívio intenso. Aos colegas que conheci durante todo desenvolvimento desde trabalho e, que certamente, ficarão para a vida.

Aos amigos de longa data, vocês que já estão cansados de saber que minha ausência física não significa distância sentimental.

À minha namorada, Tássia, pelo apoio, compreensão, paciência e por me propiciar tanto crescimento pessoal.

Família, ao meu pai Cláudio, minha mãe Fernanda e minha irmã Marina. Eles que sempre me incentivaram, estiveram presentes nos momentos mais difíceis e alegres e, que incessantemente, expressaram suas saudades, sabendo que abrir mão do convívio me traria ventos melhores e realizações pessoais.

E, por último, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro e ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo projeto UNICAMP / FINEP-MCT pelo auxílio computacional.

*“A alegria não chega apenas no encontro do achado, mas faz parte do processo da busca.  
E ensinar e aprender não pode dar-se fora da procura, fora da boniteza e da alegria.”*  
*(Paulo Freire)*

# Resumo

Motivado pela escassez de combustíveis fósseis e pela crescente necessidade de diversificar as matrizes energéticas mundiais, o interesse por fontes de energia renováveis cresce e traz consigo a dificuldade do seu armazenamento. A produção de hidrogênio ( $H_2$ ) por eletrólise da água, ou pela reforma do metano pode ser a solução. Para que atinja densidade energética competitiva, entretanto, pressões elevadas de até 100 MPa são necessárias e, por vezes, o armazenamento do  $H_2$  é feito em partículas com poros nanoestruturados. Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um campo de forças SAFT- $\gamma$  Mie para o  $H_2$  acompanhado da comparação com outros campos de força encontrados na literatura para o cálculo de propriedades termofísicas por simulações de Dinâmica Molecular (DM). A comparação dos modelos de  $H_2$  foi realizada com temperaturas de 100 K a 400 K e pressões de 10 MPa a 100 MPa. O modelo SAFT- $\gamma$  Mie proposto apresentou melhor desempenho que os demais campos de forças testados. Por isso, este modelo foi escolhido para a realização do estudo do coeficiente de difusão por DM. As simulações foram realizadas com temperaturas de 171 K a 372 K e pressões de 50 MPa a 200 MPa. O modelo SAFT- $\gamma$  Mie se mostrou capaz de prever razoavelmente coeficientes de autodifusão do  $H_2$ . O estudo do nanovazamento também foi estudado por simulações de DM. O aumento do tamanho da fenda influenciou claramente na velocidade inicial de vazamento. Contudo, temperatura e pressão mostraram-se unicamente dependentes do número instantâneo de partículas confinadas independentemente do tamanho da fenda. Foi possível observar a influência na atenuação de flutuações, realizando várias simulações com diferentes configurações iniciais. Por fim, os resultados obtidos neste trabalho não só mostraram quão poderosa é a DM para o estudo de nanovazamentos, como também contribuíram para que no futuro o estudo de fenômenos macroscópicos possam ser comparados à escala nanoscópica.

**Palavras-chaves:** Dinâmica Molecular; Propriedades Termofísicas; Nanovazamento; Hidrogênio.

# Abstract

Motivated by the possible shortage of fossil fuels in the future and the increasing need for energy matrix diversification, the fast growth of renewable energies also brought the challenge of their storage. The production of hydrogen by water electrolysis or methane reforming may be the solution. To achieve a competitive energy density though, very high pressures up to 100 MPa are required, which is particularly challenging considering that very often H<sub>2</sub> is stored within nanostructured pores. In this work, the development of a SAFT- $\gamma$  Mie force field for H<sub>2</sub> is proposed, followed by a comparison to other force fields found in the literature in terms of thermophysical properties calculation via Molecular Dynamics (MD) simulations. The comparison between H<sub>2</sub> models was performed at temperatures from 100 K to 400 K and pressures from 10 MPa to 100 MPa. The proposed SAFT- $\gamma$  Mie force field proved to be the most accurate one. Therefore, this model was chosen for the calculation of transport properties via MD. The simulations were performed at temperatures ranging from 171 K to 372 K and at pressures from 50 MPa to 200 MPa. SAFT- $\gamma$  Mie provided reasonable predicted values for H<sub>2</sub> self-diffusion coefficient. The nanoleakage of H<sub>2</sub> was also investigated via MD simulations. The increase of the aperture size clearly influenced the initial flow velocity. Temperature and pressure, however, seem to be strongly dependent on the instantaneous number of confined particles, regardless of the aperture size. The influence of fluctuations attenuation by performing several simulations with different initial configurations was also observed. Finally, the results obtained in this work not only have shown how powerful MD is to study nanoflows but also have contributed for a future bridge between macroscopic phenomena and the nanoscopic scale.

**Keywords:** Molecular Dynamics; Thermophysical Properties; Nanoleakage; Hydrogen.

# Lista de ilustrações

Figura 1	– Representação da Proteína G (PDB ID: 3GB1) por modelos (a) atômico (856 sítios) e (b) <i>coarse-grain</i> (56 sítios). . . . .	28
Figura 2	– Representação das condições periódicas de contorno cúbica em duas dimensões e da convenção da imagem mínima em (a) e Demarcação do raio de corte em (b). . . . .	32
Figura 3	– Propriedades termodinâmicas isobáricas do H <sub>2</sub> para pressões de $P = 10$ MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul): (a) coeficiente de expansão térmica, (b) compressibilidade isotérmica, (c) calor específico isobárico, (d) calor específico isocórico, (e) coeficiente de Joule-Thomson e (f) velocidade do som. As linhas contínuas representam resultados do NIST; Os símbolos são dados de simulações de dinâmica molecular com os campos de força SAFT- $\gamma$ Mie (círculos) e LJ-1S (triângulos). . . . .	45
Figura 4	– Calor específico à pressão constante do H <sub>2</sub> para pressões de $P = 10$ MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul). As linhas contínuas representam dados do NIST, as linhas tracejadas resultados da SAFT-VR Mie e os círculos resultados das simulações de dinâmica molecular da SAFT- $\gamma$ Mie. . . . .	48
Figura 5	– Calor específico à volume constante do H <sub>2</sub> para pressões de $P = 10$ MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul). As linhas contínuas representam dados do NIST, as linhas tracejadas resultados da SAFT-VR Mie e os círculos resultados das simulações de dinâmica molecular da SAFT- $\gamma$ Mie. . . . .	49

Figura 6 – Velocidade do som do H <sub>2</sub> para pressões de $P = 10$ MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul). As linhas contínuas representam dados do NIST, as linhas tracejadas resultados da SAFT-VR Mie e os círculos resultados das simulações de dinâmica molecular da SAFT- $\gamma$ Mie. . . . .	51
Figura 7 – Coeficiente de Joule-Thomson do H <sub>2</sub> para pressões de $P = 10$ MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul). As linhas contínuas representam dados do NIST, as linhas tracejadas, resultados da SAFT-VR Mie e os círculos, resultados das simulações de dinâmica molecular da SAFT- $\gamma$ Mie. . . . .	52
Figura 8 – Deslocamento quadrático médio como função do tempo de simulação para diferentes temperaturas a 100 MPa. . . . .	53
Figura 9 – Coeficiente de autodifusão do H <sub>2</sub> nas pressões de 50 MPa (vermelho), 100 MPa (verde) e 200 MPa* (azul): sendo (linha pontilhada) simulações com o modelo SAFT- $\gamma$ Mie e (linha cheia) dados experimentais obtidos por Chen <i>et al.</i> (2001). . . . .	54
Figura 10 – Representação esquemática das características geométricas do confinamento do fluido. . . . .	60
Figura 11 – Figuras representativas (a) da configurações inicial,(b) equilibrada,(c) no poro fechado e (d) no pré-vazamento, geradas nas simulações de H <sub>2</sub> . . . . .	64
Figura 12 – Média da evolução da Temperatura no tempo, durante o vazamento a partir de simulações com H <sub>2</sub> para aberturas de fenda de 5 Å a 15 Å. . . . .	66
Figura 13 – Média da evolução da pressão normal à parede no tempo, durante o vazamento a partir de simulações com H <sub>2</sub> para aberturas de fenda de 5 Å a 15 Å. . . . .	67
Figura 14 – Média da evolução do Hamiltoniano no tempo, durante o vazamento a partir de simulações com H <sub>2</sub> para aberturas de fenda de 5 Å a 15 Å. . . . .	68
Figura 15 – Média da evolução do Fluxo molecular no tempo, durante o vazamento a partir de simulações com H <sub>2</sub> para aberturas de fenda de 5 Å a 15 Å. . . . .	68
Figura 16 – Desvio padrão médio da Temperatura e da Pressão no tempo do H <sub>2</sub> utilizando cinco simulações. . . . .	69

Figura 17 – Simulações variando a força de repulsão da parede de 100 K a 300 K, com fluido de H <sub>2</sub> a 400 K, sendo (a) a pressão e (b) o fluxo de moléculas.	70
Figura 18 – Evolução da integral de densidade pela trajetória das partículas de H <sub>2</sub> durante a simulação com fenda de 10 Å com (a) 1, (b) 10, (c) 100 e (d) 1000 frames.	71

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros de campo de força para os modelos de H <sub>2</sub> utilizados no estudo. . . . .	42
Tabela 2 – Desvio Relativo Absoluto Médio calculado a partir de simulações de dinâmica molecular de H <sub>2</sub> puro e dados do NIST. Todos os dados apresentados são médias das temperaturas de 100 K a 400 K com pontos simulados a cada 20 K. . . . .	47
Tabela 3 – Desvio Relativo Absoluto do coeficiente de autodifusão calculado por simulação de dinâmica molecular com parâmetros de campo de força SAFT- $\gamma$ Mie para o H <sub>2</sub> . . . . .	55

# Lista de abreviaturas e siglas

CF	Campo de Força
CFC	Cúbico de Face Centrada
CG	<i>Coarse-Grain</i>
CPC	Condição Periódica de Contorno
CM	Centro de Massa
DPM	Desvio Padrão Médio
DRMA	Desvio Relativo Absoluto Médio
DM	Dinâmica Molecular
EdE	Equação de Estado
EM	Estruturas Metalorgânicas
LJ	Lennard-Jones
MP	Método dos Planos
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NEMD	<i>Non-Equilibrium Molecular Dynamics</i>
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
SAFT-VR	<i>Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range</i>
TraPPE	<i>Transferable Potentials for Phase Equilibria</i>

# Lista de símbolos

## Letras latinas

$a(t)$	aceleração no tempo $t$
$\mathcal{A}$	propriedade do sistema
$\mathcal{A}_{\text{obs}}$	propriedade do sistema observada experimentalmente
$c_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$	correlação entre $\mathcal{A}$ e $\mathcal{B}$
$C$	constante do potencial de Mie
$c_v$	calor específico a volume constante
$c_p$	calor específico a pressão constante
$c_p^{\text{res}}$	calor específico residual a pressão constante
$D$	coeficiente de difusão
$E_{\text{ângulo}}$	contribuição energética intramolecular de ângulo
$E_{\text{diedro}}$	contribuição energética intramolecular de diedro
$E_{\text{eletrostático}}$	contribuição energética intermolecular de coulômbica
$E_{\text{ligação}}$	contribuição energética intramolecular de ligação
$E_{\text{van der Waals}}$	contribuição energética intramolecular de van der Waals
$F_{ij}$	força entre as partículas $i$ e $j$
$H^{\text{conf}}$	entalpia de configuração
$k_B$	constante de Boltzmann

$k_r$	constante de ligação
$k_T$	compressibilidade isotérmica
$L$	lado da caixa de simulação
$m$	expoente repulsivo do potencial de Mie
$m_i$	massa da partícula $i$
$n$	expoente atrativo do potencial de Mie
$N$	número de partículas
$N_a$	número total de amostras
$p$	pressão instantânea
$P$	pressão
$q_a$	carga da partícula $a$
$P_{\text{conf}}$	contribuição configuracional da pressão
$P_{\text{IK}}$	definição de pressão de Irving-Kirkwood
$P_{\text{kin}}$	contribuição cinética da pressão
$P_{\text{N}}$	componente do tensor pressão normal à superfície
$P_{\alpha\beta}$	componente $\alpha\beta$ do tensor pressão
$P_{xx}$	componente $xx$ do tensor pressão
$P_{\text{T}}$	componente do tensor pressão tangente a superfície
$r_{ab}$	distância entre partículas $a$ e $b$
$r_0$	distância de equilíbrio de ligação
$R_c$	raio de corte

$t$	tempo
$T$	temperatura absoluta
$U(r_1, r_2, \dots, r_N)$	energia potencial entre as partículas 1 à $N$
$U^{\text{conf}}$	energia interna de configuração
$U_{\text{coulômbico}}$	potencial intermolecular coulômbico
$U_{(r)}^g$	potencial calculado na a distância $r$
$U_{\text{truncado}}(r)$	potencial truncado na distância $r$
$V$	volume
$v(t)$	velocidade no tempo $t$
$E_c$	energia cinética do sistema
$v_x$	velocidade no eixo $x$ do plano cartesiano

### **Letras gregas**

$\alpha$	coeficiente de expansão térmica
$\Gamma(t)$	trajetória no espaço de fases
$\epsilon_{ab}$	profundidade do poço potencial entre as partículas $a$ e $b$
$\epsilon_0$	permissividade do vácuo
$\eta$	viscosidade
$\mu_{JT}$	coeficiente de Joule-Thomson
$\rho$	densidade
$\sigma_{ab}$	distância entre as partículas $a$ e $b$ para a qual o potencial é zero
$\sigma_{\mathcal{A}}$	desvio padrão da propriedade $\mathcal{A}$

$\tau_i^{\text{NIST}}$	propriedade de referência no NIST
$\tau_i^{\text{sim}}$	propriedade simulada
$\Phi_{\text{atrativo}}$	potencial atrativo
$\Phi_{ab}$	potencial entre moléculas <i>a</i> e <i>b</i>
$\Phi_{\text{LJ}}$	potencial de Lennard-Jones
$\Phi_{\text{repulsivo}}$	potencial repulsivo
$\nabla$	operador nabla

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>21</b>
1.1	Objetivos	22
<b>2</b>	<b>Dinâmica Molecular: Fundamentos, Possibilidades e Implicações</b>	<b>24</b>
2.1	Campos de força	24
2.2	<i>Coarse-Grain</i>	27
2.3	Princípios e Condições Iniciais	29
2.4	Condições de Contorno	31
2.4.1	Condições Periódicas de Contorno	31
2.4.2	Truncamento do Potencial	32
2.5	Algoritmos de Integração	33
2.6	Mecânica Estatística	34
2.6.1	Propriedades Termodinâmicas	35
2.6.2	Tensor Pressão	37
2.6.3	Propriedades de Transporte	38
<b>3</b>	<b>Proposição de um Campo de Forças SAFT-<math>\gamma</math> Mie para o H<sub>2</sub></b>	<b>40</b>
3.1	Introdução	40
3.2	Metodologia	41
3.2.1	Campos de Força	41
3.2.2	Simulações para Cálculo de Propriedades do Equilíbrio	42
3.2.3	Simulações para Cálculo do Coeficiente de Difusão	43
3.3	Resultados e Discussão	44
3.3.1	Campos de Força e Propriedades Termodinâmicas	44
3.3.2	Comparação entre Dinâmica Molecular com Parâmetros da SAFT- $\gamma$ Mie e a Equação de Estado SAFT-VR Mie	48
3.3.3	Coeficiente de autodifusão do H <sub>2</sub>	52
3.4	Conclusão	55
<b>4</b>	<b>Nanovazamento de Fluidos via Dinâmica Molecular</b>	<b>58</b>

4.1	Introdução . . . . .	58
4.2	Metodologia . . . . .	59
4.2.1	Códigos de Dinâmica Molecular e Pós Processamento . . . . .	59
4.2.2	Campos de Força . . . . .	61
4.2.3	Descrição das simulações . . . . .	61
4.2.3.1	Vazamentos de Hidrogênio . . . . .	62
4.3	Resultados e Discussão . . . . .	63
4.3.1	Resultados Pré-Vazamento . . . . .	63
4.3.2	Nanovazamento de fluidos confinados . . . . .	65
4.4	Conclusão . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Conclusão . . . . .</b>	<b>73</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>75</b>
	<b>Apêndices . . . . .</b>	<b>86</b>
	<b>APÊNDICE A</b> Arquivo de entrada para simulações do H <sub>2</sub> SAFT- $\gamma$ Mie no LAMMPS . . . . .	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE B</b> Arquivo de entrada para simulações do H <sub>2</sub> SAFT- $\gamma$ Mie no LAMMPS para o cálculo do coeficiente de autodifusão . . . . .	<b>89</b>

# 1 Introdução

O desenvolvimento recente de alternativas renováveis de energia, principalmente, a partir de fontes limpas de gases do efeito estufa tem ganhado muita evidência nos últimos anos (DINCER, 2000; PANWAR; KAUSHIK; KOTHARI, 2011). Dentre a vasta gama de alternativas como: solar, eólica, geotérmica, biomassa ou hidrólise da água, nem todas são facilmente estocáveis. O armazenamento de energia renovável é um desafio que precisa ser resolvido antes da sua implementação em larga escala. Uma das alternativas viáveis é utilizar fontes limpas ou com alta eficiência energética, como a reforma de combustíveis fósseis, para a produção de gás hidrogênio,  $H_2$  (URSUA; GANDIA; SANCHIS, 2012; DINCER; ACAR, 2015). Contudo, mesmo possuindo grande quantidade de energia por massa, em condições ambientes, o hidrogênio encontra-se no estado gasoso e seu armazenamento não é trivial.

Para atingir densidades energéticas equivalentes ou superiores às de combustíveis fósseis, é necessário submeter o gás a pressões altíssimas, entre 20 MPa e 100 MPa. Nesta faixa de pressão, o  $H_2$  fornece cerca de  $142 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  (BOSSSEL; ELIASSON; TAYLOR, 2003). Buscando soluções possíveis, empresas como a Shell, GfE e Hydro-Québec vêm investindo em pesquisas envolvendo técnicas de armazenamento como: armazenamento convencional, adsorção em sólidos de alta área superficial e inovações em hidretos metálicos. Todas essas tecnologias precisam ser levadas ao extremo para que sejam lucrativas, por isso, é importante estudar como tais moléculas se comportam em condições adversas (SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2010).

Além da dificuldade de armazenamento, outro ponto para se preocupar é a possibilidade de acidentes. Gases combustíveis costumam ser altamente inflamáveis e o mínimo vazamento pode representar grandes riscos. Para suprir a demanda comercial será necessário operar em grandes escalas sob altas pressões, o que aumenta ainda mais a possibilidade de acidentes (MAHGEREFTEH; SAHA; ECONOMOU, 1999). A descarga de materiais perigosos é uma grande preocupação, podendo causar danos irreparáveis não só

para o meio ambiente, como também para as pessoas e indústrias. Para prevenir acidentes de forma adequada é preciso conhecer descrições pormenorizadas dos possíveis vazamentos (LOPES; FRANCESCONI; VIANNA, 2018; CASTIER *et al.*, 2017).

A abordagem molecular mostra-se ainda mais importante quando se leva em conta que, certos tipos de armazenamentos, como o de adsorção por sólidos com grande área superficial, ou por aprisionamento químico em hidratos, são regidos por fenômenos de escala molecular.

Pela relevância do tema exposto, o estudo de propriedades termodinâmicas, de transporte e de vazamentos de moléculas combustíveis motivou este trabalho, tendo o objetivo de estudar como simulações de dinâmica molecular podem elucidar e melhorar resultados sobre o comportamento das moléculas de  $H_2$ .

## 1.1 Objetivos

Este trabalho pretende, a partir de simulações de dinâmica molecular, obter dados confiáveis e relevantes para as propriedades termodinâmicas e do coeficiente de difusão do  $H_2$ . Também se busca entender as principais características de nanovazamentos, utilizando o campo de forças de SAFT- $\gamma$  Mie para o  $H_2$ .

### Objetivos Específicos

- i Propor um campo de forças SAFT- $\gamma$  Mie para o  $H_2$ ;
- ii Comparar resultados de simulação de dinâmica molecular com os da EdE utilizada para parametrizar os valores do campo de força;
- iii Obter coeficiente de difusão para o  $H_2$  com uso de parâmetros da SAFT-VR Mie e analisar sua concordância com dados obtidos no NIST;
- iv Desenvolver código de dinâmica molecular adequado para estudo de nanovazamento de fluidos confinados;
- v Estudar a influência do tamanho da fenda entre 5 Å e 15 Å;

- vi Investigar a influência da temperatura e do potencial repulsivo no comportamento do nanovazamento;
- vii Visualizar como a heterogeneidade na configuração evolui no tempo durante o nanovazamento.

## 2 Dinâmica Molecular: Fundamentos, Possibilidades e Implicações

O anseio humano de compreender e retratar fenômenos naturais percebidos a partir dos sentidos é inerente ao desenvolvimento cognitivo. Nesta busca de criar modelos representativos já passamos pelos quatro átomos do sistema platônico, pelas bolas de bilhar de Dalton, pelos pudins de Thompson até chegar na concepção de partículas subatômicas, ou seja, menor que o conceito desconstruído de indivisível. A trajetória da compreensão do que a matéria é formada, como ela se agrega e interage, consolidou conceitos necessários para que pudéssemos vislumbrar todas as informações sobre um conjunto de átomos. Contudo, isto não pôde ser posto em prática por limitações técnicas, visto que tais simulações exigiriam capacidades computacionais ainda não alcançadas. Como alternativa, uma série de técnicas diferentes surgiram possibilitando adquirir dados representativos, utilizando modelos simplificados da matéria. Dentre estas técnicas, está a dinâmica molecular (DM).

A Dinâmica Molecular Clássica não se utiliza dos modelos físicos mais complexos disponíveis, porém permite predições muito precisas de como a natureza se comporta. Este capítulo tem o intuito de fundamentar brevemente conceitos necessários para o entendimento desta dissertação.

### 2.1 Campos de força

Os campos de força (CF) são responsáveis por representar a interação entre os grupos, moléculas ou átomos. Como o nome sugere, sua função é descrever os potenciais de interação, dos quais se podem derivar as forças que as moléculas exercem umas sobre as outras. Descrições quânticas são computacionalmente muito custosas, por isto, os CF utilizados na mecânica molecular clássica não contam explicitamente com a determinação do comportamento da nuvem eletrônica.

Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, tal consideração é válida, pois o movimento do núcleo e dos elétrons ocorrem em escalas de tempo diferentes. Outros dois conceitos aplicados são o de transferibilidade e aditividade, respectivamente: funções de energia potencial desenvolvidas para um número restrito de moléculas podem ser aplicadas para outras moléculas formadas pelos mesmos grupamentos químicos, e que a energia do sistema pode ser descrita pela soma de diferentes funções de energia potencial. É interessante observar que o conceito de aditividade nasce na incapacidade de compreender a natureza como um todo, para interpretarmos algo que simplesmente acontece, precisamos de artifícios matemáticos e físicos, como a separação de contribuições energéticas (MONTICELLI; TIELEMAN, 2013).

A modelagem de campos de força, na maioria das vezes, é empírica. Não existe uma forma única de representar as implicações dos fenômenos quânticos pela mecânica clássica. Conjuntos distintos de funções podem reproduzir a mesma superfície de potencial.

Na maioria dos campos clássicos, o potencial é dividido entre contribuições intermoleculares e intramoleculares (Equação 2.1). A parte intermolecular é calculada como uma soma do potencial de van der Waals e eletrostática. Já a contribuição intramolecular conta com termos de ligação, ângulo e diedro (MCQUARRIE, 2000).

$$E_{\text{total}} = E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{eletrostática}} + E_{\text{ligação}} + E_{\text{ângulo}} + E_{\text{diedro}} \quad (2.1)$$

Na literatura é possível encontrar uma vasta gama de campos de força que contam com todas estas contribuições supracitadas. Os exemplos mais populares são: *Molecular Mechanics* (MM1–4) (ALLINGER, 1977; LII; ALLINGER, 1989; ALLINGER; CHEN; LII, 1996), Dreiding (MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990), *Universal Force Field* (UFF) (RAPPE *et al.*, 1992), *Assisted Model Building with Energy Refinement* (AMBER) (CORNELL *et al.*, 1995), *Optimized Potentials for Liquid Simulations* (OPLS) (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996), *Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics* (CHARMM) (MACKERELL *et al.*, 1998), e *GROningen MOlecular Simulation* (GROMOS) (OOSTENBRINK *et al.*, 2004).

Com exceção dos campos desenvolvidos por Allinger *et al.* (1977; 1989 e 1996), os demais utilizam o potencial de Lennard-Jones para descrever as interações de curto alcance,  $E_{\text{van der Waals}}$ . Este tipo de interação pode ser descrito por dois parâmetros:  $\epsilon_{ab}$  com dimensão de energia, e  $\sigma_{ab}$  com dimensão de comprimento, com significado físico de interação entre nuvens eletrônicas não polarizáveis.

Entre suas diferentes versões, o MM (ALLINGER, 1977; LII; ALLINGER, 1989; ALLINGER; CHEN; LII, 1996), que usa o modelo exp-6 proposto por Mason (1954), descreve bem a trajetória de evolução de um campo de forças. O mesmo acontece com o AMBER e OPLS, de forma que, por melhoramentos empíricos, suas versões contam com mais de um tipo de representação das forças interatômicas. Por exemplo, na primeira versão do OPLS, as ligações de hidrogênio necessitavam um potencial (10–12) para serem representadas, e com novas parametrizações, o AMBER possibilitou que todas as interações de curto alcance fossem calculadas por Lennard-Jones.

O potencial de adição por pares de Mie (1903) é descrito pela Equação (2.2):

$$\Phi_{ab}(r) = C\epsilon_{ab} \left[ \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^m - \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^n \right] \quad (2.2)$$

em que  $\Phi_{ab}$  é o potencial de interação entre as partículas  $a$  e  $b$ , em função da distância entre elas representada por  $r_{ab}$ ,  $C$  é uma constante calculada a partir dos expoentes  $m$  e  $n$  (Equação 2.3),  $\epsilon_{ab}$  é a profundidade do poço potencial e  $\sigma_{ab}$  é a distância entre  $a$  e  $b$  para a qual o potencial é nulo.

$$C = \frac{n}{n-m} \left( \frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \quad (2.3)$$

Desta forma, quando  $m = 12$  e  $n = 6$ , obtemos o caso particular de Lennard-Jones (LJ). O termo atrativo, descrito pela parcela acompanhada pelo expoente  $n$ , pode ser derivado a partir da média sobre diferentes orientações rotacionais de dipolos, descrito primeiramente por Keesom (LAFITTE *et al.*, 2013). Já o repulsivo  $m$ , é puramente empírico; este, pode ser relacionado com a interpenetrabilidade das nuvens eletrônicas.

Mesmo que fisicamente inconsistente, por vezes, é necessário e desejável modificar um campo de forças para estudar casos especiais. Neste trabalho houve interesse de

analisar interações entre fluidos confinados e paredes não adsortivas. Observa-se que todas as contribuições de curto alcance descritas contam com partes atrativas e repulsivas. Porém, o trabalho publicado por Weeks, Chandler e Andersen (1971) possibilita a separação das contribuições para o potencial LJ, como pode ser visto na Equação (2.4):

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{repulsivo}}(r) &= \begin{cases} \phi_{\text{LJ}}(r) + \epsilon_{ab}, & \text{se } r_{ab} < 2^{1/6}\sigma_{ab} \\ 0, & \text{se } r_{ab} \geq 2^{1/6}\sigma_{ab} \end{cases} \\ \Phi_{\text{atrativo}}(r) &= \begin{cases} -\epsilon_{ab}, & \text{se } r_{ab} < 2^{1/6}\sigma_{ab} \\ \phi_{\text{LJ}}(r), & \text{se } r_{ab} \geq 2^{1/6}\sigma_{ab} \end{cases}\end{aligned}\quad (2.4)$$

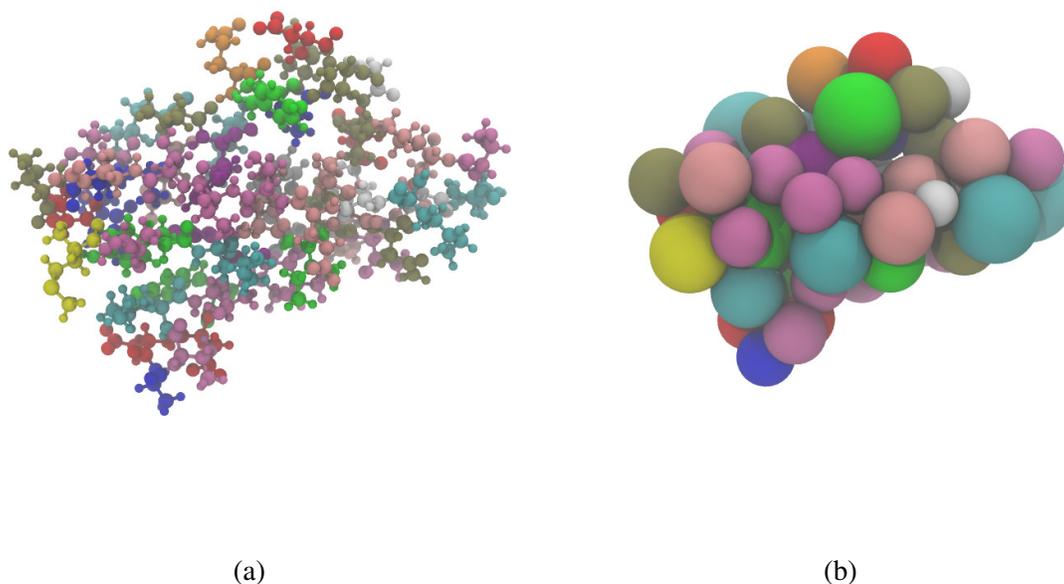
O presente trabalho foca, principalmente, no termo de interação de curto alcance, pois os sistemas estudados não possuem eletrólitos e não são polarizáveis, assim sendo, é possível desprezar interações eletrostáticas,  $E_{\text{eletrostática}}$ . Da mesma forma, parte dos sistemas não possuem contribuições intramoleculares a serem calculadas explicitamente,  $E_{\text{ligação}}$ ,  $E_{\text{ângulo}}$  e  $E_{\text{diedro}}$ . Para que seja possível ignorar este cálculo, descrevem-se as moléculas de  $\text{H}_2$  representadas por um único centro de massa. Esta técnica é denominada *coarse-grain*.

## 2.2 Coarse-Grain

Sem versão consagrada no vernáculo, *coarse-grain* (CG) pode ser interpretado como “granulado”. Este nome surge do processo de representar um sistema de forma simplificada, unindo seus átomos como representado na Figura 1.

A Dinâmica Molecular demanda uma capacidade computacional elevada, o que ocasiona restrições nas escalas de tempo plausíveis de simulação. Atualmente, com as limitações de *software*, *hardware* e utilizando modelos clássicos, a maior parte dos estudos se limita à escala temporal de nano a microssegundos. Contudo, existem fenômenos que não ocorrem tão rapidamente e em que a discretização a nível atômico é dispensável. Para este tipo de sistema, o CG pode aumentar a eficiência computacional de três a quatro ordens de magnitude (NOID, 2013).

Figura 1 – Representação da Proteína G (PDB ID: 3GB1) por modelos (a) atomístico (856 sítios) e (b) *coarse-grain* (56 sítios).



Fonte: elaborada pelo autor.

Maior refinamento na descrição física não implica diretamente em uma representação mais precisa das propriedades termodinâmicas. Aimoli, Maginn e Abreu (2014a) reportaram que, em suas simulações de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), os modelos rígidos de três sítios *Transferable Potentials for Phase Equilibria* (TraPPE) (MARTIN; SIEPMANN, 1998) e um sítio SAFT- $\gamma$  Mie (AVENDAÑO *et al.*, 2011) tiveram melhor desempenho e menor desvio médio absoluto quando comparados a modelos flexíveis de três sítios como o modelo de Cygan, Romanov e Myshakin (2012) e TraPPE-flex (PEREZ-BLANCO; MAGINN, 2010).

No mesmo trabalho, Aimoli, Maginn e Abreu (2014a) também discorreram sobre o tratamento atomístico e CG do metano. Segundo os autores, os modelos atomísticos propiciam melhores representações de estrutura molecular, mas modelos com átomos compac-

tados obtêm resultados bons, tanto de propriedades termodinâmicas, quanto de transporte a um custo computacional significativamente menor.

Se pensarmos qual é a implicação física gerada a partir da aproximação Born-Oppenheimer, pode-se concluir que o processo é análogo ao de *coarse-graining*, no qual a contribuição dos elétrons é suprimida dando lugar a um potencial efetivo que incorpora e descreve sua contribuição energética e entrópica.

Na escala mesoscópica, em que se transita entre o atômico-molecular e o macroscópico, a maioria dos métodos de CG tende a preservar a distinção entre grupamentos químicos diferentes. Para os hidrocarbonetos, por exemplo, a massa dos átomos de hidrogênio é somada ao centro de massa do carbono e sua contribuição eletrônica modifica o  $\sigma_{ab}$  e  $\epsilon_{ab}$ . Aplicando apenas este conceito, Martin e Siepmann (1998) reduziram a descrição de um hidrocarboneto simples como o n-pentano ( $C_5H_{12}$ ) de dezessete átomos para cinco partículas esféricas. Tal redução é razoável, porém não profundamente significativa, mas como as interações por pares requerem um mínimo de  $N(N - 1)/2$  cálculos da função potencial, o tempo computacional pode ser reduzido drasticamente. A contribuição entrópica média dos átomos omitidos pode estar implicitamente incluída na parametrização do CG, por essa razão, a necessidade de amostragem de configurações atômicas degeneradas é reduzida de forma significativa (LEVITT; WARSHEL, 1975). Normalmente, a média das interações de um sistema CG precisa ser calculada em menor frequência, o que permite maiores passos de tempo.

A possibilidade de integrar menos frequentemente diminui a contribuição da flutuação de valores por erro nas operações de ponto flutuante que, para uma superfície de potencial gerada a partir de descrições atomísticas, tem influência relevante. Isto possibilita que descrições CG acessem o espaço de fases mais rapidamente, o que reduz significativamente o tempo de simulação e o volume de dados armazenados (NOID, 2013). Uma vez que a parametrização do campo de força utilizando CG é feita a partir de dados experimentais ou simulações atomísticas validadas posteriormente, pode-se pensar em como calcular as forças inter e intramoleculares.

## 2.3 Princípios e Condições Iniciais

A Dinâmica Molecular Clássica (DM) pressupõe a validade das equações de movimento de Newton para o nível molecular. Esta técnica permite calcular trajetórias de um conjunto de  $N$  partículas. Para que as equações de Newton possam ser aplicadas, é necessária uma expressão para calcular a força exercida em cada partícula no sistema. Por este motivo, os campos de força e os modelos CG foram discutidos previamente. Outro pré-requisito para a integração do movimento são métodos de integração e condições iniciais de posição e velocidade. Uma vez que tudo isto esteja definido, pode-se então descrever a trajetória das  $N$  partículas utilizando a equação clássica do movimento (Equação 2.5) (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.5)$$

em que  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  é a energia potencial entre as partículas. A Equação 2.5 implica em um sistema de  $3N$  equações diferenciais não lineares de segunda ordem sem solução analítica. Desta forma, a solução aplicada na DM é de integrá-las numericamente.

Para a solução das equações diferenciais, condições iniciais de posição e velocidade são necessárias. Quando se trata de sistemas fluidos, existem duas metodologias para a designação de coordenadas dos centros de massa: atribuir posições aleatórias com distância mínima pré-estabelecida, ou criar uma estrutura semelhante a um cristal e deixá-la fundir durante a simulação (GONZÁLEZ, 2011).

As velocidades iniciais são atribuídas aleatoriamente, conforme a distribuição de Maxwell-Boltzmann, a uma dada temperatura, calculada a partir do teorema da equipartição de energia que correlaciona a energia cinética total do sistema a temperatura macroscópica como na Equação 2.6. Além disso, os momentos linear e angular totais do sistema devem ser nulos.

$$E_c = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.6)$$

em que  $E_c$  representa a energia cinética do sistema, também descrita pelos dois outros ter-

mos da equação. A constante de Boltzmann  $k_B$ ,  $T$  a temperatura absoluta,  $v_i$  a velocidade na direção  $i$  e  $m$  a massa.

Tendo velocidades iniciais e forças atuando sobre si, as partículas se movem. Contudo, esta descrição simplificada ainda não é suficiente para que se possam representar os fenômenos físicos. Como foi descrito na seção dos campos de força, os potenciais são contínuos. Entretanto, seria impossível simular contribuições energéticas de distâncias infinitas, e o número de partículas seria incontável. Contudo, em 1912, Born e Von Karman publicaram o desenvolvimento das condições periódicas de contorno o que viria a possibilitar simulações computacionais (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

## 2.4 Condições de Contorno

Condições periódicas de contorno (CPC) e o truncamento do potencial são ferramentas essenciais para a descrição de pequenos sistemas. Sem a CPC, seria ímprobo simular o seio de um fluido, pois envolvê-lo no vácuo ou confiná-lo não descrevem as condições reais observáveis. No vácuo, o fluido se dispersaria livremente, e confinado sofreria influência do potencial da parede.

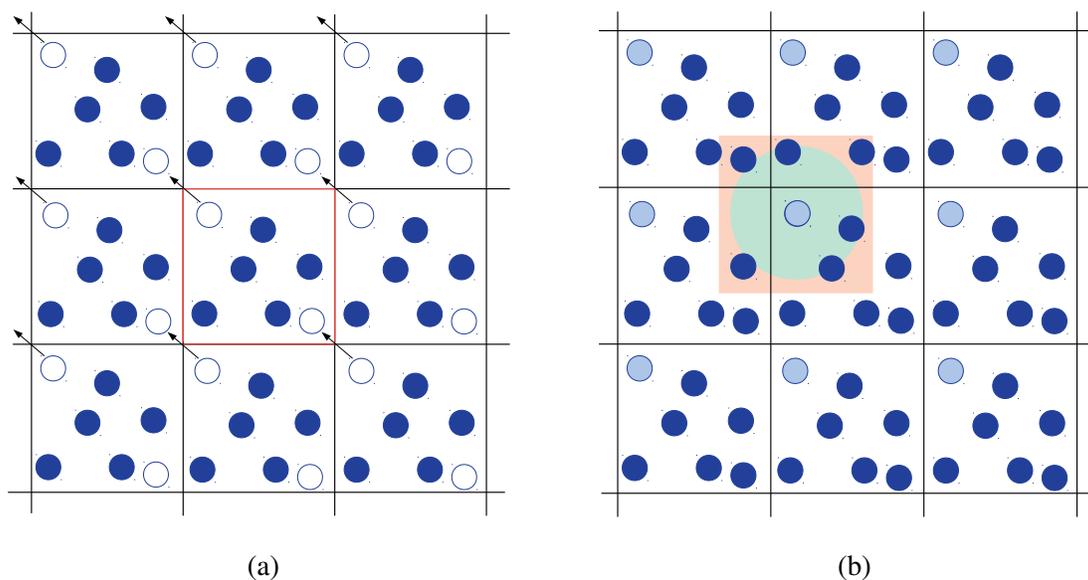
Neste segundo caso, a influência da parede no potencial sobreporia as flutuações decorrentes das interações fluido-fluido. Para simulações pequenas, na ordem de  $10^3$  moléculas, quase metade estaria em contato direto com a parede. Segundo Hug (2013), a camada mais próxima à parede é constituída por um valor proporcional a  $N^{-1/3}$  moléculas. O que só se torna desprezível quando a ordem de grandeza for maior do que  $10^6$ , valor em que cerca de 6% ainda se encontra sob forte influência das bordas.

### 2.4.1 Condições Periódicas de Contorno

A técnica mais comum de aplicar CPC é fazer com que um volume cúbico seja replicado pelo espaço em todas as direções infinitamente. Conforme as partículas se movem e saem da caixa original, suas imagens também descrevem o mesmo movimento, e como consequência, a imagem de uma dada partícula entrará na caixa primária pela face oposta

a que saiu, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Representação das condições periódicas de contorno cúbica em duas dimensões e da convenção da imagem mínima em (a) e Demarcação do raio de corte em (b).



Fonte: elaborada pelo autor.

Isto implica que  $N$  se mantém constante durante a simulação. O uso da CPC impõe uma estrutura periódica artificial, por isso, é imprescindível avaliar que tipo de fenômeno está sendo estudado. Redes cristalinas, por exemplo, não sofrem modificações estruturais, uma vez que seus padrões de repetição são em escalas menores do que as CPC clássicas (FRENKEL; SMIT, 2001).

A condição periódica de contorno é utilizada juntamente com a convenção da imagem mínima. Esta define que apenas interações com as imagens mais próximas são consideradas para o cálculo do potencial. Uma consequência dessa abordagem é que para que a interação de uma partícula consigo mesma não seja relevante, a metade da caixa de lado  $L$ , ou seja,  $L/2$ , precisa ser grande o suficiente para que este potencial possa ser desprezado.

Se o potencial decair rapidamente com a distância, como ocorre para as interações de curto alcance, faz-se então um truncamento deste em troca de melhor a capacidade

computacional (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

## 2.4.2 Truncamento do Potencial

O cálculo do potencial é de extrema importância para a DM, e pequenos desvios nas trajetórias podem implicar em propriedades erradas. Considerando o princípio de adição por pares, são efetuadas,  $N - 1$  somas para compor as forças, contudo como se aplica também as CPC, a interação com as imagens eleva esse número a infinito. Mas, a maior parte da contribuição no potencial de curto alcance é proveniente dos vizinhos mais próximos. Por isto, a convenção da imagem mínima, primeiramente aplicada por Metropolis *et al.* (1953), ajuda na resolução do cálculo.

Considerar apenas as imagens das partículas que se encontram dentro da caixa centrada na partícula de referência (Figura 2) seria uma boa solução para resolver a integração do potencial.

Como já mencionado, as interações de curto alcance decaem rapidamente com a distância relativa entre as partículas. Para o potencial de Lennard-Jones a uma distância de  $2,5\sigma$ , apenas 1,6% da profundidade do poço é atingida, ao passo que, para  $4\sigma$  apenas 0,024% é atingida, o que implica que ambos apresentam atração fraca. A convenção da imagem mínima pode ser visualizada na Figura 2 como o quadrado pintado em laranja, e o raio de corte do truncamento no círculo em verde. Desta forma, a Equação 2.7 descreve matematicamente como é representado um potencial genérico truncado.

$$U_{\text{truncado}}(r) = \begin{cases} U^g(r), & \text{se } r \leq R_c \\ 0, & \text{se } r > R_c \end{cases} \quad (2.7)$$

em que  $U_{\text{truncado}}$  é o potencial truncado,  $U^g(r)$  é um potencial qualquer,  $r$  é a distância entre os centros de massa e  $R_c$  é o raio de corte.

## 2.5 Algoritmos de Integração

Feitas todas as considerações descritas nas sessões anteriores, resta escolher algoritmos para resolver a Equação 2.5. Porém não são todos os métodos que têm todas

características desejáveis. Um bom algoritmo para DM deve ser rápido, demandar pouca memória, permitir longos passos de integração, ser fidedigno à trajetória clássica, satisfazer a conservação de energia e momento e ser reversível no tempo (ALLEN; TILDESLEY, 2017; FRENKEL; SMIT, 2001).

Atualmente, os algoritmos mais utilizados pelos simuladores são: o Verlet de Velocidade (SWOPE *et al.*, 1982) e o *Leap-Frog* (HOCKNEY; GOEL; EASTWOOD, 1974). Ambos atendem todos aos critérios supracitados e são modificações do algoritmo de Verlet (VERLET, 1967). Neste trabalho, o algoritmo escolhido foi o Verlet de Velocidade explicitado nas Equações (2.8):

$$v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2} \delta t a(t) \quad (2.8a)$$

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \quad (2.8b)$$

$$v(t + \delta t) = v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) + \frac{1}{2} \delta t a(t + \delta t) \quad (2.8c)$$

Este algoritmo é constituído por três passos: primeiro, um avanço das velocidades em meio passo de tempo, utilizando as acelerações do tempo  $t$  (Equação 2.8a), atualização das posições em  $t + \delta t$  com as velocidades em  $t + \frac{1}{2} \delta t$  (Equação 2.8b) e, por fim, atualização das velocidades com a aceleração calculada em  $t + \delta t$  utilizando o potencial de interação entre as partículas (Equação 2.8c).

## 2.6 Mecânica Estatística

Até o momento foram apresentados desenvolvimentos técnicos para que, fazendo as considerações necessárias, seja possível calcular as trajetórias, velocidades e energia potencial do conjunto de partículas em nível microscópico. Para extrair informações macroscópicas são utilizados princípios da mecânica estatística.

Um dos conceitos mais importantes para realizar a transição entre o microscópico e o macroscópico é o de *ensemble*. Traduzindo literalmente, esses “conjuntos” são definidos como configurações diferentes de estado, que podem ser vistos como bases para um espaço multidimensional chamado de espaço de fases.

Macedo e Luiz (1975) definem o tipo de tratamento usado aos dados microscópicos como média estatística. Cada configuração mecânica microscópica (definida como um conjunto de coordenadas e momentos) configura um ponto no espaço de fase. À medida em que o tempo passa, o ponto de fase se desloca gerando uma trajetória de fase e isto acontece sem que sejam observadas modificações macroscópicas. Desta forma, um estado macroscópico corresponde a uma seqüência de pontos de fase pertencentes a uma trajetória.

Esta trajetória não se distribui uniformemente no espaço de fases, mas transita mais frequentemente nas proximidades dos pontos de configuração mais favoráveis ao sistema. Existe um perfil de densidade de probabilidade ao qual podemos associar uma função, o que permite calcular a média de qualquer grandeza física associada às coordenadas cartesianas e ao momento das partículas (TOLMAN, 1979; MACEDO; LUIZ, 1975).

A aquisição de dados em um experimento macroscópico tem duração de várias ordens de grandeza maior que o passo de tempo utilizado nas simulações computacionais. Em posse do conceito de trajetória do espaço de fase, compara-se a média das propriedades obtidas em uma trajetória a um ponto experimental, a partir da Equação 2.9:

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_t = \frac{1}{t_{\text{obs}}} \sum_{t=1}^{t_{\text{obs}}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) \quad (2.9)$$

em que  $\mathcal{A}$  é uma propriedade do sistema,  $t$  é o tempo e  $\Gamma(t)$  descreve uma trajetória no espaço de fases.

Entre os vários conjuntos disponíveis, neste trabalho foram realizadas simulações no conjunto microcanônico (NVE) com número de partículas  $N$ , volume  $V$  e energia  $E$  fixos e isobárico-isotérmico (NPT), em que a pressão,  $P$ , e a temperatura,  $T$ , são mantidas constantes.

### 2.6.1 Propriedades Termodinâmicas

Na realização de simulações de dinâmica molecular são conhecidas as posições e velocidades de todas as partículas, assim como as forças atuantes em cada uma delas, sejam elas átomos ou moléculas. Como temperatura e pressão só dependem das velocidades

e do virial, seus valores podem ser obtidos a partir das Equações 2.6 e 2.10. A contribuição das forças pode ser interpretada como uma perturbação no sistema ideal causada pelas interações caracterizada como o virial.

$$P = \frac{1}{V} \left[ Nk_B T - \frac{1}{3k_B T} \sum_i^N \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} F_{ij} \right] \quad (2.10)$$

em que,  $P$  é a pressão instantânea,  $V$  volume instantâneo,  $T$  temperatura instantânea,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e, o duplo somatório, a contribuição virial.

As propriedades termodinâmicas definidas em respeito a derivadas da temperatura ou pressão podem ser calculadas utilizando flutuações das anteriores, e suas correlações e deduções podem ser encontradas na literatura (AVENDAÑO *et al.*, 2011; ALLEN; TILDESLEY, 2017; LAFITTE *et al.*, 2013; LAGACHE *et al.*, 2001; COLINA *et al.*, 2003; AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014a).

Para o conjunto NPT:

$$\alpha = \frac{\langle V H^{\text{conf}} \rangle - \langle V \rangle \langle H^{\text{conf}} \rangle}{\langle V \rangle k_B T^2} \quad (2.11)$$

em que o coeficiente de expansão térmico  $\alpha$ , é função de  $V$ , da entalpia de configuração  $H^{\text{conf}}$  (que exclui contribuições cinéticas e intramoleculares), de  $k_b$  e de  $T$ . Os termos entre  $\langle \rangle$  são médias do conjunto. Já a compressibilidade isotérmica,  $k_T$ , é função das flutuações do volume, como na Equação 2.12:

$$k_T = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle k_B T^2} \quad (2.12)$$

Outra propriedade derivada é o calor específico a pressão constante. Sua parcela residual  $c_p^{\text{res}}$  no conjunto NPT é descrita pela Equação 2.13:

$$c_p^{\text{res}} = \frac{\langle U^{\text{conf}} H^{\text{conf}} \rangle - \langle U^{\text{conf}} \rangle \langle H^{\text{conf}} \rangle}{k_b T^2} + p \frac{\langle V H^{\text{conf}} \rangle - \langle V \rangle \langle H^{\text{conf}} \rangle}{k_B T^2} - N k_B \quad (2.13)$$

em que  $U^{\text{conf}}$  é a energia interna de configuração (que exclui contribuições cinéticas e intramoleculares).

Outras propriedades também podem ser calculadas a partir das flutuações realizadas pelo conjunto durante as simulações. Utilizando relações termodinâmicas e conhecendo a densidade  $\rho$ , é possível deduzir as Equações 2.14, 2.15 e 2.16 que descrevem, respectivamente: o calor específico a volume constante,  $c_v$ , o coeficiente de Joule-Thomson,  $\mu_{JT}$ , e a velocidade do som,  $v_{\text{som}}$ .

$$c_v = c_p - \frac{T \langle V \rangle \alpha^2}{k_T} \quad (2.14)$$

$$\mu_{JT} = \frac{\langle V \rangle (T \alpha - 1)}{c_p} \quad (2.15)$$

$$v_{\text{som}} = \sqrt{\frac{c_p}{c_v k_T \rho}} \quad (2.16)$$

## 2.6.2 Tensor Pressão

Tanto na escala macroscópica quanto na microscópica, as forças que compõem a pressão podem ter valores diferentes a depender da direção. Esta quebra da homogeneidade das direções se chama anisotropia. Em sistemas anisotrópicos as direções são degeneradas e existe diferença nas propriedades em relação ao eixo ou plano amostrado.

Publicações evidenciam que pressões tangenciais e normais a superfícies em escala molecular podem ser diferentes em até seis ordens de grandeza, podendo chegar aos milhões de bar (HEINZ, 2007; LONG *et al.*, 2011). Nesta escala, em que as distâncias são similares as das forças intramoleculares, as grandezas por vezes não possuem apenas uma definição (SCHOFIELD; HENDERSON; ROWLINSON, 1982). Este é o caso da pressão.

As duas definições mais utilizadas foram feitas por Irving e Kirkwood (1950) e Harashima (1958). Considerando equilíbrio mecânico ( $\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$ ) em que  $\mathbf{P}$  é um tensor de segunda ordem com componentes  $P_{\alpha\beta}$ , os dois elementos paralelos ao plano normal são iguais a pressão tangencial  $P_{xy} = P_{xz} = P_T$ . Já a pressão normal é correspondente ao plano

normal  $P_N = P_{xx}$ . O equilíbrio mecânico permite simplificações na formulação e no cálculo do tensor pressão. Na sua forma generalizada, a pressão pelo método de Irving-Kirkwood  $P_{IK}$  (Equação 2.17) é descrita como:

$$\begin{aligned} P_{IK} &= P_{E_c} + P_{\text{conf}} \\ &= \rho(\mathbf{r})k_B T - \frac{1}{2} \left\langle \sum_N^{i \neq j} \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{dU(\mathbf{r}_{ij})}{d\mathbf{r}_{ij}} \int_0^1 \delta\lambda \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r} + \lambda \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.17)$$

em que,  $P_{E_c}$ , é a contribuição cinética da pressão,  $P_{\text{conf}}$  é a contribuição configuracional que pode ser extraída a partir do virial,  $\rho(r)$  é a densidade local,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $\mathbf{r}_{ij}$  é a distância entre partículas de posição  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$  e  $U(\mathbf{r}_{ij})$  contabiliza a contribuição do potencial intermolecular.

As simplificações necessárias para chegar nesta fórmula podem ser verificadas na literatura (TODD; EVANS; DAIVIS, 1995; SRIVASTAVA; SANTISO; GUBBINS, 2017). Também no trabalho de Todd e colaboradores, outros métodos são discutidos, como o Método dos Planos (MP) que, mais recentemente, foi revisitado por Heyes *et al.* (2011). Segundo Hoang e Galliero (2012), a abordagem de Irving-Kirkwood é equivalente ao MP quando se calculam os valores médios da pressão usando discretização por volumes.

### 2.6.3 Propriedades de Transporte

Pelo teorema de Flutuação-Dissipação tem-se que propriedades de transporte podem ser determinadas a partir das flutuações no equilíbrio. Para avaliar estas flutuações, faz-se necessário o conhecimento do comportamento do estado de equilíbrio no tempo. Como definida de maneira estatística, o coeficiente de correlação entre duas quantidades  $c_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  é expressa na Equação 2.18 (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

$$c_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = \frac{\langle \delta\mathcal{A}\delta\mathcal{B} \rangle}{\sigma(\mathcal{A})\sigma(\mathcal{B})} \quad (2.18)$$

em que,  $\delta\mathcal{A} = \mathcal{A} - \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{conj}}$  e o desvio  $\sigma(\mathcal{A})$  pode ser definido a partir da variância  $\sigma^2(\mathcal{A}) = \langle \mathcal{A}^2 \rangle_{\text{conj}} - \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{conj}}^2$ ; a mesma formulação se aplica para  $\mathcal{B}$ . Para um sistema em equilíbrio

com evolução do tempo, o resultado é denominado de função de correlação temporal. Para funções idênticas  $c_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t)$  é chamado de função de autocorrelação.

Propriedades de transporte como viscosidade, difusividade e condutividade térmica são calculadas a partir de funções de correlação temporal. Duas das abordagens mais populares são a de Green-Kubo (Equação 2.19) e Einstein (GREEN, 1954; KUBO, 1957; KUBO, 1966). A viscosidade ( $\eta$ ) no conjunto canônico é determinada pela integral no tempo da função de autocorrelação entre os componentes do tensor (MCQUARRIE, 2000; HANSEN; MCDONALD, 2013).

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

em que  $V$  e  $T$  são, respectivamente, o volume e temperatura do sistema,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $P_{\alpha\beta}$  é o componente do tensor da pressão com índices  $\alpha$  e  $\beta$  como coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Isso faz com que o fator entre  $\langle \rangle$  seja a função de autocorrelação dos componentes do tensor pressão.

Analogamente, a difusividade também pode ser calculada pela fórmula de Green-Kubo, porém esta utiliza a autocorrelação da velocidade nas três dimensões (Equação 2.20).

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle v_\alpha(t) \cdot v_\alpha(0) \rangle dt \quad (2.20)$$

em que  $v_\alpha$  é a velocidade na direção  $\alpha$ . Esta integral apresenta característica assintótica e o tensor pressão não possui correlação significativa para intervalos de tempo longos. Mesmo que a integral esteja definida no infinito, a perda de correlação garante que estimativas suficientemente boas possam ser obtidas truncando a integral em um tempo finito. Para um sistema isotrópico, a função de autocorrelação pode ser a média tomando várias origens no tempo (AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014b). A difusividade também pode ser calculada a partir da relação desenvolvida por Einstein (Equação 2.21).

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2.21)$$

em que  $\mathbf{r}_i$  é o vetor de coordenada do átomo  $i$  e o termo entre  $\langle \rangle$  é o deslocamento quadrático médio. Contudo, a difusividade a partir de simulações frequentemente sofrem problemas hidrodinâmicos provenientes das interações com as próprias imagens (HIJES *et al.*, 2018). Devido às condições periódicas de contorno, o valor de  $D$  é influenciado pelo tamanho de caixa finito. Yeh e Hummer (2004) desenvolveram uma correção para a difusividade em função da viscosidade e do tamanho da caixa de simulação. Posteriormente, Tazi *et al.* (2012) testaram a expressão (Equação 2.22) para água com diferentes campos de força e encontraram boa correlação com os dados experimentais.

$$D_{\text{real}} = D_{\text{CPC}} + 2,837 \frac{k_B T}{6\pi\eta L_{\text{caixa}}} \quad (2.22)$$

em que  $D_{\text{CPC}}$  é a difusividade calculada por simulações que utilizam das condições periódicas de contorno,  $\eta$  é a viscosidade que também pode ser obtida a partir de dados da simulação utilizando a Equação 2.19 e  $L_{\text{caixa}}$  é o tamanho do lado da caixa ao qual a CPC foi aplicada.

## 3 Proposição de um Campo de Forças SAFT- $\gamma$ Mie para o H<sub>2</sub>

### 3.1 Introdução

Entender o comportamento das propriedades termodinâmicas e de transporte do hidrogênio (H<sub>2</sub>) é importante, tendo em vista que além de muitas aplicações industriais, ele é a principal promessa de energia renovável. A manipulação, produção, armazenamento e estocagem, em condições extremas de pressão e temperatura, exigem bom conhecimento do fluido puro e de possíveis misturas. Para atingir níveis de densidade energética comparáveis a combustíveis fósseis, as pressões de armazenamento podem chegar a 70 MPa (BOSSSEL; ELIASSON; TAYLOR, 2003; SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2010).

As possíveis aplicações criam demanda de modelos termodinâmicos precisos e que tenham validade em faixas abrangentes de temperatura e pressão. A abordagem mais comum é utilizar equações de estado (EdE) para a obtenção de tais propriedades. Equações simples como as cúbicas e até mais complexas como a *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT) conseguem representar bem certos compostos, mas seu intervalo de validade é restrito às condições termodinâmicas para as quais seus parâmetros foram ajustados (LAFITTE *et al.*, 2013).

Uma alternativa interessante às EdE é o uso das simulações moleculares. A partir delas é possível obter não só propriedades termodinâmicas como também as de transporte. No entanto, seu resultado é tão preciso quanto o campo de forças utilizado. Uma vez bem parametrizado, seja por ajuste com dados experimentais ou cálculos quânticos, esta técnica permite extrapolação mantendo boa confiabilidade.

Estudos publicados com o metano (CH<sub>4</sub>) mostraram que o *Transferable Potentials for Phase Equilibria* (TraPPE) é um campo de forças adequado para o cálculo de propriedades termodinâmicas do metano e dióxido de carbono (AIMOLI; MAGINN; ABREU,

2014a; AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014b). Mas apesar da importância da molécula e da disponibilidade de modelos, este estudo não foi feito para o H<sub>2</sub>.

Entre os campos de força mais utilizados para simulações com H<sub>2</sub>, estão o modelo de sítio único com potencial de Lennard-Jones (LJ-1S) (BUCH, 1994), um rígido de dois sítios com potencial de LJ (LJ-2S) (YANG; ZHONG, 2005) e o de Darkrim e Levesque (1998), também rígido com potencial de LJ, com três sítios sendo dois deles com massa e carga elétrica e um apenas com carga (LJ-2S- $q_{\pm}$ ). Em trabalho recente, Nikolaidis *et al.* (2018) publicaram uma parametrização feita com SAFT de alcance variável com potencial de Mie (SAFT-VR Mie) para o H<sub>2</sub>, considerando-o como um único segmento esférico.

Nesta seção, será proposto um campo de forças SAFT- $\gamma$  Mie para o H<sub>2</sub> baseado na parametrização feita por Nikolaidis *et al.* (2018).

## 3.2 Metodologia

Na primeira parte deste trabalho foram estudados campos de força diferentes de H<sub>2</sub> com pressões variando de 10 MPa e 100 MPa, e temperaturas entre 100,15 K e 400,15 K. Foram calculadas propriedades termodinâmicas por simulações de DM e os resultados foram comparados com dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (LINSTROM; MALLARD, 2018). Propriedades calculadas a partir da Equação de Estado (EdE) *Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range* SAFT-VR Mie também são demonstradas a fim de comparar os resultados obtidos.

### 3.2.1 Campos de Força

Como descrito previamente na seção de campos de força, os potenciais de curto alcance mais utilizados são o de Lennard-Jones e de Mie (Equação 2.2) (JONES; CHAPMAN, 1924; MIE, 1903).

Para as parametrizações com cargas elétricas, os efeitos coulômbicos de longo alcance são contabilizados, definindo sítios com cargas parciais, no modelo do potencial

coulômbico visto na Equação 3.1:

$$U_{\text{coulômbico}} = \frac{q_a q_b}{4\epsilon_0 r_{ab}} \quad (3.1)$$

em que  $q_a$  e  $q_b$  são, respectivamente, as cargas parciais das partículas  $a$  e  $b$ ,  $r_{ab}$  é a distância entre as cargas das partículas e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. Não foram contabilizadas energias de ângulo e diedro, uma vez que o hidrogênio (H<sub>2</sub>) é constituído por apenas dois sítios.

Neste trabalho, foram investigadas quatro parametrizações para o H<sub>2</sub>. Duas de- las de sítio único, uma utilizando o potencial de Mie (NIKOLAIDIS *et al.*, 2018) e outra utilizando o de Lennard-Jones (LJ) (BUCH, 1994), uma de dois sítios com LJ (YANG; ZHONG, 2005), e uma rígida com três sítios, dois deles posicionados nas extremidades da molécula contendo massa e carga parcial positiva e um posicionado equidistante dos demais, sem massa e com carga parcial negativa, e interação de LJ (DARKRIM; LEVES- QUE, 1998). Os parâmetros dos modelos podem ser encontrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de campo de força para os modelos de H<sub>2</sub> utilizados no estudo.

	SAFT- $\gamma$ Mie	LJ-1S	LJ-2S	LJ-2S- $q_{\pm}$
$(\epsilon_{ab}/k_b)/\text{K}$	18,355	34,2	10,00	36,7
$\sigma_{ab}/\text{\AA}$	3,1586	2,96	2,72	2,958
$q/e$	-	-	-	+0,468 e -0,936
$r_0/\text{\AA}$	-	-	0,74	0,741
$m$	7,813	12	12	12
$n$	6	6	6	6

### 3.2.2 Simulações para Cálculo de Propriedades do Equilíbrio

Todas as simulações de dinâmica molecular do H<sub>2</sub> em equilíbrio foram realiza- das no conjunto NPT, utilizando o *software* livre *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) (PLIMPTON, 1995). As equações de movimento foram integradas usando o algoritmo de Verlet de Velocidade (Equação 2.8) (SWOPE *et al.*,

1982). Para controle da temperatura e pressão, foram utilizados o termostato de Nosé-Hoover (NOSÉ, 1984; HOOVER, 1985) e barostato, ambos implementados como descrito por Shinoda, Shiga e Mikami (2004). Fez-se uma minimização de energia ajustando as coordenadas dos átomos pelo algoritmo do gradiente conjugado não-linear de Polak-Ribiere presente no pacote do LAMMPS (Apêndice A).

As simulações foram realizadas com 512 moléculas de H<sub>2</sub>, em configuração cúbica simples. O tempo de simulação para todos os campos de força foi de 15 ns, divididos em 5 ns de equilíbrio e 10 ns de produção, com passo de tempo constante de 1 fs. Durante a produção, os resultados termodinâmicos foram extraídos a cada 1 ps. As incertezas foram calculadas a partir do desvio padrão entre as médias obtidas dividindo o tempo de produção em cinco intervalos iguais de 2 ns.

Condições periódicas de contorno foram aplicadas em todas as direções. Também foram aplicados o truncamento do potencial e correções de longo alcance na energia e no virial (MCQUARRIE, 2000). Para todos os CF, o truncamento foi realizado em  $4\sigma$ . É importante dizer que este não foi necessariamente o valor adotado pelos autores em suas parametrizações, mas que foi fixado para facilitar a comparação. Nota-se também, que o raio de corte foi igual ou maior do que o adotado por qualquer campo de forças reproduzido neste trabalho.

Pressões variaram de 10 MPa a 100 MPa e temperaturas de 100,15 K a 400,15 K. O Desvio Relativo Absoluto Médio (DRAM) presente na Equação 3.2 foi empregado para a comparação entre os CF.

$$\text{DRAM} = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} \left| \frac{\tau_i^{\text{NIST}} - \tau_i^{\text{sim}}}{\tau_i^{\text{NIST}}} \right| 100\% \quad (3.2)$$

em que  $N_a$  é o número total de amostras, e  $\tau_i^{\text{NIST}}$  é o valor da propriedade obtido no NIST e  $\tau_i^{\text{sim}}$  é o valor da propriedade obtido na simulação. O somatório abrange todas temperaturas em cada curva isobárica.

Uma vez definido o melhor campo de forças, a partir da análise do DRAM, foram então feitas simulações necessárias para o cálculo do coeficiente de difusão do H<sub>2</sub>.

### 3.2.3 Simulações para Cálculo do Coeficiente de Difusão

As simulações de dinâmica molecular do  $H_2$  em equilíbrio para cálculo do coeficiente de difusão foram realizadas no LAMMPS, usando o campo de forças SAFT- $\gamma$  Mie e as mesmas especificações de termostato, barostato e algoritmos descritas previamente.

As simulações foram realizadas com 512 moléculas inicialmente em configuração cúbica simples, com equilibração no conjunto NPT por 5 ns. A produção foi feita em cinco intervalos de 2 ns, com passo de tempo constante de 1 fs. Durante a produção, os resultados do tensor pressão e posições foram extraídos a cada 200 fs (Apêndice B).

Condições periódicas de contorno foram aplicadas em todas as direções. Também foram aplicados o truncamento do potencial e correções de longo alcance na energia e no virial da pressão (MCQUARRIE, 2000). O truncamento foi realizado em  $4\sigma$ , maior do que o adotado pelos autores referenciados neste trabalho, similar à metodologia adotada por Aimoli, Maginn e Abreu (2014b).

O coeficiente de autodifusão foi calculado a partir da equação de Einstein (Equação 2.21) e corrigido segundo Yeh e Hummer (2004) (Equação 2.22). Os valores de difusividade foram comparados a dados da literatura (CHEN; POSTOL; SKÖLD, 1977; CHEN *et al.*, 2001; SUÁREZ-IGLESIAS *et al.*, 2015).

## 3.3 Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes à comparação dos campos de força, propriedades termodinâmicas e do coeficiente de autodifusão do  $H_2$ . A análise do coeficiente de autodifusão foi feita apenas com o campo de forças que apresentou melhores resultados no primeiro estudo das propriedades termodinâmicas.

### 3.3.1 Campos de Força e Propriedades Termodinâmicas

Foram realizadas simulações de dinâmica molecular de  $H_2$  puro no conjunto NPT, em pressões de 10 MPa a 100 MPa e temperaturas de 100K a 400 K. Todos os resultados

foram comparados com dados do NIST e, posteriormente, à equação de estado SAFT-VR Mie.

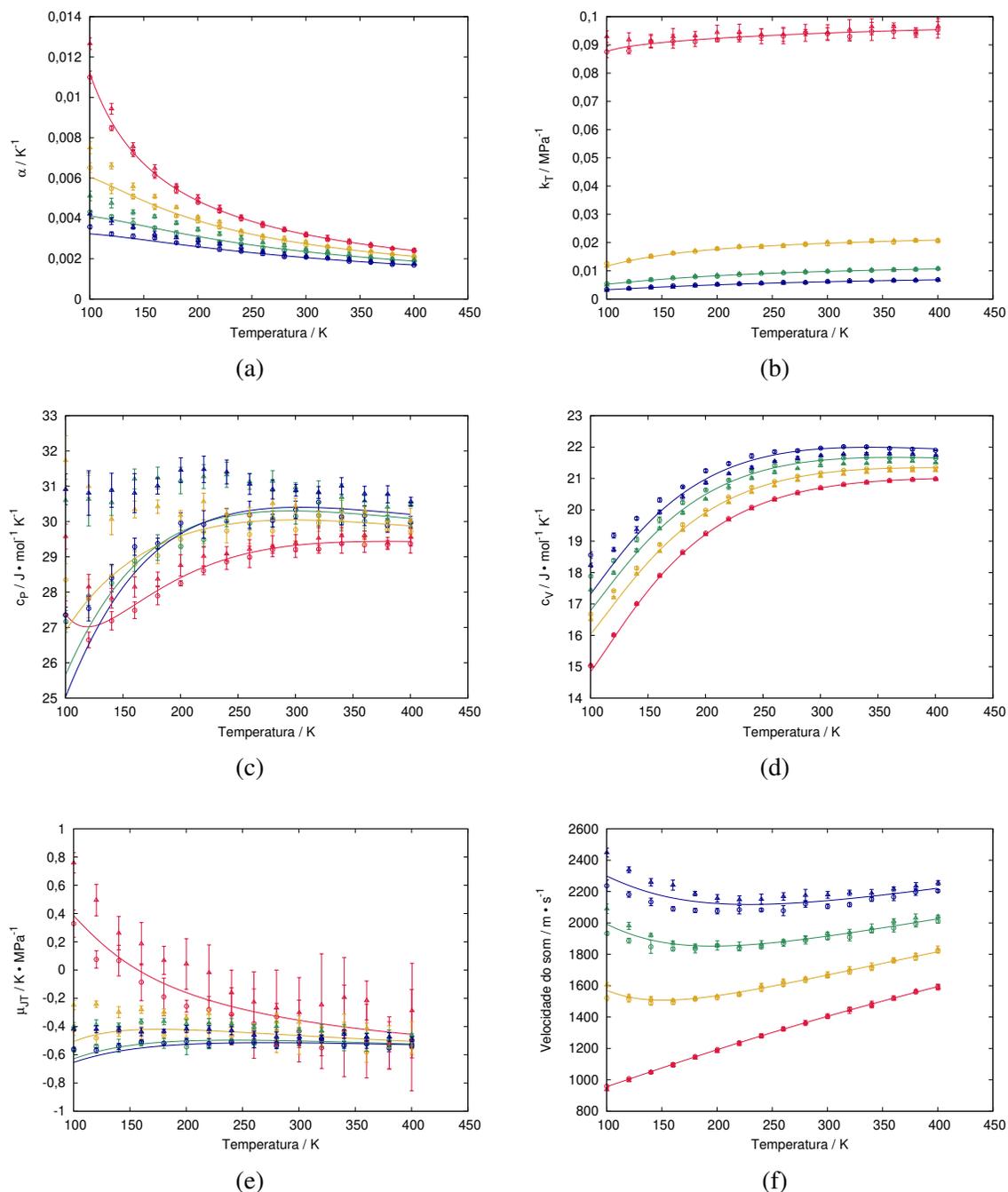
O intervalo mencionado corresponde a condições supercríticas, nas quais foram calculadas, densidade e propriedades termodinâmicas derivadas (Equações 2.11- 2.16). Elas foram: coeficiente de expansão térmica, compressibilidade isotérmica, calores específicos isocórico e isobárico, coeficiente de Joule-Thomson e velocidade do som.

Os resultados de dinâmica molecular, utilizando os campos de força de Buch (1994) e da SAFT- $\gamma$  Mie estão presentes na Figura 3. Os CF parametrizados por Yang e Zhong (2005) e Darkrim e Levesque (1998) foram omitidos dos gráficos por questões de clareza, pois seus desvios relativos foram relativamente grandes.

Observa-se na Figura 3 a e b que ambos os campos de força apresentam boa correlação com os resultados do NIST. Os dois CF acompanham bem as tendências das curvas para todo intervalo de temperatura. Fica evidente nas curvas de 10 MPa e 40 MPa, em todas as temperaturas, exceto 100 K, que o potencial de Buch sobrestima os valores das propriedades, enquanto o modelo da SAFT- $\gamma$  Mie as subestima. O mesmo não ocorre para maiores pressões, pois como a parte repulsiva na parametrização da SAFT-VR Mie é menor do que em LJ, torna a molécula menos rígida o que modifica suas flutuações de volume, propriedade da qual a compressibilidade isotérmica e coeficiente de expansão térmica são derivadas.

A contribuição residual do calor específico a pressão constante, presente na Figura 3 c, foi obtida a partir das flutuações das simulações no conjunto NPT. Já a parcela ideal foi adicionada a partir de contribuições vibracionais obtidas por experimentos e simulações *ab-initio* presentes na literatura (WOOLLEY; SCOTT; BRICKWEDDE, 1948; LEACHMAN *et al.*, 2009). Para esta propriedade, SAFT- $\gamma$  Mie mostrou-se significativamente melhor em todas as faixas de pressão e temperaturas estudadas. Já o CF LJ-1S sobrestimou consistentemente esta propriedade. A predição do  $c_p$  melhorou com o aumento da temperatura para ambos, porém mais significativamente para o potencial de Mie. Isto ocorre porque para temperaturas maiores, a contribuição ideal torna-se maior e o gás aproxima-se do comportamento de gás ideal.

Figura 3 – Propriedades termodinâmicas isobáricas do  $H_2$  para pressões de  $P = 10$  MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul): (a) coeficiente de expansão térmica, (b) compressibilidade isotérmica, (c) calor específico isobárico, (d) calor específico isocórico, (e) coeficiente de Joule-Thomson e (f) velocidade do som. As linhas contínuas representam resultados do NIST; Os símbolos são dados de simulações de dinâmica molecular com os campos de força SAFT- $\gamma$  Mie (círculos) e LJ-1S (triângulos).



Fonte: elaborada pelo autor.

Como visto nas equações supracitadas, calor específico a volume constante, coeficiente de Joule-Thomson e velocidade do som são calculados a partir das propriedades previamente discutidas. É evidente que pode haver propagação de erros, porém a Figura 3d-f mostra que os dois CF obtiveram bons resultados para o calor específico a volume constante e velocidade do som. Esta última tem a propagação de erros diminuída, pois no seu cálculo há um cancelamento desses erros. O coeficiente de Joule-Thomson foi a propriedade com maiores erros e flutuações. Sua precisão é notadamente pior em pressões menores. As mesmas observações referentes ao  $\mu_{JT}$  foram feitas por Aimoli, Maginn e Abreu (2014a) para as moléculas de  $CH_4$  e  $CO_2$ . Mesmo assim, o campo de força gerado a partir de parametrizações pela SAFT-VR Mie ainda representou bem os valores e inversões de curva.

A comparação entre estes CF e os deixados fora dos gráficos está representada na Tabela 2. Para todas as faixas de pressão e temperatura estudadas, a SAFT- $\gamma$  Mie mostrou-se significativamente superior. Com exceção do coeficiente de Joule-Thomson, todos os DRAM deste CF foram inferiores a 2%, nenhum dos outros CF apresentou resultados tão próximos. Como citado, o coeficiente de Joule-Thomson teve desvios relativos maiores que as outras propriedades, mas este erro é menor para pressões maiores e menores temperaturas, fazendo assim a SAFT- $\gamma$  Mie uma boa candidata para predição desta propriedade nestas condições.

Tabela 2 – Desvio Relativo Absoluto Médio calculado a partir de simulações de dinâmica molecular de  $H_2$  puro e dados do NIST. Todos os dados apresentados são médias das temperaturas de 100 K a 400 K com pontos simulados a cada 20 K.

	DRMA (%)						
	$\rho$	$c_V$	$c_p$	$\alpha$	$k_T$	$\mu_{JT}$	$v_{som}$
SAFT- $\gamma$ Mie	0,38	1,84	1,68	1,06	0,89	20,43	0,99
LJ-1S	2,10	7,70	1,69	4,25	0,74	56,77	1,12
LJ-2S	1,62	394,13	376,88	129,76	0,85	2552,59	30,01
LJ-2S- $q_{\pm}$	32,11	298,89	227,81	170,75	6,35	2246,76	16,99

Apesar dos modelos de Darkrim e Levesque (1998) e Yang e Zhong (2005) serem mais complexos, eles não são adequados para predição de propriedades termodinâmicas

nesta faixa de temperatura e pressão. Os dois são modelos rígidos de dois sítios que diferem porque o modelo de Darkrim possui cargas deslocadas criando um quadrupolo. No entanto, estes modelos foram parametrizados para a aplicação em simulações de adsorção em MOFs com baixas pressões relativas de  $H_2$ . Este trabalho estudou pressões consideravelmente altas o que diminui a preditibilidade destes modelos. Isto mostra o quanto é importante aplicar os modelos dentro do seu intervalo de validade e que a complexidade da descrição não é diretamente relacionada com a eficiência do modelo. Esta afirmação já foi feita por outros autores e é recorrente na área de simulação molecular (AVENDAÑO *et al.*, 2011; AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014a; ERVIK; MEJÍA; MÜLLER, 2016).

### 3.3.2 Comparação entre Dinâmica Molecular com Parâmetros da SAFT- $\gamma$ Mie e a Equação de Estado SAFT-VR Mie

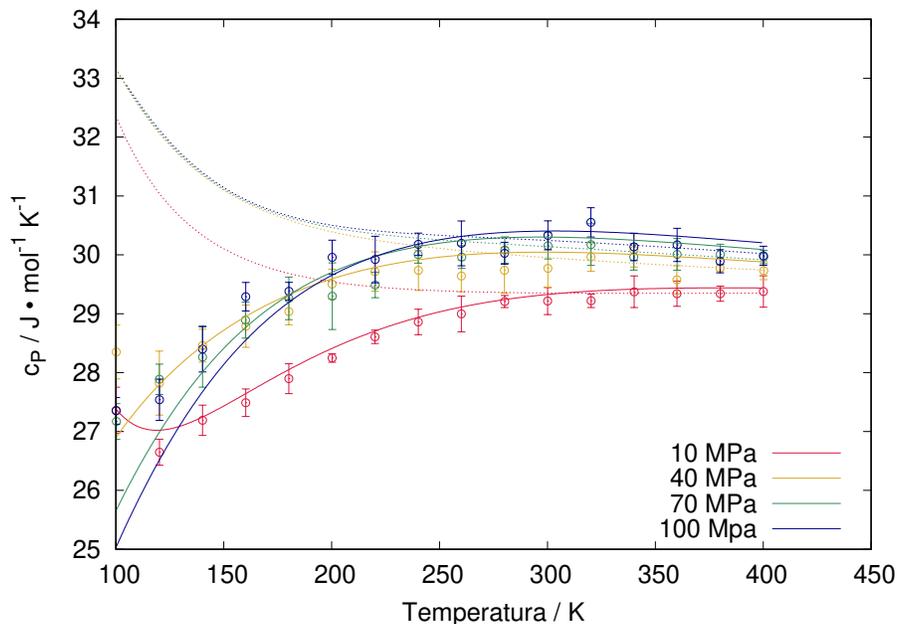
No trabalho de Nikolaidis *et al.* (2018), é mencionado que a EdE SAFT-VR Mie é capaz de prever com bastante precisão propriedades no equilíbrio. Contudo é interessante analisar até que ponto os resultados de dinâmica molecular da SAFT- $\gamma$  Mie reproduzem e estão de acordo com a equação de estado para a qual os coeficientes de campos de força foram parametrizados.

A Figura 4 compara o calor específico à pressão constante obtido pelas simulações à equação de estado e o NIST.

Nota-se que, a baixas temperaturas e altas pressões, a EdE não prediz corretamente a tendência da propriedade. Contudo, apesar de usar valores do campo de forças parametrizados pela SAFT-VR Mie, as simulações de DM com a SAFT- $\gamma$  Mie são capazes de corrigir este desvio. Situação semelhante ocorre com o calor específico a volume constante (Figura 5).

Este erro não está associado às funções-objetivo utilizadas para a parametrização da equação. Nikolaidis *et al.* (2018) parametrizaram o  $H_2$  a partir de dados de calores específicos e velocidade do som na região supercrítica, de 100 K a 400 K. Desta forma, os resultados da SAFT-VR Mie são tão bons quanto possíveis para a predição dessas propriedades utilizando esta equação de estado.

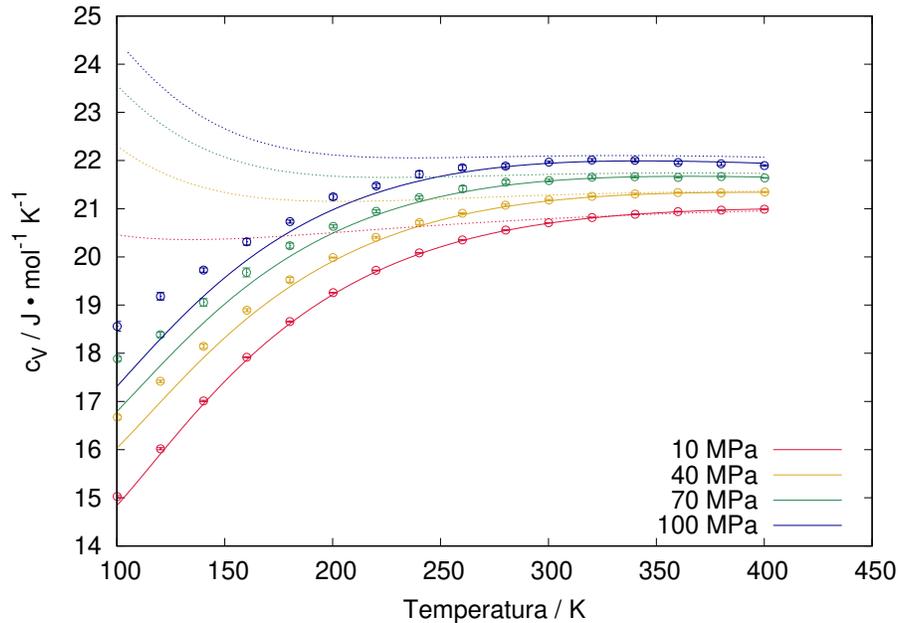
Figura 4 – Calor específico à pressão constante do  $H_2$  para pressões de  $P = 10$  MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul). As linhas contínuas representam dados do NIST, as linhas tracejadas resultados da SAFT-VR Mie e os círculos resultados das simulações de dinâmica molecular da SAFT- $\gamma$  Mie.



Durante a parametrização de equações de estado, é necessário escolher qual ou quais propriedades serão mais bem correlacionadas (DUFAL *et al.*, 2015). Contudo, este erro é esperado, porque a SAFT baseia-se na teoria de perturbação desenvolvida por Zwanzig (1954) que faz uso de uma Expansão em Série para Altas Temperaturas (ESAT). A teoria de Zwanzig foi posteriormente trabalhada por Barker e Henderson (1967), que propuseram o truncamento da expansão na segunda ordem, a aproximação da compressibilidade local e aproximação da compressibilidade macroscópica, permitindo juntamente com a teoria de perturbação de Wertheim, a estimativa de propriedades termodinâmicas confiáveis para altas temperaturas (ZHOU; SOLANA, 2009; AVENDAÑO *et al.*, 2011).

A energia de Helmholtz do potencial perturbado como uma expansão do inverso

Figura 5 – Calor específico à volume constante do  $H_2$  para pressões de  $P = 10$  MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul). As linhas contínuas representam dados do NIST, as linhas tracejadas resultados da SAFT-VR Mie e os círculos resultados das simulações de dinâmica molecular da SAFT- $\gamma$  Mie.



da temperatura é descrita pela Equação 3.3;

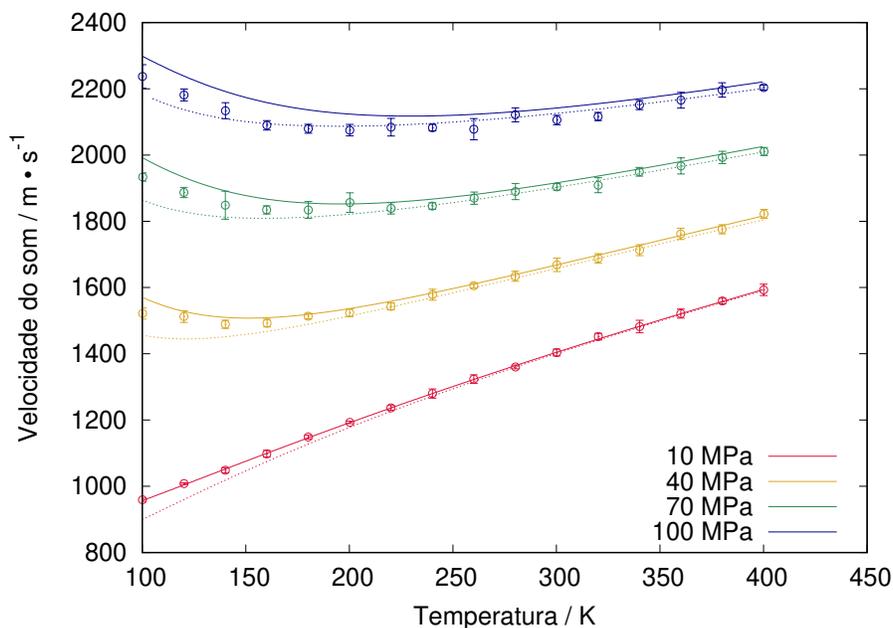
$$A^{(1)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_n}{n!} \left( -\frac{1}{k_B T} \right)^{n-1} \quad (3.3)$$

em que  $\omega_n$  relaciona com a energia potencial do sistema perturbado,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. O  $n$ -ésimo termo da ESAT é inversamente proporcional à temperatura, assim a diminuição da temperatura faz com que os termos de maior ordem se tornem mais importantes que os de baixa ordem. Já que a SAFT usa a teoria de perturbação de Barker e Henderson de segunda ordem, ela não contabiliza as contribuições na energia de Helmholtz de ordens superiores, o que ocasiona o desvio observado.

Na Figura 6, pode-se observar que, tanto simulação, quanto EdE tiveram sucesso

em prever a velocidade do som em toda faixa de temperatura estudada.

Figura 6 – Velocidade do som do  $H_2$  para pressões de  $P = 10$  MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul). As linhas contínuas representam dados do NIST, as linhas tracejadas resultados da SAFT-VR Mie e os círculos resultados das simulações de dinâmica molecular da SAFT- $\gamma$  Mie.

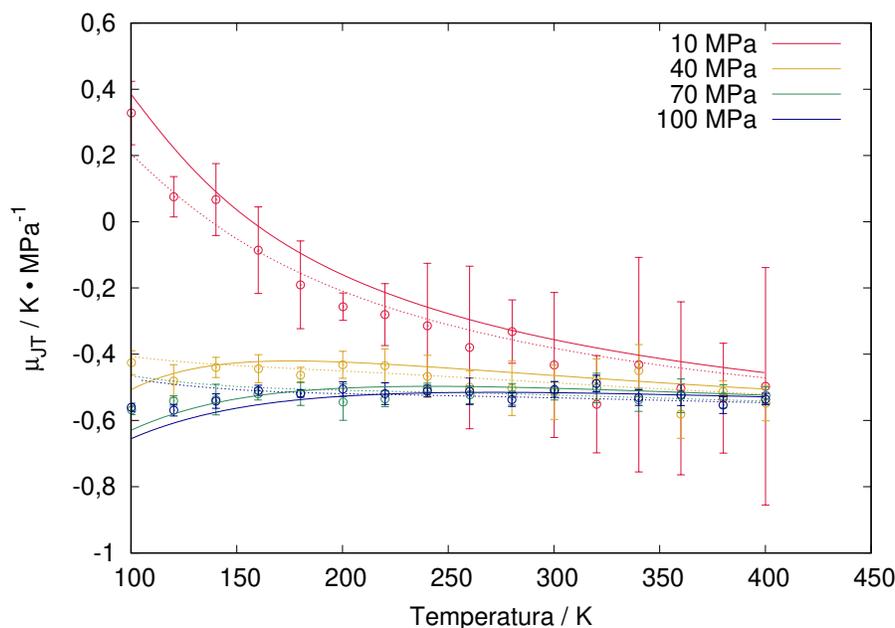


Ao contrário das propriedades anteriores, a SAFT-VR Mie mostrou-se capaz de prever as tendências da velocidade do som para todas as pressões e em todo intervalo de temperatura. Mesmo assim, as simulações de DM com o CF SAFT- $\gamma$  Mie novamente obtiveram resultados melhores. Por mais que a velocidade do som seja uma propriedade derivada dos calores específicos, o cancelamento de erros impede que esse se propague.

A equação e o modelo proposto tiveram sucesso em obter valores numéricos do coeficiente de Joule-Thomson como seu ponto de inversão (Figura 7). Com o aumento na temperatura observou-se o aumento do desvio padrão das simulações, por outro lado, o aumento da pressão ocasionou uma diminuição do mesmo.

Comparando os pontos obtidos por simulação (Figura 4-7) com as linhas traceja-

Figura 7 – Coeficiente de Joule-Thomson do  $H_2$  para pressões de  $P = 10$  MPa (vermelho), 40 MPa (amarelo), 70 MPa (verde) e 100 MPa (azul). As linhas contínuas representam dados do NIST, as linhas tracejadas, resultados da SAFT-VR Mie e os círculos, resultados das simulações de dinâmica molecular da SAFT- $\gamma$  Mie.



das, é possível notar que, para todas as propriedades, em todas as temperaturas e pressões, os resultados de dinâmica molecular foram melhores que os preditos pela equação de estado. Esta observação é ainda mais impactante quando se trata de baixas temperaturas, para as quais apenas as simulações aproximam-se dos valores obtidos no NIST. Isto reforça a estratégia de poupar esforço computacional durante a parametrização, utilizando equações de estado para *a posteriori* utilizá-las como campos de força. Tal metodologia vem tomando notoriedade na literatura, em especial, a família de parametrizações da SAFT- $\gamma$  (AVENDAÑO *et al.*, 2011; ERVIK; MEJÍA; MÜLLER, 2016).

De forma geral, todos os campos de força apresentaram erros menores para maiores temperaturas e menores pressões. Os resultados de dinâmica molecular obtidos com o CF SAFT- $\gamma$  Mie mostraram-se significativamente melhores que a EdE na predição de

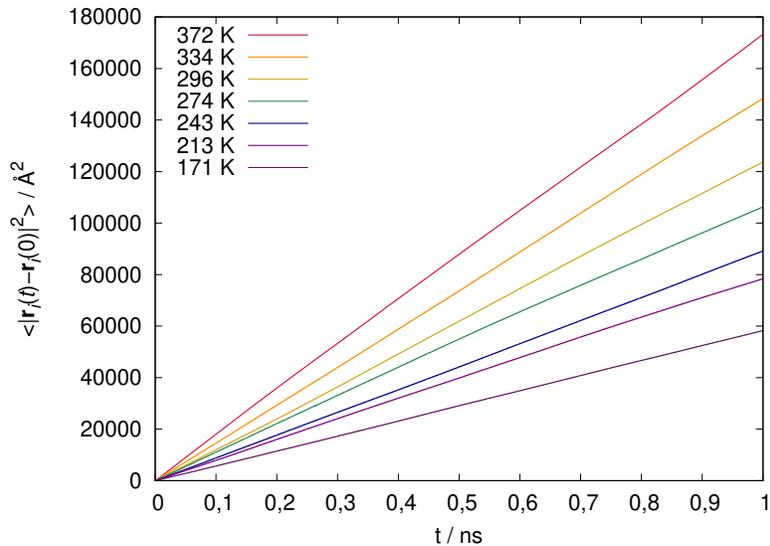
propriedades derivadas.

As simulações de DM que utilizam parametrizações feitas por equações de estado tornam-se ainda mais relevantes, uma vez que suas flutuações no equilíbrio revelam propriedades de transporte. Por isto, foram feitas simulações específicas que tiveram como foco a obtenção da autodifusão do H<sub>2</sub>.

### 3.3.3 Coeficiente de autodifusão do H<sub>2</sub>

Devido à limitação de dados experimentais para a autodifusão do hidrogênio a altas pressões, os estudos dessa seção foram restritos a pressões de 50 MPa, 100 MPa e 200 MPa e temperaturas de 171 K, 213 K, 243 K, 274 K, 296 K, 334 K e 372 K, com exceção das simulações a 50 MPa que só foi simulado nas primeiras quatro temperaturas. O coeficiente de autodifusão foi calculado a partir da formulação de Einstein (Equação 2.21) através do deslocamento quadrático médio, como pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 – Deslocamento quadrático médio como função do tempo de simulação para diferentes temperaturas a 100 MPa.



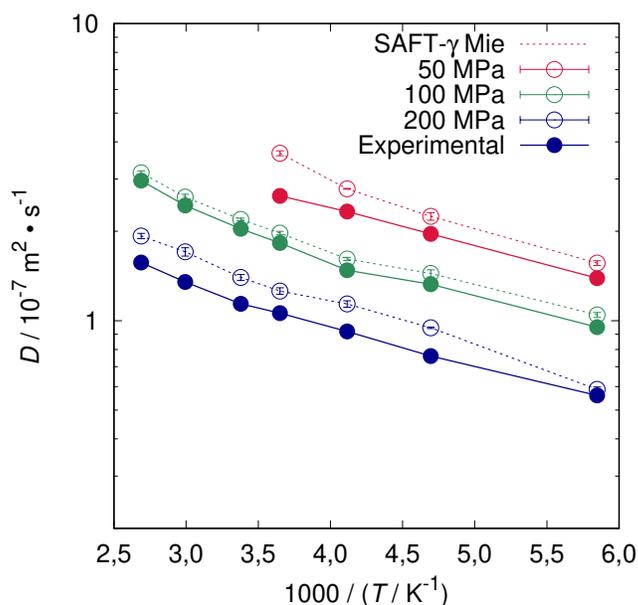
Fonte: elaborada pelo autor.

Os 10% iniciais e finais do tempo de simulação foram excluídos no cálculo da

regressão linear. Isto foi realizado para obter propriedades livres do regime balístico característico do início da difusão e do aumento da flutuação em tempos elevados. Também é possível notar que a inclinação da curva aumenta com o acréscimo da temperatura, de forma que o mesmo deverá ocorrer com o coeficiente de autodifusão. Este comportamento é esperado, uma vez que, quanto maior a temperatura maior a velocidade média das partículas, assim, para um mesmo intervalo de tempo o deslocamento aumenta.

Todos os valores foram obtidos a partir da equação de Einstein e corrigidos como proposto por em Yeh e Hummer (2004), exceto o referente à temperatura de 171 K e pressão de 200 MPa para os qual não foi possível encontrar valor de viscosidade na literatura, portanto a correção não foi aplicada. Os dados, então, foram comparados a valores de autodifusão do H<sub>2</sub> publicados por Chen *et al.* (2001) (Figura 9).

Figura 9 – Coeficiente de autodifusão do H<sub>2</sub> nas pressões de 50 MPa (vermelho), 100 MPa (verde) e 200 MPa\* (azul): sendo (linha pontilhada) simulações com o modelo SAFT- $\gamma$  Mie e (linha cheia) dados experimentais obtidos por Chen *et al.* (2001).



\*Sem aplicação da correção do efeito de tamanho para a simulação em 1000/T = 5,85 e 200 MPa.

Fonte: elaborada pelo autor.

Observa-se que o aumento da pressão fez com que a distância entre dados obtidos a partir das simulações da literatura diminuíssem, contudo, independente da pressão ou temperatura, o modelo apresentou valores superiores aos que foram comparados. Isto está provavelmente relacionado ao modelo ser de sítio único. Apesar desta representação indiretamente considerar flutuações entrópicas que melhoram seus resultados termodinâmicos, a ausência do segundo sítio de interação faz com que a difusão seja facilitada.

Para a correção do efeito de tamanho nas pressões de 50 MPa, 100 MPa e 200 MPa, foram usadas viscosidades obtidas no NIST (LINSTROM; MALLARD, 2018). Para a temperatura de 171 K e 200 MPa, a correção não foi aplicada. Porém, nota-se que a contribuição da correção do efeito de tamanho é sempre positiva e o modelo sobrestimou o coeficiente de autodifusão em todas as pressões e temperaturas. Quando aplicada, a correção irá fazer com que o erro entre do valor simulado seja ligeiramente maior. No entanto, as correções feitas para as demais pressões são numericamente uma ordem de grandeza inferior ao do valor absoluto da propriedade, fazendo com que o erro seja aproximadamente 10% maior. O estudo do desvio relativo absoluto é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Desvio Relativo Absoluto do coeficiente de autodifusão calculado por simulação de dinâmica molecular com parâmetros de campo de força SAFT- $\gamma$  Mie para o H<sub>2</sub>.

T \ P	DRA (%)		
	50 MPa	100 MPa	200 MPa
171	12,44	22,99	4,83*
213	14,53	22,29	24,51
243	19,26	12,07	23,78
274	39,19	24,03	18,75
296	-	23,85	22,67
334	-	26,00	26,29
372	-	22,38	22,79

\*Sem correção do efeito de tamanho.

Mesmo sobrestimando o coeficiente de autodifusão, o modelo SAFT- $\gamma$  Mie proposto neste trabalho se mostrou eficiente na predição desta propriedade de transporte. Para

a maior parte da região estudada, o modelo obteve desvios relativos inferiores a 30%. Este resultado mostra a capacidade relevante de predição do modelo de sítio único parametrizado a partir da EdE SAFT-VR Mie, e expande as possibilidades de cálculos de propriedades termofísicas.

### 3.4 Conclusão

Nesta seção, foi feito um estudo das propriedades termodinâmicas e do coeficiente de difusão do  $H_2$  parametrizado por diferentes campos de força. Foi evidenciada a importância da escolha do modelo adequado para cada uso, uma vez que os modelos que apresentaram menores desvios em relação aos dados experimentais, foram os de sítio único. Conclui-se que o modelo com maior capacidade de predição foi o SAFT- $\gamma$  Mie, proposto neste trabalho e baseado na parametrização da SAFT-VR Mie para o  $H_2$ , e a parametrização feita por Buch (LJ-1S) obteve resultados satisfatórios. Por outro lado, os modelos de Darkrim (LJ-2S- $q_{\pm}$ ) e Yang (LJ-2S) não são adequados para o cálculo das propriedades testadas no intervalo estudado.

A SAFT- $\gamma$  Mie apresentou desvios relativos médios absolutos inferiores a 2% para todas propriedades, exceto o coeficiente de Joule-Thomson, para o qual teve valor de 20,43%. Em relação aos demais modelos, constatou-se que esta parametrização é significativamente melhor para o cálculo do  $\mu_{JT}$ , e também é possível pontuar que ela pode ser adequada para o estudo desta propriedade desde que este seja realizado a altas pressões e baixas temperaturas.

Quando comparada a valores obtidos pela EdE SAFT-VR Mie, conclui-se que a simulação por dinâmica molecular gerou resultados mais condizentes com os valores do NIST. Os experimentos computacionais não só apresentaram valores quantitativos melhores, como foram capazes de acompanhar as tendências em regiões em que a equação de estado mostrou-se imprecisa. Isto indica que, uma vez bem parametrizado, um campo de forças pode ter sua validade aumentada quando são feitas simulações de dinâmica molecular. Estas simulações não se baseiam na ESAT que são apropriadas para o cálculo de propriedades em temperaturas elevadas. Ao integrar as equações de movimento, a DM se

livra do truncamento que ocorre na SAFT e, assim, apresenta melhor desempenho a baixas temperaturas.

Além disso a simulação molecular permitiu o cálculo da autodifusão. O modelo se mostrou capaz de seguir tendências e obter valores com erros relativamente baixos para pressões de 50 MPa a 200 MPa e temperaturas de 171 K a 372 K. O que aumenta o campo de aplicação da SAFT- $\gamma$  Mie e permite que, a partir de parametrizações feitas com EdS para predição de calores específicos e velocidade do som, seja possível construir um CF capaz de prever propriedades de transporte.

Esta abordagem evidencia a importância de aliar as duas técnicas para o alcance de modelos mais completos e preditivos. Como resultado, tem-se menor esforço computacional e maior aplicabilidade para a dinâmica molecular.

## 4 Nanovazamento de Fluidos via Dinâmica Molecular

### 4.1 Introdução

Como já discutido em seções anteriores, duas das soluções tecnológicas para o uso de combustíveis gasosos de baixo peso molecular são a adsorção em sólidos porosos e o armazenamento em tanques revestidos de alta pressão. Com o avanço da tecnologia, percebeu-se que, para obter materiais com maior área superficial ou tanques mais resistentes, é necessário estudar a matéria em escala nanoscópica. A grande área superficial em materiais como estruturas metalorgânicas (EM) é proveniente de poros nanométricos que possibilitam altas taxas de adsorção por peso de material. Da mesma forma, os reforços dos tanques de alta pressão são constituídos com compósitos de fibra de carbono que possuem irregularidades nanométricas (SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2010).

As nanoestruturas possuem propriedades inacessíveis aos limites macroscópicos. Na literatura encontram-se vários estudos de desenvolvimento de EM e nanotubos de carbono com o intuito de usá-los para armazenamento de hidrogênio (ROSI *et al.*, 2003; DILLON *et al.*, 1997). Hoje em dia já são utilizadas simulações moleculares para reproduzir o comportamento de eletrodos, supercapacitores, células combustíveis e adsorção em nanoestruturas (ARICO *et al.*, 2011).

Muitas vezes na pesquisa de nanomateriais, o estudo das propriedades de interesse não considera seus defeitos como uma possível fragilidade estrutural. No armazenamento de gases pressurizados, um acidente decorrente da quebra de sua estrutura no nível molecular pode causar vazamentos nanoscópicos. Tratando de moléculas leves, pequenas e inflamáveis como o  $H_2$ , o risco é agravado pois elas têm a capacidade de percolar e difundir em materiais com facilidade.

Além do estudo estritamente microscópico, estudos de vazamentos nesta escala podem contribuir com a predição de propriedades como: pressão, temperatura, fluxo máx-

sico e cálculos de equilíbrio de fase. Até a década de 1990 os estudos dos vazamentos eram feitos quase que unicamente por observações e considerações macroscópicas. Contudo, posteriormente, Johnson *et al.* (2000) estudaram a contribuição da relaxação vibracional no não-equilíbrio, levando a discussão para níveis moleculares. Por mais que a contabilização explícita de contribuições moleculares seja importante para o estudo do termo fonte, o entendimento atomístico também permitiu analisar vazamentos nanoscópicos, para as quais a hipótese do contínuo pode ser questionada (BHATTACHARYA; LIE, 1991; TRAVIS; GUBBINS, 2000). Mais recentemente foram publicados estudos contando com o não-equilíbrio e a metaestabilidade do sistema. Esses estudos apontam novos caminhos para a predição de propriedades do vazamento (FIATES *et al.*, 2016; LOPES; FRANCESCONI; VIANNA, 2018).

Com estas motivações, podendo contribuir tanto para o entendimento do fenômeno na escala nanoscópica, quanto macroscópica, esta sessão dedica-se ao desenvolvimento de uma metodologia adequada para extrair propriedades condizentes com o que se pode observar experimentalmente. Foi investigado como o  $H_2$  se comporta em nanovazamentos com diferentes aberturas de fenda e variação de parâmetros moleculares.

## 4.2 Metodologia

Nesta seção foi utilizado o modelo SAFT- $\gamma$  Mie para o  $H_2$  para realizar o estudo de nanovazamentos a partir de simulações de dinâmica molecular, dado o seu bom desempenho na predição de propriedades termodinâmicas como mostrado na seção anterior. Foram obtidos perfis de temperatura, pressão, fluxos e densidade.

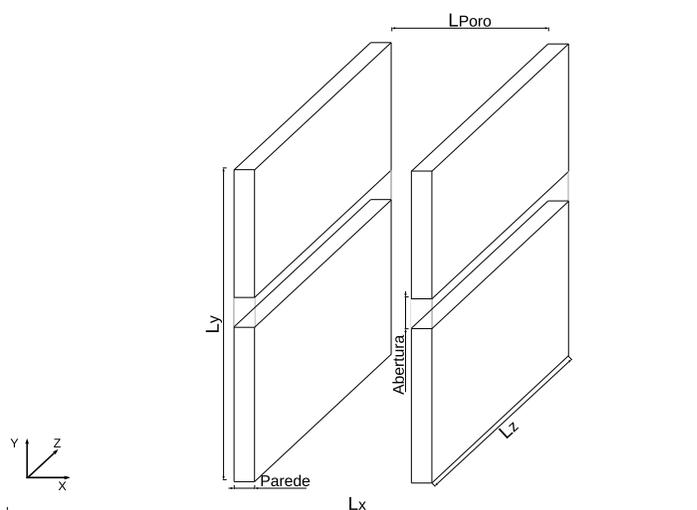
### 4.2.1 Códigos de Dinâmica Molecular e Pós Processamento

Todo o estudo de nanovazamentos foi realizado utilizando códigos próprios desenvolvidos em linguagem C (RITCHIE, 1993). O simulador utiliza o algoritmo Verlet de velocidade (SWOPE *et al.*, 1982) para realizar a integração das equações de movimento e está implementado para os potenciais de Mie e Lennard-Jones.

Para fluidos de LJ, o raio de interação entre moléculas do fluido e da parede  $\sigma_{fp}$  e o poço energético  $\epsilon_{fp}$  foram calculados utilizando as regras de combinação de Lorentz-Berthelot (ALLEN; TILDESLEY, 2017). O código desenvolvido conta com potencial puramente repulsivo de Weeks, Chandler e Andersen (1971) para todas as interações entre fluido e parede.

A estrutura do código permite a diferenciação de moléculas constituintes da parede que confina o fluido e do fluido confinado, com entradas específicas do raio da molécula  $\sigma_i$ , profundidade energética do poço  $\epsilon_i$ , densidade do fluido  $\rho_f$ , massa molecular do fluido, raio de corte  $\sigma_{\text{corte}}$  e temperatura. As informações geométricas nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  estão explicitadas na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática das características geométricas do confinamento do fluido.



Fonte: elaborada pelo autor.

Propriedades termodinâmicas como temperatura e pressão são calculadas ao decorrer da simulação. A temperatura segue a equivalência do teorema da equipartição de energia (Equação 2.6), a pressão termodinâmica é obtida através da Equação 2.10, e a pressão normal, conforme definição de Irving-Kirwood (Equação 2.17) (FRENKEL; SMIT, 2001; IRVING; KIRKWOOD, 1950).

A definição de moléculas dentro e fora do poro é feita a partir de um critério geométrico. O espaço foi subdividido em três regiões: confinamento, abertura e não confinado. Para estar confinada, a molécula precisa que seu centro de massa (CM) se encontre entre as extremidades internas da parede. A partícula se encontra na abertura, quando seu CM está entre as extremidades internas e externas da parede. E, por fim, caso seu CM se encontre fora das extremidades externas das paredes, a molécula é contabilizada como não confinada.

O código para geração de mapas espaciais de densidade foi desenvolvido para ler arquivos contendo coordenadas cartesianas e atribuir valores numa malha segmentada em função da distância que cada partícula se encontra do segmento  $k^i$  que possui centro em  $k_x^i$  e  $k_y^i$ . Para isto, cada partícula foi contabilizada apenas até o seu raio de corte.

#### 4.2.2 Campos de Força

Nesta seção do trabalho foi feito o estudo do nanovazamento do  $H_2$  utilizando o CF SAFT- $\gamma$  Mie proposto no capítulo anterior. Assim, o hidrogênio, que apresenta geometria linear, é aproximado por uma única esfera de raio centrado no CM da molécula. Suas interações de curto alcance  $E_{\text{van der Waals}}$  são calculadas utilizando o potencial de Mie (Equação 2.2) (MIE, 1903).

Os parâmetros do campo de forças estão descritos na Tabela 1 apresentada na seção anterior. No CF SAFT- $\gamma$  Mie não há cargas parciais atribuídas, ao  $H_2$ , e portanto, o potencial eletrostático é nulo.

#### 4.2.3 Descrição das simulações

As simulações de nanovazamentos foram realizadas seguindo seis etapas sequenciais, dentre elas, três podem ser consideradas geradoras de configurações iniciais, duas de minimização de energia e uma de vazamento.

Na primeira etapa, denominada de configuração inicial do fluido, realizou-se a alocação das posições e velocidades iniciais de cada átomo. A configuração de posição cartesiana foi feita a partir das características geométricas do poro, da densidade especifi-

cada e da massa molar. Em posse dessas informações, o número de moléculas e a distância interatômica foram calculados. As moléculas foram alocadas primeiramente nos vértices de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) e, quando necessário, também nas faces do cubo. As velocidades iniciais foram obtidas a partir do uso de um algoritmo de geração de números aleatórios (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Estes foram normalizados em relação à energia interna e tiveram a velocidade de centro de massa do sistema resultante zerada. Para isso, a média do somatório das velocidades em cada direção foi subtraída em cada partícula.

Esta configuração inicial passou por uma relaxação, também chamada equilíbrio. Nesta etapa, realizou-se a dinâmica molecular com CPC em todas direções por 1 ns; tempo suficiente para que o fluido chegasse ao equilíbrio.

Em seguida em uma nova etapa de configuração, as partículas foram posicionadas equilibradas em um poro confinado por paredes nos planos  $yz$ . As posições dos átomos das paredes tiveram distribuição Cúbica Simples (CS) e distância interatômica de 3,81 Å. Com a adição de moléculas da parede, o potencial de WCA modificado foi utilizado para as interações parede-fluido e se realizou uma etapa de minimização desta configuração simulando as interações com CPC nos eixos  $y$  e  $z$  por 0,3 ns.

Por fim, configurações finais do fluido na etapa de minimização no poro fechado foram posicionadas dentro de paredes com fendas de 5 Å a 15 Å. Novamente sem CPC no eixo paralelo ao vazamento ( $x$ ), realizaram-se várias simulações com 1 ns de duração, em que todas as propriedades descritas no item anterior foram calculadas.

#### 4.2.3.1 Vazamentos de Hidrogênio

Os vazamentos de  $H_2$  foram realizados com variação da abertura da fenda, de 5 Å a 15 Å, temperaturas iniciais de pré-equilíbrio de 400 K e 1000 K, densidade inicial do fluido de  $10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . As moléculas da parede não foram consideradas no algoritmo da integração das equações de movimento e se mantiveram paradas em todas as simulações. O raio das partículas da parede  $\sigma_{\text{parede}}$  foi de 5,16 Å (valor arbitrário para que não houvesse difusão na matriz do sólido), e a profundidade do poço energético  $\epsilon_{\text{parede}}/k_B$  variou de 100,0 K a 300,0 K.

Por razões geométricas e computacionais, o raio de corte utilizado foi 2,5 vezes maior que o raio entre as diferentes partículas  $\sigma_{ij}$ , e não  $4\sigma$ , como feito no capítulo anterior. O valor de 2,5 é amplamente difundido na literatura para estudos de DM, uma vez que as forças resultantes são muito baixas se comparadas às exercidas por partículas mais próximas. Além disso, com o valor de  $4\sigma$ , as partículas poderiam interagir com suas imagens.

O confinamento foi realizado em poros com  $80 \text{ \AA}$  de comprimento nos eixos cartesianos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , e espessura de parede de 3 camadas atômicas, resultando em um total de  $12,78 \text{ \AA}$  contabilizando o raio das moléculas. Estudos de variação da fenda foram realizados em quintuplicata para que o desvio padrão entre as simulações pudesse ser calculado.

### 4.3 Resultados e Discussão

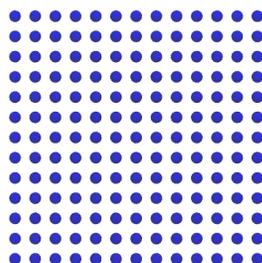
Nesta seção, encontra-se uma discussão crítica dos resultados obtidos a partir dos experimentos computacionais de vazamentos feitos com  $\text{H}_2$ . Também foi realizada a avaliação da consistência e confiabilidade dos códigos contruídos pela validação comparativa com dados experimentais e metodologias análogas descritas na literatura.

#### 4.3.1 Resultados Pré-Vazamento

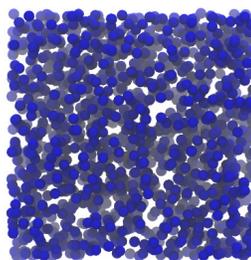
Foram geradas configurações iniciais do fluido, com distribuição cúbica simples. Exemplo de configurações típicas podem ser vistas na Figura 11. A densidade foi escolhida de forma que as pressões iniciais ficassem acima de 20 MPa e que o número de partículas não fosse muito elevado, o que acarretaria em grande demanda computacional.

Todas as simulações contaram com 1530 moléculas de  $\text{H}_2$ . Da Figura 11 a para Figura 11 b a simulação de DM foi realizada por 1 ns. Observou-se com o auxílio da estabilização do hamiltoniano e das propriedades termodinâmicas, que o equilíbrio foi atingido. Em estudo relacionado, Wei *et al.* (2018) descreveram que a estabilização do sistema com CPC em todas as direções ocorreu em 1 ns. O mesmo foi observado utilizando-se o potencial de Mie no presente trabalho. O passo de tempo adotado, de 2 fs, também está

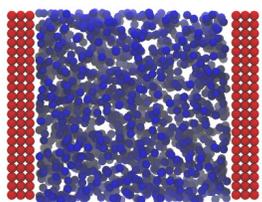
Figura 11 – Figuras representativas (a) da configurações inicial,(b) equilibrada,(c) no poro fechado e (d) no pré-vazamento, geradas nas simulações de H<sub>2</sub>.



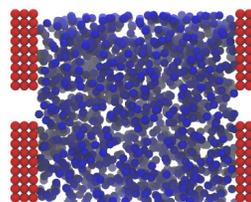
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: elaborada pelo autor.

condizente com dados da literatura e pode ser verificado em Shin, Suh e Yoon (2008).

Foi observado que quando as configurações já relaxadas foram colocadas dentro do confinamento, a nova minimização de energia potencial ocorreu entre 0,1 ns e 0,2 ns.

Por isso, o tempo de 0,3 ns foi adotado nesta etapa da simulação. Uma hipótese para isto, é que a perturbação gerada por paredes puramente repulsivas no fluido previamente relaxado gere uma organização mais próxima do equilíbrio se comparada à configuração CFC adotada inicialmente.

### 4.3.2 Nanovazamento de fluidos confinados

Estudou-se a influência do tamanho da fenda no comportamento da temperatura, pressão, Hamiltoniano e fluxo de partículas. Contudo, como já mencionado, a definição das propriedades em escala molecular perde significado ou pode ser definida a partir de mais de um constructo lógico (TOLMAN, 1979; SRIVASTAVA; SANTISO; GUBBINS, 2017). Esta limitação é ocasionada pela limitação inerente ao hábito de procurar significado para as propriedades em nível molecular a partir de definições oriundas de conceitos macroscópicos.

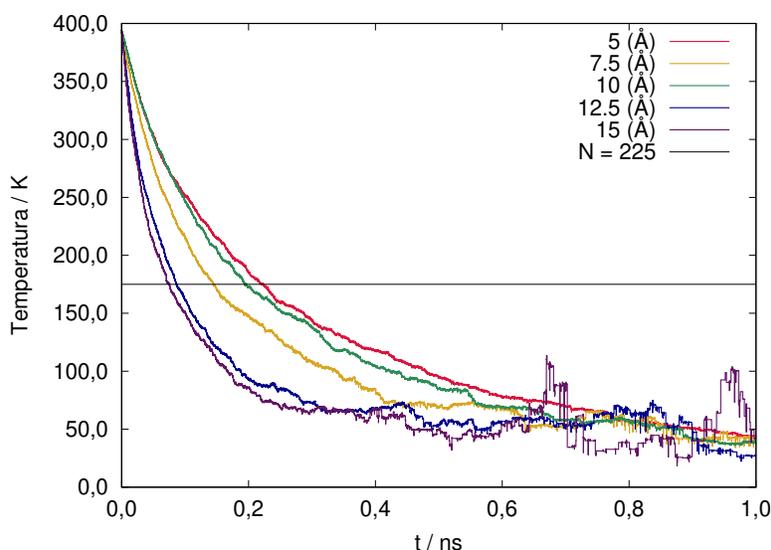
Desta forma, a temperatura externa ao vazamento não pôde ser definida, uma vez que ela depende do volume. Como não foi considerada condição periódica de contorno no eixo  $x$ , normal à seção transversal da fenda, então, não é possível definir o volume externo. Outro empecilho na obtenção de propriedades termodinâmicas é que este sistema ocorre no Não-Equilíbrio, mais comumente mencionado como *Non-Equilibrium Molecular Dynamics* (NEMD). Isto impede que a aquisição de dados por períodos longos de tempo representem flutuações do conjunto que permitam considerar a hipótese ergódica. Neste tipo de estudo, faz-se necessário o uso dos componentes do tensor pressão para a determinação de propriedades anisotrópicas. Na literatura, trabalhos publicados por Travis, Todd e Evans (1997), Shin, Suh e Yoon (2008), Hoang e Galliero (2012) e Srivastava, Santiso e Gubbins (2017) ressaltam a relevância de abordagens diferentes para as propriedades nas simulações no Não-Equilíbrio.

As propriedades dos nanovazamentos de  $H_2$  encontram-se nas Figuras 12-15. Foram realizadas cinco simulações de DM para cada ponto, de forma que os dados presentes nos gráficos são médias. Para que os sistemas evoluíssem de forma independente, foram utilizadas configurações no equilíbrio, resultantes da equilibração, cada uma delas com 20000 fs entre si. É possível notar nas diversas propriedades que o aumento da fenda

ocasionou uma evolução mais rápida do vazamento. Contudo, a análise mais apropriada requer o entendimento desta influência.

Primeiramente, na temperatura interna do confinamento (Figura 12), nota-se um decaimento gradativo e mais abrupto para fendas maiores, no entanto, quando analisados pontos que possuem o mesmo número interno, de partículas (linha em preto), conclui-se que a temperatura é aproximadamente igual em tempos diferentes.

Figura 12 – Média da evolução da Temperatura no tempo, durante o vazamento a partir de simulações com H<sub>2</sub> para aberturas de fenda de 5 Å a 15 Å.



Fonte: elaborada pelo autor.

A observação do fluido ejetado pelo orifício pode induzir a correlacionar o coeficiente de Joule-Thomson presente na Figura 3e à variação de temperatura calculada. No entanto, tal estudo não é adequado, pois, o  $\mu_{JT}$  calculado para o seio do fluido não é necessariamente o mesmo do confinado. Além disso, o  $\mu_{JT}$  é definido a entalpia constante como apresentado na Equação 4.1:

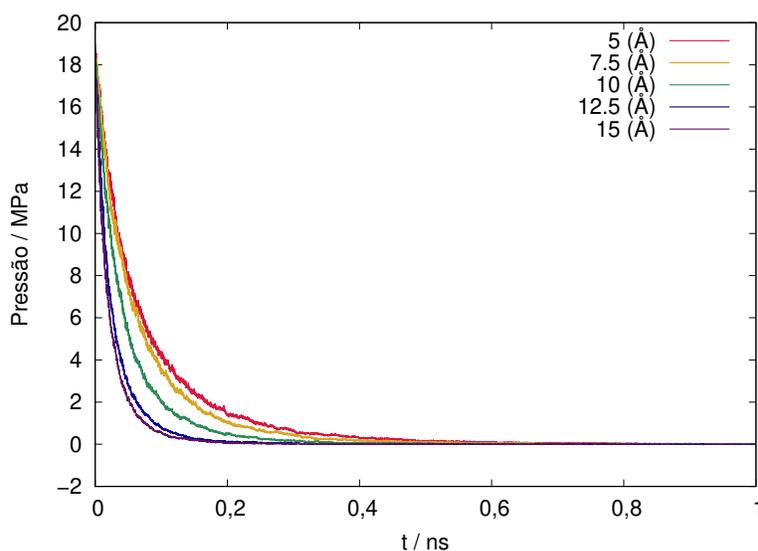
$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (4.1)$$

mas a simulação de DM do vazamento foi realizada no conjunto NVE, portanto, dentro do

poro tem-se que a diferencial da temperatura em relação a pressão encontra-se à entropia constante  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ .

A pressão normal ao escoamento apresenta valores iniciais em torno de 20 MPa (Figura 13). Como não há resistência externa, toda força impulsiona as partículas próximas à fenda para que essas escoem. O aumento da fenda e a consequente aceleração no fluxo faz com que a pressão, que tem correlação direta com a energia potencial do sistema, decaia rapidamente no início da simulação. Com menos moléculas dentro do poro, a contribuição da parcela decorrente do virial cai de forma abrupta.

Figura 13 – Média da evolução da pressão normal à parede no tempo, durante o vazamento a partir de simulações com H<sub>2</sub> para aberturas de fenda de 5 Å a 15 Å.

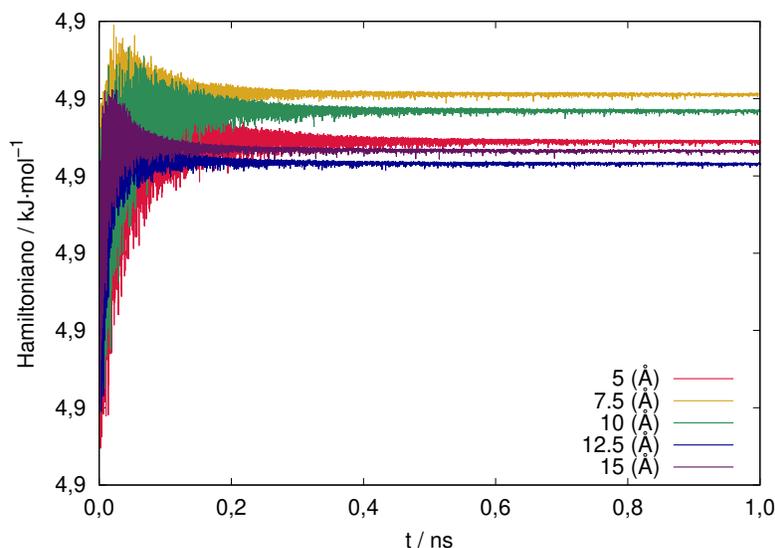


Fonte: elaborada pelo autor.

As Figuras 14 e 15 mostram que, para as aberturas de 12,5 Å e 15 Å, a diferença no perfil das propriedades foi pequena. Para estas fendas maiores, o estudo das propriedades em tempos a partir de 0,5 ns se confundem, pois estas possibilitam fluxos moleculares maiores no começo da simulação. Como reflexo, é estatisticamente perigoso tomar conclusões quanto à diferença entre essas aberturas para tempos avançados. No perfil do fluxo de moléculas no tempo, essas linhas chegam a se cruzar, porém nota-se que no início e até 0,6 ns a linha de 15 Å permanece abaixo da linha de 12,5 Å e este fluxo menor é justificado pela

maior inclinação inicial. Estes resultados estão condizentes com os estudos publicados na literatura em que, para fendas menores que  $5\sigma$ , as equações de Navier-Stokes não conseguem prever características do fluido, devido à sua descontinuidade (TODD; EVANS; DAIVIS, 1995; TRAVIS; TODD; EVANS, 1997).

Figura 14 – Média da evolução do Hamiltoniano no tempo, durante o vazamento a partir de simulações com  $H_2$  para aberturas de fenda de 5 Å a 15 Å.

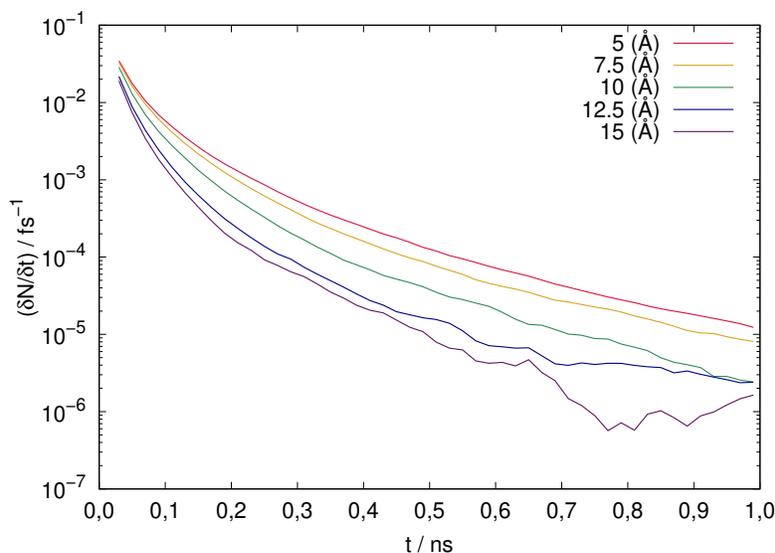


Fonte: elaborada pelo autor.

As linhas de fluxo não apresentam oscilações porque foram obtidas a partir do coeficiente linear proveniente do balanço de moléculas dentro e fora do confinamento. Cada ponto da regressão foi tomado a partir da média deste balanço a cada 50 fs.

Observa-se que, por ser uma molécula pequena, o hidrogênio tende a escapar rapidamente do confinamento; principalmente, no domínio molecular, em que o tamanho do átomo é relevante em relação à fenda. Nota-se que, mesmo com uso das médias entre diversas simulações, existem áreas que a temperatura não é bem definida por contarem com pouquíssimas moléculas confinadas. Uma mesma quantidade de partículas apresentou temperatura constante para as diferentes fendas. Este fenômeno é intrinsecamente ligado à característica estatística, pois uma simulação descreve apenas uma das trajetórias possíveis (MACEDO; LUIZ, 1975; ZHANG; OTANI; MAGINN, 2015).

Figura 15 – Média da evolução do Fluxo molecular no tempo, durante o vazamento a partir de simulações com H<sub>2</sub> para aberturas de fenda de 5 Å a 15 Å.

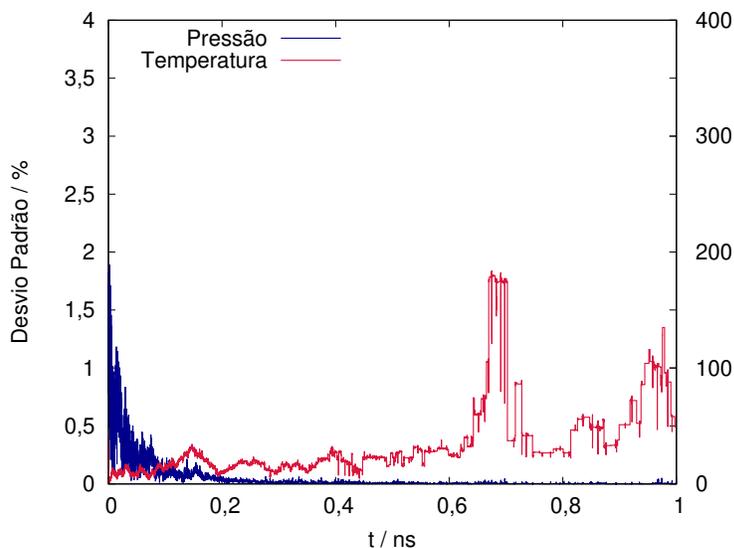


Fonte: elaborada pelo autor.

No estudo da evolução do Desvio Padrão Médio (DPM) no tempo (Figura 16), observou-se que todas as propriedades apresentam desvios relativamente baixos, mantendo-se abaixo de 2% durante a maior parte da simulação. Também foi notado que, conforme o vazamento ocorre, o desvio diminui de forma que, independente da configuração inicial, todas as simulações aproximam-se do mesmo perfil. A única exceção foi a temperatura, para a qual, o desvio aumentou no final da simulação. Porém, é possível que isto esteja relacionado à dificuldade da definição desta propriedade em presença de poucas moléculas.

Comparando as pressões de uma simulação e depois de calcular a média, foi notado que a contribuição estatística da média foi eficiente em reduzir as flutuações na componente normal do tensor pressão. Esta propriedade é especialmente sensível, pois ao contrário da pressão termodinâmica, em que se podem ser utilizados todos os componentes para obter resultados estatisticamente mais adequados, este estudo utiliza-se apenas da componente normal. Este tipo de observação também foi feito por Srivastava, Santiso e Gubbins (2017) e Hoang e Galliero (2012).

Figura 16 – Desvio padrão médio da Temperatura e da Pressão no tempo do H<sub>2</sub> utilizando cinco simulações.



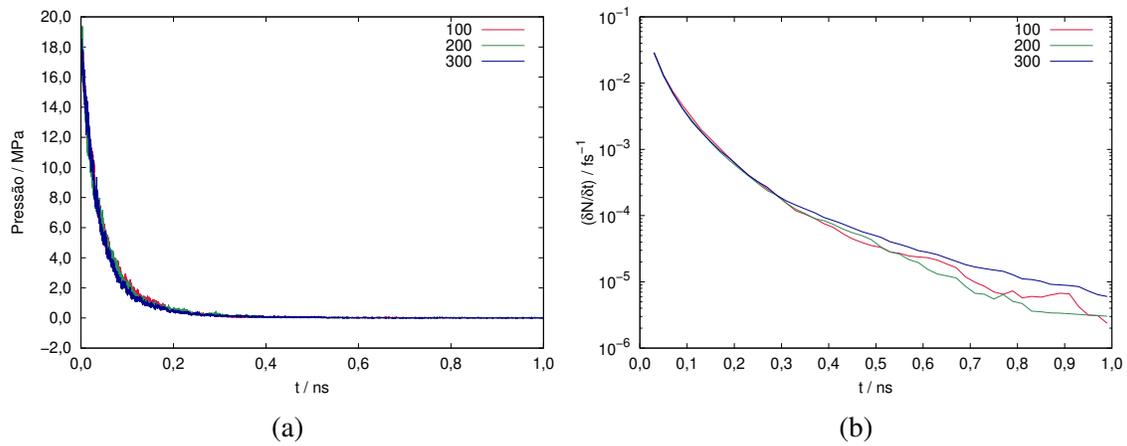
Fonte: elaborada pelo autor.

A variação de temperatura acelerou o vazamento sem mudar o comportamento das propriedades. Este resultado permite pensar que, possivelmente, a mudança na velocidade nas moléculas é um agente relevante para a velocidade de escoamento, assim como o tamanho relativo da moléculas em relação à abertura, como discutido anteriormente.

Ao contrário da temperatura, a variação na profundidade do poço  $\epsilon_{\text{parede}}$  não demonstrou afetar as propriedades (Figura 17). Porém, é conhecido que os efeitos de parede normalmente exercem grande influência no sistema. É possível que, como a interação entre a parede e o fluido foi feita considerando apenas a parte repulsiva, esta não seja tão relevante quanto a atrativa.

Observa-se, na Figura 18 b, que no início do vazamento, há uma descompressão que acarreta em um decréscimo de densidade em um ponto adjacente à fenda. Também nota-se que o potencial puramente repulsivo não permitiu perturbações características de camadas no seio do fluido (WU; CHEN; LIU, 2015). As imagens da Figura 18 c e d mostram o cone de vazamento plenamente desenvolvido; fenômeno análogo à difração

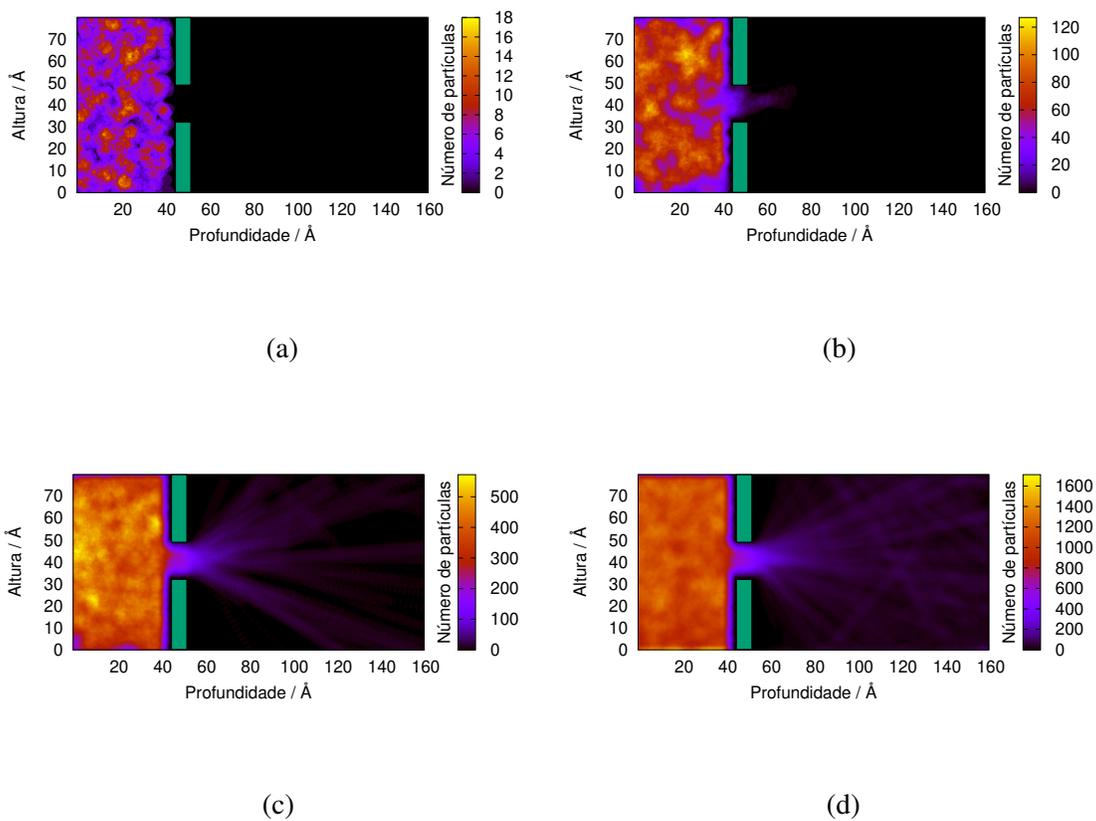
Figura 17 – Simulações variando a força de repulsão da parede de 100 K a 300 K, com fluido de  $H_2$  a 400 K, sendo (a) a pressão e (b) o fluxo de moléculas.



Fonte: elaborada pelo autor.

corpuscular de elétrons e também visto em vazamentos da escala macroscópica. A região vermelha que avança na fenda com o passar do tempo mostra que o confinamento imprime um perfil de densidade em função da distância das paredes.

Figura 18 – Evolução da integral de densidade pela trajetória das partículas de  $H_2$  durante a simulação com fenda de 10 Å com (a) 1, (b) 10, (c) 100 e (d) 1000 frames.



Fonte: elaborada pelo autor.

## 4.4 Conclusão

Os estudos de NEMD realizados no nanovazamento com fendas de 5 Å a 15 Å mostraram que o aumento do tamanho da fenda ocasiona um aumento na velocidade de queda de temperatura interna. Também nota-se que o mesmo número de partículas em média possui a mesma temperatura. A pressão acompanha a mesma tendência da temperatura e sua contribuição advinda do virial decresce com a diminuição do número de moléculas confinadas. Os fluxos respectivos aos menores tamanhos de fenda mantiveram-se maiores durante a simulação, pois a etapa determinante para tal é o início da simulação. As fendas maiores perdem muitas moléculas nos primeiros passos de tempo, deixando-as com pressões internas menores.

A variação da temperatura inicial de 400 K para 1000 K apenas acelerou o fenômeno, mas não teve impacto nos perfis comportamentais das propriedades. Já a variação da força de repulsão entre 100 K e 300 K  $\epsilon_{\text{parede}}$  não mostrou efeito notável.

Realizar cinco experimentos melhorou o efeito das flutuações, de forma que os perfis das propriedades do H<sub>2</sub> apresentados apresentam poucas flutuações. Este fato é reforçado pelo desvio padrão médio apresentado na Figura 16 que, na maior parte do tempo apresenta desvios baixos.

A Figura 18 elucida a heterogeneidade do sistema, assim como as diferenças locais ocasionadas pela descompressão. O jato assume forma de cone e forma-se um perfil aparentemente parabólico no centro da fenda, com maior probabilidade de escoar longe das paredes.

## 5 Conclusão

Com o avanço recente da computação e a disponibilização cada vez maior de capacidade de processamento, a DM tornou-se mais econômica que realizar experimentos físicos. Pode, assim, substituir experimentos custosos, repetitivos e de difícil resolução. Como sua natureza é puramente computacional, a obtenção de dados em condições extremas de pressão e temperatura torna-se mais factível. Outro ponto forte é a possibilidade de adquirir dados em sistemas muito pequenos, dos quais não seria possível obter informações a partir de medições macroscópicas.

O estudo comparativo entre os campos de força usados para representar o hidrogênio ( $H_2$ ) mostrou que nem sempre o modelo com mais tipos de interações representa melhor o comportamento termodinâmico. As simulações de dinâmica molecular obtiveram excelentes previsões de propriedades termodinâmicas a partir de um campo de força parametrizado por uma equação de estado. É importante ressaltar que a possibilidade de calcular propriedades de transporte aumenta consideravelmente as aplicações da técnica, já que as equações de estado não conseguem prever estas propriedades.

O campo de forças proposto SAFT- $\gamma$  Mie para o  $H_2$ , concebido a partir da SAFT-VR Mie com um único sítio, representou bem as propriedades termodinâmicas na faixa de temperatura e pressão estudadas, superando os resultados da EdE, tanto quantitativamente, quanto qualitativamente. O campo de forças proposto também possibilitou o cálculo da autodifusão do  $H_2$  e obteve valores satisfatórios entre 50 MPa e 200 MPa. Isto aumenta a abrangência de aplicações nas quais as simulações podem ser aplicadas.

Sabendo que o campo de forças escolhido para a representação do  $H_2$  é adequado, foi possível realizar simulações de nanovazamentos. Na construção da metodologia, observaram-se dificuldades para relacionar as propriedades obtidas em escala molecular com as observações macroscópicas. Soluções foram encontradas a partir da abordagem de simulações no não-equilíbrio. Apesar de haver flutuações, foi observado que estas não são proibitivas em relação a estudos pontuais. De forma que é possível obter dados confiá-

veis com poucas simulações partindo de configurações iniciais distintas. Foram observadas tendências nas propriedades do vazamento nanoscópico variando parâmetros geométricos e moleculares.

As metodologias desenvolvidas e resultados obtidos neste trabalho fundamentam uma nova área de estudo, que permite utilizar a dinâmica molecular para desenvolver modelos físicos de experimentos na escala nanométrica. Os experimentos computacionais realizados com campos de força adequados podem ser comparados a observações macroscópicas, quando feitas as devidas considerações.

### **Sugestões Para Trabalhos Futuros**

Durante o desenvolvimento do trabalho, observou-se que a parametrização da SAFT-VR Mie pode gerar campos de força muito bons para simulações moleculares. Seria de grande valia um estudo de parametrizações de moléculas pela SAFT-VR Mie com diferentes funções objetivo para obtenção de melhores propriedades de transporte via simulação molecular.

Sugere-se o estudo de outras propriedades de transporte como viscosidade e condutividade térmica. O teste do modelo fará com que se possa conhecer mais sobre suas características.

No trabalho foi observado que os efeitos quânticos do  $H_2$  não foram necessários para determinação das propriedades termodinâmicas no equilíbrio, porém estes efeitos podem ser relevantes no nanovazamento.

Estudos de espessura e geometria da fenda podem ser realizados para comparações com dados macroscópicos. Também seria interessante investigar o equilíbrio de fases, realizando simulações em outros conjuntos. Fenômenos como a formação de ondas de choque não puderam ser analisados nas simulações deste estudo, porém o estudo de vazamentos resistidos por pressões de moléculas externas podem ser interessantes para comparações.

Neste trabalho, a parede que gerou o confinamento foi hipotética. Sugere-se estudar o coeficiente de difusão na parede, caso esta seja implementada de forma mais realista, assim, seria possível comparar propriedades do vazamento com o presente estudo.

## Referências

AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. Force field comparison and thermodynamic property calculation of supercritical CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using molecular dynamics simulations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 368, p. 80 – 90, 2014. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381214000727>>. Citado 6 vezes nas páginas 27, 28, 36, 40, 46 e 47.

AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. A. Transport properties of carbon dioxide and methane from molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 141, n. 13, p. 134101, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4896538>>. Citado 3 vezes nas páginas 39, 40 e 44.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 30, 31, 32, 33, 36, 38, 59 e 61.

ALLINGER, N. L. Conformational analysis. 130. mm2. a hydrocarbon force field utilizing v1 and v2 torsional terms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, n. 25, p. 8127–8134, 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00467a001>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

ALLINGER, N. L.; CHEN, K.; LII, J.-H. An improved force field (mm4) for saturated hydrocarbons. *Journal of Computational Chemistry*, v. 17, n. 5-6, p. 642–668, 1996. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291096-987X%28199604%2917%3A5%3C642%3A%3AAID-JCC6%3E3.0.CO%3B2-U>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

ARICO, A. S.; BRUCE, P.; SCROSATI, B.; TARASCON, J.-M.; SCHALKWIJK, W. V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. In: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. [S.l.]: World Scientific, 2011. p. 148–159. Citado na página 58.

AVENDAÑO, C.; LAFITTE, T.; GALINDO, A.; ADJIMAN, C. S.; JACKSON, G.; MÜLLER, E. A. SAFT- $\gamma$  force field for the simulation of molecular fluids. 1. a single-site coarse grained model of carbon dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 115, n. 38, p. 11154–11169, 2011. Citado 5 vezes nas páginas 28, 36, 47, 50 e 51.

BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation theory and equation of state for fluids. ii. a successful theory of liquids. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 47, n. 11, p. 4714–4721, 1967. Citado na página 50.

BHATTACHARYA, D.; LIE, G. Nonequilibrium gas flow in the transition regime: a molecular-dynamics study. *Physical Review A*, APS, v. 43, n. 2, p. 761, 1991. Citado na página 59.

BOSSEL, U.; ELIASSON, B.; TAYLOR, G. The future of the hydrogen economy: bright or bleak? *Cogeneration and Distributed Generation Journal*, Taylor & Francis, v. 18, n. 3, p. 29–70, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 40.

BUCH, V. Path integral simulations of mixed para-d<sub>2</sub> and ortho-d<sub>2</sub> clusters: The orientational effects. *The Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 10, p. 7610–7629, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.466854>>. Citado 3 vezes nas páginas 41, 42 e 44.

CASTIER, M.; BASHA, A.; KANES, R.; VÉCHOT, L. Discharge of non-reactive fluids from vessels. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 34, n. 4, p. 1149–1159, 2017. Citado na página 21.

CHEN, L.; GROSS, T.; KRIENKE, H.; LÜDEMANN, H.-D. T, p-dependence of the self-diffusion and spin–lattice relaxation in fluid hydrogen and deuterium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 11, p. 2025–2030, 2001. Citado 4 vezes nas páginas , 44, 53 e 54.

CHEN, S.; POSTOL, T.; SKÖLD, K. Study of self-diffusion in dense hydrogen gas by quasielastic incoherent neutron scattering. *Physical Review A*, APS, v. 16, n. 5, p. 2112, 1977. Citado na página 44.

COLINA, C.; OLIVERA-FUENTES, C.; SIPERSTEIN, F.; LISAL, M.; GUBBINS, K. Thermal properties of supercritical carbon dioxide by monte carlo simulations. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 29, n. 6-7, p. 405–412, 2003. Citado na página 36.

CORNELL, W. D.; CIEPLAK, P.; BAYLY, C. I.; GOULD, I. R.; MERZ, K. M.; FERGUSON, D. M.; SPELLMEYER, D. C.; FOX, T.; CALDWELL, J. W.; KOLLMAN, P. A. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00124a002>>. Citado na página 25.

CYGAN, R. T.; ROMANOV, V. N.; MYSHAKIN, E. M. Molecular simulation of carbon dioxide capture by montmorillonite using an accurate and flexible force field. *The Journal*

of *Physical Chemistry C*, v. 116, n. 24, p. 13079–13091, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp3007574>>. Citado na página 28.

DARKRIM, F.; LEVESQUE, D. Monte carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 109, n. 12, p. 4981–4984, 1998. Citado 4 vezes nas páginas 41, 42, 44 e 47.

DILLON, A.; JONES, K.; BEKKEDAHL, T.; KIANG, C.; BETHUNE, D.; HEBEN, M. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 386, n. 6623, p. 377, 1997. Citado na página 58.

DINCER, I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, n. 2, p. 157 – 175, 2000. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032199000118>>. Citado na página 21.

DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 34, p. 11094 – 11111, 2015. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914034119>>. Citado na página 21.

DUFAL, S.; LAFITTE, T.; GALINDO, A.; JACKSON, G.; HASLAM, A. J. Developing intermolecular-potential models for use with the SAFT-VR mie equation of state. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 61, n. 9, p. 2891–2912, 2015. Citado na página 49.

ERVIK, Â.; MEJÍA, A.; MÜLLER, E. A. Bottled SAFT: A web app providing SAFT- $\gamma$  mie force field parameters for thousands of molecular fluids. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 56, n. 9, p. 1609–1614, 2016. PMID: 27556884. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.6b00149>>. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 51.

FIATES, J.; SANTOS, R. R. C.; NETO, F. F.; FRANCESCONI, A. Z.; SIMOES, V.; VIANNA, S. S. An alternative cfd tool for gas dispersion modelling of heavy gas. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Elsevier, v. 44, p. 583–593, 2016. Citado na página 59.

FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Elsevier, 2001. v. 1. Citado 3 vezes nas páginas 31, 33 e 60.

GONZÁLEZ, M. Force fields and molecular dynamics simulations. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, EDP Sciences, v. 12, p. 169–200, 2011. Citado na página 30.

GREEN, M. S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. ii. irreversible processes in fluids. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 22, n. 3, p. 398–413, 1954. Citado na página 38.

HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. [S.l.]: Academic Press, 2013. Citado na página 38.

HARASHIMA, A. *Advances in Chemical Physics*. [S.l.]: Interscience Publishers, 1958. v. 1. 203 p. Citado na página 37.

HEINZ, H. Calculation of local and average pressure tensors in molecular simulations. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 33, n. 9-10, p. 747–758, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/08927020701308828>>. Citado na página 37.

HEYES, D. M.; SMITH, E. R.; DINI, D.; ZAKI, T. A. The equivalence between volume averaging and method of planes definitions of the pressure tensor at a plane. *The Journal of Chemical Physics*, v. 135, n. 2, p. 024512, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3605692>>. Citado na página 38.

HIJES, P. M. de; SANZ, E.; JOLY, L.; VALERIANI, C.; CAUPIN, F. Viscosity and self-diffusion of supercooled and stretched water from molecular dynamics simulations. *arXiv preprint arXiv:1805.11957*, 2018. Citado na página 39.

HOANG, H.; GALLIERO, G. Local viscosity of a fluid confined in a narrow pore. *Physical Reviews E*, American Physical Society, v. 86, p. 021202, Aug 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.86.021202>>. Citado 3 vezes nas páginas 38, 65 e 70.

HOCKNEY, R.; GOEL, S.; EASTWOOD, J. Quiet high-resolution computer models of a plasma. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 148–158, 1974. Citado na página 33.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Reviews A*, American Physical Society, v. 31, p. 1695–1697, Mar 1985. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695>>. Citado na página 42.

HUG, S. Classical molecular dynamics in a nutshell. In: \_\_\_\_\_. *Biomolecular Simulations: Methods and Protocols*. Totowa, NJ: Humana Press, 2013. p. 127–152. ISBN 978-1-62703-017-5. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-1-62703-017-5\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-62703-017-5_6)>. Citado na página 31.

IRVING, J.; KIRKWOOD, J. G. The statistical mechanical theory of transport processes. iv. the equations of hydrodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 18, n. 6, p. 817–829, 1950. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 60.

JOHNSON, A. N.; WRIGHT, J. D.; NAKAO, S.-i.; MERKLE, C.; MOLDOVER, M. R. The effect of vibrational relaxation on the discharge coefficient of critical flow venturis. *Flow Measurement and Instrumentation*, Elsevier, v. 11, n. 4, p. 315–327, 2000. Citado na página 59.

JONES, J. E.; CHAPMAN, S. On the determination of molecular fields; i. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 106, n. 738, p. 441–462, 1924. Citado na página 41.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja9621760>>. Citado na página 25.

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*, The Physical Society of Japan, v. 12, n. 6, p. 570–586, 1957. Citado na página 38.

KUBO, R. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, v. 29, n. 1, p. 255, 1966. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/29/i=1/a=306>>. Citado na página 38.

LAFITTE, T.; APOSTOLAKOU, A.; AVENDAÑO, C.; GALINDO, A.; ADJIMAN, C. S.; MÜLLER, E. A.; JACKSON, G. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from mie segments. *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, n. 15, p. 154504, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4819786>>. Citado 3 vezes nas páginas 26, 36 e 40.

LAGACHE, M.; UNGERER, P.; BOUTIN, A.; FUCHS, A. Prediction of thermodynamic derivative properties of fluids by monte carlo simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 19, p. 4333–4339, 2001. Citado na página 36.

LEACHMAN, J. W.; JACOBSEN, R. T.; PENONCELLO, S.; LEMMON, E. W. Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, NIST, v. 38, n. 3, p. 721–748, 2009. Citado na página 46.

LEVITT, M.; WARSHEL, A. Computer simulation of protein folding. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 253, n. 5494, p. 694, 1975. Citado na página 29.

LII, J. H.; ALLINGER, N. L. Molecular mechanics. the mm3 force field for hydrocarbons. 3. the van der waals' potentials and crystal data for aliphatic and aromatic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, v. 111, n. 23, p. 8576–8582, 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00205a003>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

LINSTROM, P.; MALLARD, W. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD, 2018. v. 20899. Disponível em: <<https://doi.org/10.18434/T4D303>>. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 54.

LONG, Y.; PALMER, J. C.; COASNE, B.; BARTKOWIAK, M. Śliwiska; GUBBINS, K. E. Pressure enhancement in carbon nanopores: a major confinement effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 17163–17170, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21407A>>. Citado na página 37.

LOPES, J. T.; FRANCESCONI, A. Z.; VIANNA, S. S. Modelling of source term from accidental release of pressurised co2. *Process Safety and Environmental Protection*, Elsevier, v. 113, p. 88–96, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 59.

MACEDO, H.; LUIZ, A. M. *Termodinâmica Estatística*. [S.l.]: Blücher, 1975. v. 1. Citado 3 vezes nas páginas 34, 35 e 69.

MACKERELL, A. D.; BASHFORD, D.; BELLOTT, M.; DUNBRACK, R. L.; EVANSECK, J. D.; FIELD, M. J.; FISCHER, S.; GAO, J.; GUO, H.; HA, S.; JOSEPH-MCCARTHY, D.; KUCHNIR, L.; KUCZERA, K.; LAU, F. T. K.; MATTOS, C.; MICHNICK, S.; NGO, T.; NGUYEN, D. T.; PRODHOM, B.; REIHER, W. E.; ROUX, B.; SCHLENKRICH, M.; SMITH, J. C.; STOTE, R.; STRAUB, J.; WATANABE, M.; WIÓRKIEWICZ-KUCZERA, J.; YIN, D.; KARPLUS, M. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 18, p. 3586–3616, 1998. PMID: 24889800. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp973084f>>. Citado na página 25.

MAHGEREFTEH, H.; SAHA, P.; ECONOMOU, I. G. Fast numerical simulation for full bore rupture of pressurized pipelines. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 45, n. 6, p. 1191–1201, 1999. Citado na página 21.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp972543+>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

- MASON, E. A. Transport properties of gases obeying a modified buckingham (exp-six) potential. *The Journal of Chemical Physics*, v. 22, n. 2, p. 169–186, 1954. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1740026>>. Citado na página 26.
- MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. Dreiding: a generic force field for molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 26, p. 8897–8909, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100389a010>>. Citado na página 25.
- MCQUARRIE, D. *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2000. ISBN 9781891389153. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=itcpPnDnJM0C>>. Citado 4 vezes nas páginas 25, 38, 43 e 44.
- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953. Citado na página 33.
- MIE, G. Zur kinetischen theorie der einatomigen körper. *Annalen der Physik*, v. 316, n. 8, p. 657–697, 1903. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19033160802>>. Citado 3 vezes nas páginas 26, 41 e 61.
- MONTICELLI, L.; TIELEMAN, D. P. Force fields for classical molecular dynamics. In: \_\_\_\_\_. *Biomolecular Simulations: Methods and Protocols*. Totowa, NJ: Humana Press, 2013. p. 197–213. ISBN 978-1-62703-017-5. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-1-62703-017-5\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-62703-017-5_8)>. Citado na página 25.
- NIKOLAIDIS, I. K.; FRANCO, L. F.; VECHOT, L. N.; ECONOMOU, I. G. Modeling of physical properties and vapor – liquid equilibrium of ethylene and ethylene mixtures with equations of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 470, p. 149 – 163, 2018. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381218300293>>. Citado 4 vezes nas páginas 41, 42, 48 e 49.
- NOID, W. G. Systematic methods for structurally consistent coarse-grained models. In: \_\_\_\_\_. *Biomolecular Simulations: Methods and Protocols*. Totowa, NJ: Humana Press, 2013. p. 487–531. ISBN 978-1-62703-017-5. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-1-62703-017-5\\_19](https://doi.org/10.1007/978-1-62703-017-5_19)>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 29.
- NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.447334>>. Citado na página 42.
- OOSTENBRINK, C.; VILLA, A.; MARK, A. E.; GUNSTEREN, W. F. V. A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: The gromos force-field

parameter sets 53a5 and 53a6. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 13, p. 1656–1676, 2004. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20090>>. Citado na página 25.

PANWAR, N.; KAUSHIK, S.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 3, p. 1513 – 1524, 2011. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110004065>>. Citado na página 21.

PEREZ-BLANCO, M. E.; MAGINN, E. J. Molecular dynamics simulations of co2 at an ionic liquid interface: Adsorption, ordering, and interfacial crossing. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 36, p. 11827–11837, 2010. PMID: 20687572. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp103862v>>. Citado na página 28.

PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. Citado na página 42.

RAPPE, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD, W. A.; SKIFF, W. M. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00051a040>>. Citado na página 25.

RITCHIE, D. M. The development of the c language. *ACM Sigplan Notices*, v. 28, n. 3, p. 201–208, 1993. Citado na página 59.

ROSI, N. L.; ECKERT, J.; EDDAOUDI, M.; VODAK, D. T.; KIM, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 300, n. 5622, p. 1127–1129, 2003. Citado na página 58.

SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. In: \_\_\_\_\_. *Materials for Sustainable Energy*. [s.n.], 2010. p. 265–270. Disponível em: <[https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814317665\\_0038](https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814317665_0038)>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 40 e 58.

SCHOFIELD, P.; HENDERSON, J. R.; ROWLINSON, J. S. Statistical mechanics of inhomogeneous fluids. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 379, n. 1776, p. 231–246, 1982. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1982.0015>>. Citado na página 37.

SHIN, H.-h.; SUH, D.; YOON, W.-s. Non-equilibrium molecular dynamics of nanojet injection in a high pressure environment. *Microfluidics and Nanofluidics*, Springer, v. 5, n. 4, p. 561–570, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 65.

SHINODA, W.; SHIGA, M.; MIKAMI, M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 13, p. 134103, 2004. Citado na página 42.

SRIVASTAVA, D.; SANTISO, E. E.; GUBBINS, K. E. Pressure enhancement in confined fluids: Effect of molecular shape and fluid–wall interactions. *Langmuir*, v. 33, n. 42, p. 11231–11245, 2017. PMID: 28910534. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02260>>. Citado 3 vezes nas páginas 38, 65 e 70.

SUÁREZ-IGLESIAS, O.; MEDINA, I.; SANZ, M. d. I. Á.; PIZARRO, C.; BUENO, J. L. Self-diffusion in molecular fluids and noble gases: Available data. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 60, n. 10, p. 2757–2817, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00323>>. Citado na página 44.

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*, AIP, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982. Citado 3 vezes nas páginas 33, 42 e 59.

TAZI, S.; BOŢAN, A.; SALANNE, M.; MARRY, V.; TURQ, P.; ROTENBERG, B. Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 24, n. 28, p. 284117, 2012. Citado na página 39.

TODD, B. D.; EVANS, D. J.; DAIVIS, P. J. Pressure tensor for inhomogeneous fluids. *Physical Reviews E*, American Physical Society, v. 52, p. 1627–1638, Aug 1995. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.52.1627>>. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 67.

TOLMAN, R. C. *The principles of statistical mechanics*. [S.l.]: Courier Corporation, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 65.

TRAVIS, K. P.; GUBBINS, K. E. Poiseuille flow of lennard-jones fluids in narrow slit pores. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 112, n. 4, p. 1984–1994, 2000. Citado na página 59.

TRAVIS, K. P.; TODD, B.; EVANS, D. J. Departure from navier-stokes hydrodynamics in confined liquids. *Physical Review E*, APS, v. 55, n. 4, p. 4288, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 67.

URSUA, A.; GANDIA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, v. 100, n. 2, p. 410–426, Feb 2012. ISSN 0018-9219. Citado na página 21.

VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Reviews*, American Physical Society, v. 159, p. 98–103, Jul 1967. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98>>. Citado na página 34.

WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSEN, H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 54, n. 12, p. 5237–5247, 1971. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1674820>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 59.

WEI, W.; LIU, H.; DENG, L.; JIA, M.; XIE, M. Nonequilibrium molecular dynamics modeling of a fuel nanojet in sub/supercritical environments: Chamber pressure effects on characteristics of the gas–liquid interface. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, Taylor & Francis, v. 22, n. 1, p. 52–66, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15567265.2017.1390630>>. Citado na página 63.

WOOLLEY, H. W.; SCOTT, R. B.; BRICKWEDDE, F. *Compilation of thermal properties of hydrogen in its various isotopic and ortho-para modifications*. [S.l.]: Citeseer, 1948. Citado na página 46.

WU, H.; CHEN, J.; LIU, H. Molecular dynamics simulations about adsorption and displacement of methane in carbon nanochannels. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 24, p. 13652–13657, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02436>>. Citado na página 72.

YANG, Q.; ZHONG, C. Molecular simulation of adsorption and diffusion of hydrogen in metal-organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 24, p. 11862–11864, 2005. PMID: 16852458. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp051903n>>. Citado 4 vezes nas páginas 41, 42, 44 e 47.

YEH, I.-C.; HUMMER, G. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 40, p. 15873–15879, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0477147>>. Citado 3 vezes nas páginas 39, 44 e 53.

ZHANG, Y.; OTANI, A.; MAGINN, E. J. Reliable viscosity calculation from equilibrium molecular dynamics simulations: A time decomposition method. *Journal of Chemical The-*

*ory and Computation*, v. 11, n. 8, p. 3537–3546, 2015. PMID: 26574439. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00351>>. Citado na página 69.

ZHOU, S.; SOLANA, J. Low temperature behavior of thermodynamic perturbation theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 48, p. 11528–11537, 2009. Citado na página 50.

ZWANZIG, R. W. High-temperature equation of state by a perturbation method. i. nonpolar gases. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 22, n. 8, p. 1420–1426, 1954. Citado na página 50.

# Apêndices

# APÊNDICE A – Arquivo de entrada para simulações do H<sub>2</sub> SAFT- $\gamma$ Mie no LAMMPS

```

echo none
##### Inicialização
##### Constantes
variable atm2MPa equal 0.101325 # Conversão de atm para MPa
##### Abertura de arquivos
variable lammps_input index lammps_input.dat
variable logdump index LAMMPS.thermo100
##### Condições do fluido
variable T equal 100.15 # Temperatura / K
variable P equal 10.0/>{atm2MPa}# Pressão / MPa
##### Parametros de simulação
variable cutoff equal 12.6 # Raio de corte
variable dt equal 1.0 # Passo de tempo / fs
variable run_eq equal 5000000 # Tempo de equilíbrio / fs
variable run_prod equal 10000000# tempo de simulação /fs
variable therm_out equal 1000.0 # Frequência de aquisição de propriedades termodinâmicas
variable seed equal 123456789 # Semente de numeros aleatórios
variable Tdamp equal 100.0 # dump de temperatura para o comando fix
variable Pdamp equal 1000.0 # dump de pressão para o comando fix
variable etol equal 1.0e-4 # Tolerância de energia para o comando minimize
variable ftol equal 1.0e-6 # Tolerância de força para o comando minimize
variable maxiter equal 1000.0 # Número máximo de iterações para o comando minimize
variable maxeval equal 100000.0 # Número máximo de avaliações de energia e força

##### Interações moleculares

units real # fs, A, atm, K, kcal/mol
atom_style full # Interações moleculares e de carga
pair_style mie/cut ${cutoff} # Mie
pair_modify mix arithmetic tail yes# Combinação aritmética e correções de longo alcance

```

```
##### Definição dos átomos
read_data ${lammps_input}
pair_coeff 1 1 0.036475132 3.1586 7.813 6.
velocity all create ${T} ${seed} mom yes rot yes dist gaussian
minimize ${etol} ${ftol} ${maxiter} ${maxeval}
##### Configurações de simulação
timestep ${dt} fix fnpt all npt temp ${T} ${T} ${Tdamp} iso ${P} ${P} ${Pdamp}
##### Equilibração
run ${run_eq}
reset_timestep 0
##### Configurações de saída de parâmetros
log ${logdump}
thermo ${therm_out}
thermo_style custom step press vol temp pe ke etotal enthalpy evdwl ecoul etail elong
##### Produção
run ${run_prod}
```

# APÊNDICE B – Arquivo de entrada para simulações do H<sub>2</sub> SAFT- $\gamma$ Mie no LAMMPS para o cálculo do coeficiente de autodifusão

```
##### Inicialização
units real          # fs, A, atm, K, kcal/mol
atom_style full    # Interações moleculares e de carga
##### Condições do fluido
variable VTEMP     equal 296.0 # Temperatura / K
variable VPRES     equal 986.923 # Pressão / atm
##### Parâmetros de simulação
variable NRUNEQ    equal 5000000 # Tempo de equilíbrio / fs
variable NRUNPD    equal 2000000 # tempo de simulação /fs
##### Constantes
variable GTOKG     equal 1E-3    # Conversão de g para Kg
variable DCONV     equal ${GTOKG}/${AVOGAD}/${A3TOM3} # Conversão de densidade
variable AVOGAD    equal 6.0221409E23 # Número de Avogadro
variable A3TOM3    equal 1E-30   # Conversão Angstrom3-Metro3
##### Abertura de arquivos
read_data hyd.data
include hyd.ff
##### Configuração da caixa de simulação
boundary p p p
replicate 8 8 8
timestep 1.0
neighbor 2.0 bin
neigh_modify      every 1 delay 0 check yes
velocity all create ${VTEMP} 123456789
##### Equilibração (NPT)
```

```
fix equil all npt temp ${VTEMP} ${VTEMP} 100.0 iso ${VPRES} ${VPRES} 1000.0
##### Configurações de saída de parâmetros
thermo 200
thermo_style custom step temp press v_DENSITY etotal
##### Equilíbrio
run ${NRUNEQ}
##### Produção (NVT)
unfix          equil
reset_timestep 0
fix prod1 all nvt temp ${VTEMP} ${VTEMP} 100.0
##### Configurações de saída de parâmetros
log LAMMPS.thermo1
thermo 200
thermo_style custom step temp press etotal vol pxx pyy pzz pxy pxz pyz
dump dump1 all custom 200 out1.xyz id type xu yu zu
##### Produção
run ${NRUNPD}
```

Arquivo de entrada hyd.data com informações do campo de forças SAFT- $\gamma$  Mie para o H<sub>2</sub>.

```
1 atoms
1 atom types
0.0 4.0 xlo xhi
0.0 4.0 ylo yhi
0.0 4.0 zlo zhi
Masses
1 2.016
Atoms
1 1 1 0.0 1.0000 1.0000 1.0000
```

Arquivo de entrada hyd.ff com informações do campo de forças SAFT- $\gamma$  Mie para o H<sub>2</sub>.

```
pair_style mie/cut 12.6
pair_modify tail yes
pair_coeff 1 1 0.036475132 3.1586 7.813 6.0
```