



DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR EM NÃO EQUILÍBRIO DOS COEFICIENTES DE TERMODIFUSÃO DE MISTURAS

Filipe Arantes Furtado

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Charlles Rubber de Almeida Abreu

Rio de Janeiro

Julho de 2017

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR EM
NÃO EQUILÍBRIO DOS COEFICIENTES DE TERMODIFUSÃO DE MISTURAS

Filipe Arantes Furtado

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Professor Frederico Wanderley Tavares, D.Sc

Prof. Charles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc.

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Bruno Araujo Cautiero Horta, D.Sc.

Prof. Gerson Luiz Vieira Coelho, Dr.-Ing.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2017

Furtado, Filipe Arantes

Determinação experimental e via simulação molecular em não equilíbrio dos coeficientes de termodifusão de misturas/ Filipe Arantes Furtado – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXII, 179 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador(es): Frederico Wanderley Tavares

Charles Rubber de Almeida Abreu

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 166-179.

1. Termodinâmica de não equilíbrio. 2. Dinâmica Molecular. 3. Termodifusão. I. Tavares, Frederico Wanderley *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais, com imensa gratidão.

*“Porque quem sou eu, e quem é o meu povo para
dar voluntariamente estas coisas? Porque tudo
vem de Ti e das Tuas próprias mão o damos”*

1 Crônicas 29.14

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pois sem a misericórdia d'Ele, nada poderia ter sido feito. Ainda a Deus por preparar cuidadosamente o caminho trilhado até aqui. Cada falha e cada sucesso contribuíram sobremaneira para o crescimento contínuo que experimento dia-a-dia. Novamente a Deus, pois foi Ele quem colocou cada uma das pessoas, a quem agradeço aqui, na minha vida.

Aos meus pais, que desde a minha infância se esforçaram para que eu pudesse chegar onde cheguei. Minhas falhas são somente minhas, e meus sucessos se devem a Deus e a eles. A vocês, que se esforçaram e se anularam tanto, minha eterna gratidão.

A minha noiva Melise, que entendeu meus momentos de ausência e me apoiou nos momentos difíceis.

Ao meu irmão, por ser sempre um amigo dedicado e fiel.

Aos meus orientadores no Brasil, professores Frederico Tavares e Charles Abreu. Foi devido à confiança de ambos que pude percorrer o meu caminho no doutorado. Não somente percorrer o meu caminho, mas ainda trilhar caminhos que eu nem sonhava serem possíveis. Agradeço por confiarem na minha capacidade, mais ainda por confiarem nela até mesmo quando eu duvidava. Agradeço ainda a vocês pela paciência e prontidão, nunca negando uma palavra amiga, um conselho no campo da ciência, um conselho no campo da vida e sempre tendo tempo para ouvir. Agradeço ainda a todas as críticas, que sem exceção foram construtivas.

Ao meu orientador no exterior, professor Abbas Firoozabadi, que apostou no meu sucesso, sem mesmo me conhecer, em uma área da pesquisa que demanda tanto esforço e capacidade. Que em meus momentos de dificuldade e desânimo apostou fichas preciosas no meu trabalho.

Aos amigos do Laboratório ATOMS e da UFRJ, Pedro Alijó, Ana Silveira, Guilherme Carneiro, Iuri Segtovich, Hermes, Renata, Cauê, Thiago, Troner, Arthur, Dheiver, Jéssica, Rafael e Fellipe. À Nathália, que sempre auxiliou em todos os processos burocráticos. Agradeço a todos pelos ótimos momentos passados juntos, e por fazerem do ATOMS um lugar especial, que será sempre lembrado com carinho.

Aos membros da banca que se disponibilizaram a ler o material desta tese. Em especial ao professor Paulo Lage, que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho

durante os seminários; e ao professor Gerson Coelho, que acompanhou meu desenvolvimento acadêmico no mestrado e agora pode ver os frutos do doutorado.

Aos professores e a chefia do DEQ da UFRRJ, por me apoiarem para completar mais esta etapa.

Aos amigos em Barra do Pirai, que proporcionaram tempos de descontração em momentos oportunos.

Ao Seongseop Kim, um grande amigo feito no exterior. Levarei essa amizade no coração até o fim da vida.

Ao CNPq e FAPERJ pelo auxílio financeiro, possibilitando completar este trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR EM NÃO EQUILÍBRIO DOS COEFICIENTES DE TERMODIFUSÃO DE MISTURAS

Filipe Arantes Furtado

Julho/2017

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Charlles Rubber de Almeida Abreu

Programa: Engenharia Química

O objetivo principal desta tese foi obter os coeficientes de termodifusão (D_T) em misturas binárias, experimentalmente e via dinâmica molecular em não equilíbrio. Uma unidade experimental de deflexão de feixe de laser foi aprimorada e utilizada na determinação de D_T e dos coeficientes de difusão de Fick (D_{12}) de 4 misturas binárias contendo um composto aromático (isobutilbenzeno) e 4 diferentes n-alcanos (n-hexano, n-octano, n-decano e n-dodecano) em 5 composições a 25°C e 1 atm. A unidade experimental foi validada pela determinação de D_{12} e D_T de misturas amplamente estudadas na literatura. Efeitos de concentração e tamanho de cadeia foram avaliados, contribuindo para o entendimento do comportamento de misturas binárias constituídas por um composto aromático e n-alcanos. No âmbito teórico-computacional, um novo algoritmo de dinâmica molecular em não equilíbrio foi proposto para a imposição de gradientes de temperatura em uma caixa de simulação. O algoritmo tem por objetivo diminuir a variação artificial de energia comumente presente em algoritmos de não equilíbrio. O algoritmo proposto foi comparado com algoritmos amplamente utilizados na literatura, mostrando-se superior em todos os casos estudados. Os parâmetros de simulação para obtenção do coeficiente de Soret via dinâmica molecular foram avaliados, sendo possível demonstrar as principais causas de erro observadas nesse tipo de simulação. Os resultados desta tese compreendem o estudo de misturas até então não avaliadas na literatura, bem como a proposta de um novo algoritmo de simulação molecular, possibilitando ampliar o conhecimento acerca do fenômeno de termodifusão.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EXPERIMENTAL AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION APPLIED TO
THE DETERMINATION OF THERMODIFFUSION COEFFICIENTS IN
HYDROCARBON MIXTURES

Filipe Arantes Furtado

July/2017

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

Charles Rubber de Almeida Abreu

Department: Chemical Engineering

The objective of this thesis is to obtain the thermodiffusion (D_T) coefficients of binary mixtures using experimental and non-equilibrium molecular dynamics simulation methods. A new Optical Beam Deflection setup was used to determine the Fickian diffusion (D_{12}) and D_T coefficients for 4 binary mixtures consisting of isobutylbenzene and 4 n-alkanes (n-hexane, n-octane, n-decane and n-dodecane) at 5 mass compositions, 1 atm, and 25°C. The experimental setup was validated by determining D_{12} and D_T of binary mixtures exhaustively studied in the literature. Concentration and molecular shape effects were evaluated in order to improve the knowledge of the interaction of an aromatic and an n-alkane. A new non-equilibrium molecular dynamics algorithm was developed in order to impose temperature gradients in the simulation while conserving both the total linear momentum and the energy of the system. The algorithm aims at diminishing the energy drift commonly observed in such methods. The proposed algorithm was tested against other algorithms largely used in the literature, and was shown to be superior in tackling the energy drift problem for all cases studied. The simulation parameters for determination of Soret (S_T) coefficient were evaluated. It was possible to highlight the sources of errors usually observed when such methods are employed. The experimental results of this thesis include mixtures that were not previously studied as well as a new molecular dynamics algorithm. Altogether, the results obtained in this work contribute to the knowledge about thermodiffusion.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 – Coeficientes de Transporte: Sua Importância e Determinação.....	1
1.2 – Objetivos Gerais da Tese De Doutorado.....	3
1.3 – Escopo do Documento	4
1.4 – Contribuições para a Literatura	5
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	6
2.1 – Termodinâmica de Não Equilíbrio	6
2.1.1 – Equilíbrio local e balanço de entropia.....	7
2.1.2 – Equações fenomenológicas	13
2.1.3 – Teorema de Curie e Reciprocidade de Onsager	15
2.2 – O Fenômeno da Termodifusão	17
2.2.1 – Introdução	17
2.2.2 – Equações de transporte e termodifusão.....	20
2.2.3 – Determinação experimental do coeficiente de termodifusão	24
2.3 – Coeficientes de Transporte Via Dinâmica Molecular.....	27
2.3.1 – Coeficientes de transporte por dinâmica molecular em equilíbrio	28
2.3.2 – Dinâmica Molecular de Não equilíbrio: Método Sintético	32
2.3.3 – Dinâmica Molecular em Não equilíbrio: Método Direto	34
2.3.3.1 – Algoritmo de Müller-Plathe.....	37
2.3.3.2 – Algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos	40
2.3.3.3 – Modificações para moléculas rígidas	41
2.3.3.4 – Determinação do coeficiente de Soret e termodifusão via BD-NEMD.....	43
2.3.3.5 – Desvantagens dos métodos tipo PeX e HeX.....	45
Capítulo 3 – Determinação experimental dos coeficientes de Difusão e Termodifusão de misturas binárias de isobutilbenzeno e n-alcenos em diferentes concentrações por deflexão de feixe de laser	49
3.1 – Materiais e Métodos	50
3.1.1 – Materiais, sistemas estudados e preparo de amostra.....	50
3.1.2 – Procedimento experimental.....	51
3.1.2.1 – Unidade experimental com Deflexão de Feixe de Laser	51
3.1.2.2 – Calibração do detector de posição do laser e sensores de temperatura	56
3.1.2.3 – Equações de Trabalho e condução do experimento	59

3.1.2.4 – Determinação dos índices de refração e fatores de contraste	64
3.1.2.5 – O problema de estimação de parâmetros	65
3.1.2.6 – Influência das características moleculares nos coeficientes de transporte	67
3.2 – Resultados e Discussão	71
3.2.1 – Calibração do detector de posição	71
3.2.2 – Análise de sensibilidade do sensor de temperatura.....	72
3.2.3 – Índices de refração.....	75
3.2.4 – Fatores de contraste	76
3.2.5 – Validação da unidade experimental e coeficientes de transporte obtidos	79
3.2.6 – Análise de Sensibilidade aos fatores de contraste.....	87
3.2.7 – Efeito do Tamanho de Cadeia nos Coeficientes de Difusão e Termodifusão	89
3.2.8 – Dependência dos coeficientes de difusão e termodifusão com a concentração.....	95
3.3 – Conclusões Parciais	99
Capítulo 4 – Um novo algoritmo para determinação de coeficientes de transporte utilizando dinâmica molecular	101
4.1 – Proposta de Algoritmo de Não equilíbrio Para Dinâmica Molecular	102
4.2 – Metodologia	111
4.2.1 – Avaliação do algoritmo proposto.....	111
4.2.2 – Parâmetros para avaliação dos algoritmos	112
4.2.3 – Detalhes da simulação.....	113
4.2.3.1 – Campos de força utilizados.....	114
4.2.3.2 – Determinação das massas específicas de substâncias puras	119
4.2.3.3 – Obtenção das configurações iniciais	120
4.2.4 – Determinação da condutividade térmica.....	121
4.2.5 – Determinação do coeficiente de Soret	123
4.2.6 – Determinação das incertezas	125
4.3 – Resultados e Discussão	127
4.3.1 – Determinação das Massas Específicas	127
4.3.2 – Avaliação do algoritmo proposto na determinação da condutividade térmica.....	128
4.3.2.1 – Sistema de n-octano a 300 K e 1 atm.....	129
4.3.2.2 – Sistemas de água a 323 K e 1 atm.....	137
4.3.2.3 – Sistema de argônio próximo ao ponto triplo.....	142
4.3.2.4 – Conclusões Parciais.....	143
4.3.3 – Parâmetros que influenciam a determinação de S_T para o algoritmo PeX de Nieto-Drighi e Avalos	144

4.3.3.1 – Conclusões Parciais.....	159
Capítulo 5 – Considerações Finais e Propostas para trabalhos futuros	161
5.1 – Considerações finais	161
5.2 – Propostas para trabalhos futuros.....	164
Referências Bibliográficas	166

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Esquema de uma coluna termogravitacional utilizada para determinação dos coeficientes de termodifusão de misturas líquidas. (Adaptado de SNIRIVASAN e SAGHIR, 2011).	25
Figura 2.2 – Esquema de unidade experimental com deflexão de feixe de laser para determinação dos coeficientes de difusão (D_{12}) e termodifusão (D_T). Pontos A e B indiciam, respectivamente, as posições do laser no início e ao final do experimento. (Adaptado de SNIRIVASAN e SAGHIR, 2011).	26
Figura 2.3- Caixa de simulação dividida em N regiões de igual espessura.....	34
Figura 2.4 - Esquema de troca do algoritmo PeX de MÜLLER-PLATHE (1997).....	38
Figura 3.1- Esquema da unidade experimental.....	52
Figura 3.2– Visão detalhada da célula experimental construída.....	52
Figura 3.3– Esquema de ligação do hardware de aquisição de dados e dos equipamentos que geram ou recebem sinal na unidade experimental.	55
Figura 3.4- Fotografias da unidade experimental. a) célula experimental; b) <i>frame</i> de vidro utilizado; c) unidade experimental de deflexão de feixe de laser (OBD – <i>Optical Beam Deflection</i>).	56
Figura 3.5 – Representação esquemática de uma ponte Wheatstone.	57
Figura 3.6 – Pontos experimentais para determinação da curva de calibração do sensor de posição do laser.	72
Figura 3.7– Comparação da temperatura medida pelos sensores com a temperatura de um padrão (banho termostático).	73
Figura 3.8 – Variação temporal da temperatura nas placas de cobre durante o experimento.....	74
Figura 3.9 – Flutuações da temperatura no estado estacionário. a) Temperatura da placa de cobre superior; b) Temperatura da placa de cobre inferior.	74
Figura 3.10 – Coeficientes de difusão D_{12} do sistema tolueno(1) – n-hexano(2) a 25°C e comparadas com valores experimentais da literatura. Metodologias: OBD – <i>Optical Beam Deflection</i> , TDFRS – <i>Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering</i> . Referências: a – GHAI e DULLIEN (1978); b - ZHANG <i>et al.</i> (1996); c - KÖHLER e MÜLLER (1995); d - MEZQUIA <i>et al.</i> (2014).	80
Figura 3.11 - Coeficientes de Soret S_T do sistema tolueno(1) – n-hexano(2) a 25°C comparados com valores experimentais encontrados na literatura. Metodologias: OBD – <i>Optical Beam Deflection</i> ; TDFRS – <i>Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering</i> ; TGC – <i>Thermogravitational column</i> . Referências: a - ZHANG <i>et al.</i> (1996); b – BOU-ALI <i>et al.</i> (1998); c - KÖHLER e MÜLLER (1995); d - MEZQUIA <i>et al.</i> (2014).....	80
Figura 3.12 - Coeficientes de difusão D_{12} do sistema isobutilbenzeno(1) – n-dodecano(2) a 25 °C. Metodologias: OBD – <i>Optical Beam Deflection</i> ; ODI – <i>Optical Digital Interferometry</i> . Referências: a– GEBHARDT <i>et al.</i> (2013); b- PLATTEN <i>et al.</i> (2003).....	83
Figura 3.13 -Coeficientes de termodifusão D_T do sistema isobutilbenzeno(1) – n-dodecano(2) a 25 °C. Metodologias: OBD – <i>Optical Beam Deflection</i> ; ODI – <i>Optical Digital Interferometry</i> . Referências: a – GEBHARDT <i>et al.</i> (2013); b – PLATTEN <i>et al.</i> (2003).....	83
Figura 3.14 - Coeficientes de Soret S_T do sistema isobutilbenzeno(1) – n-dodecano(2) a 25 °C. Metodologias: OBD – <i>Optical Beam Deflection</i> ; ODI – <i>Optical Digital Interferometry</i> . Referências: a– GEBHARDT <i>et al.</i> (2013); b- PLATTEN <i>et al.</i> (2003).....	84

Figura 3.15 – Deflexão experimental do laser obtida experimentalmente (curva azul) em comparação com a determinada utilizando os parâmetros estimados (curva laranja). Os gráficos menores são regiões específicas em escala aumentada. Mistura de IBB-nC12 com fração mássica igual a 0,500 e temperatura de 25°C.	86
Figura 3.16– Deflexão causada pelo gradiente de temperatura (curva em laranja), deflexão causada pelo gradiente de concentração (curva azul) e deflexão total (curva preta) do laser. Mistura de IBB-nC12 com fração mássica igual a 0,500 e temperatura de 25°C.....	86
Figura 3.17 – Gráficos de análise de sensibilidade dos coeficientes de difusão (D_{12}), termodifusão (D_T) e Soret (S_T) aos valores dos fatores de contraste $(\partial n/\partial T)_{P,w1}$ e $(\partial n/\partial w_1)_{P,T}$ com desvios de $\pm 5\%$ do valor real determinado. Mistura avaliada: IBB-nC6 a 25°C e 1 atm.	88
Figura 3.18 – Coeficiente de difusão (D_{12}) em função da massa molar do n-alcano normalizada pela massa molar do isobutilbenzeno MW_n . As diferentes curvas representam dados para uma mesma concentração. (As linhas tracejadas são utilizadas meramente para melhora da visualização).....	89
Figura 3.19 – Coeficientes de difusão (D_{12}) de misturas binárias contendo n-alcenos numa fração mássica igual a 0,500 como função da massa molar do n-alcano ($Mw-nCi$). As linhas tracejas indicam ajustes do tipo spline cúbico.a – LARRAÑAGA <i>et al.</i> (2015); b – LEAHY-DIOS e FIROOZABADI (2007). (Linhas são ajustes do tipo spline cúbico)	91
Figura 3.20 – Coeficientes de difusão térmica (D_T) em função da massa molar do n-alcano normalizada pela massa molar do isobutilbenzeno. (Linhas tracejadas são utilizadas com o propósito de uma melhor visualização).....	92
Figura 3.21 – Diferença entre os calores de transporte (ΔQ^*) e D_{12}^{MS} em função da massa molar do n-alcano normalizada pela massa molar do isobutilbenzeno. Gráficos “a” e “c” utilizam $(\partial \ln f_i/\partial \ln x_i)_{T,P}$ calculados com a teoria de soluções regulares; gráficos “b” e “d” utilizam $(\partial \ln f_i/\partial \ln x_i)_{T,P}$ calculados com equação de estado de Peng-Robinson. (Linhas são ajustes do tipo spline cúbico).....	94
Figura 3.22 – Coeficiente de difusão (D_{12}) de misturas isobutilbenzeno(1)-n-alcano(2) a 25 °C como função da fração mássica de IBB.	96
Figura 3.23 –Coeficiente de termodifusão (D_T) em função da fração mássica de isobutilbenzeno para diferentes sistemas IBB(1)-n-alcenos(2) a 25°C.....	97
Figura 3.24 – Variação de ΔQ^* e D_{12}^{MS} com a fração mássica de IBB para sistemas IBB(1)-n-alcano(2). $(\partial \ln f_i/\partial \ln x_i)_{T,P}$ foi calculado utilizando a teoria de soluções regulares. (Linhas são ajustes do tipo spline cúbico)	98
Figura 4.1–Interpretação geométrica do algoritmo proposto. A esfera vermelha representa todos os possíveis vetores p_i após a transferência de energia de uma partícula i para uma partícula j . A circunferência resultante da interseção das esferas amarela e vermelha representa todos os possíveis vetores p_i que satisfazem as restrições de conservação de momento linear e energia cinética. O vetor p_i é o vetor formado pela combinação linear dos vetores r_q e αp ($p_i = \alpha p + r_q$) que satisfaz o critério de mínima perturbação no sistema. Os valores de α , r e q são calculados utilizando-se, respectivamente, as Equações 4.18, 4.21 e 4.29.	105
Figura 4.2 - Perfil de massa específica do n-octano no interior da caixa de simulação, modelado com o campo de força NERD para uma condição de troca de energia PA200-2.	134
Figura 4.3- Perfis de temperatura para n-octano que produziram as menores variações artificiais de energia para o campos de força NERD. a) Fluxo de energia equivalente ao algoritmo ND&A com t_{exch} de 500 fs; b) Fluxo de energia equivalente ao algoritmo ND&A com t_{exch} de 1000 fs.	135

Figura 4.4 - Perfil de massa específica da água no interior da caixa de simulação, modelado com o campo de força SPC/Fw para uma condição de troca de energia MP200.....	140
Figura 4.5 - Perfis de temperatura para água que produziram as menores variações artificiais de energia para o campos de força SPC/Fw. a) Trocas de energia considerando quaisquer átomos; b) Trocas de energia considerando apenas átomos de oxigênio.	141
Figura 4.6 Perfis de composição e temperatura ao longo da caixa de simulação para o sistema equimolar de n-decano(1) + n-pentano(2). Total de 1200 moléculas com passo de tempo de integração igual a 1 fs (barras de erro indicam dado $\pm 2\sigma$).	147
Figura 4.7- Perfil de massa específica para o sistema equimolar de n-decano(1)/n-pentano(2). Total de 1200 moléculas, passo de tempo de integração igual a 1 fs e período de troca de 300 fs.	149
Figura 4.8 Aumento relativo de energia para uma mistura equimolar contendo 1200 moléculas de n-decano(1)/n-pentano(2) utilizando o algoritmo tipo PeX sem adição de um termostato ..	152
Figura 4.9 Linhas: Gradiente acumulado de temperatura no eixo z, medido nas regiões inferior (linha sólida) e superior (linha tracejada) da caixa de simulação; Círculos: média da componente z do gradiente de temperatura utilizando grupos de 2 ns de dados de simulação medidos nas regiões superior (círculos preenchidos) e inferior (círculos vazios) da caixa de simulação. a) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 1$ fs sem termostato; b) $t_{exch} = 400$ e $\Delta t = 1$ fs sem termostato; c) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 2$ fs sem termostato; d) $t_{exch} = 400$ fs e $\Delta t = 2$ fs sem termostato; e) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 2$ fs com termostato de Berendsen; f) $t_{exch} = 400$ e $\Delta t = 2$ fs com termostato de Berendsen.	155
Figura 4.10 Linhas: Gradiente acumulado de concentração no eixo z, medido nas regiões inferior (linha sólida) e superior (linha tracejada) da caixa de simulação; Círculos: média da componente z do gradiente de concentração utilizando grupos de 2 ns de dados de simulação medidos nas regiões superior (círculos preenchidos) e inferior (círculos vazios) da caixa de simulação. a) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 1$ fs sem termostato; b) $t_{exch} = 400$ e $\Delta t = 1$ fs sem termostato; c) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 2$ fs sem termostato; d) $t_{exch} = 400$ fs e $\Delta t = 2$ fs sem termostato; e) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 2$ fs com termostato de Berendsen; f) $t_{exch} = 400$ e $\Delta t = 2$ fs com termostato de Berendsen.	156
Figura 4.11 – Evolução temporal do gradiente cumulativo de concentração e evolução temporal do coeficiente de determinação do ajuste linear do perfil de concentração. Sistema: n-decano(1)-n-pentano(2), na temperatura média de 298 K, número total de moléculas igual a 1200, fração molar de 0,500. Análise da região inferior da caixa de simulação.....	157

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Frações mássicas das misturas binárias estudadas.....	50
Tabela 3.2 – Condutividade térmica (λ), massa específica (ρ) e capacidade calorífica a pressão constante (C_p) de hidrocarbonetos puros e cobre a 25 °C.....	62
Tabela 3.3 – Dados de desvio padrão e variação máxima (amplitude) das temperatura das placas de cobre no estado estacionário.	75
Tabela 3.4 – Índice de refração a 25 °C obtidos para as misturas estudadas em diferentes frações mássicas (w_1).	75
Tabela 3.5 – Constante do ajuste cúbico da Equação 3.26. Faixa de validade: frações mássicas de IBB variando de 0,000 a 1,000.....	76
Tabela 3.6 – Fatores de contraste em função da fração mássica do componente 1 (Tolueno e isobutilbenzeno) na temperatura de 25°C (Dados \pm desvio padrão).	76
Tabela 3.7 – Fatores de contraste em função da concentração para os sistemas IBB(1) – n-alcano (2) na temperatura de 25°C (Dados \pm desvio padrão).	79
Tabela 3.8 – Coeficientes de difusão (D_{12}), termodifusão (D_T) e Soret (S_T) da mistura Tolueno – n-hexano a 25°C e 1 atm, comparados com valores experimentais da literatura (Dados \pm desvio padrão).	81
Tabela 3.9 – Coeficientes de difusão (D_{12}), termodifusão (D_T) e Soret (S_T) da mistura isobutilbenzeno(1) – n-dodecano (2) a 25 °C, comparados com dados experimentais da literatura (Dados \pm desvio padrão).	82
Tabela 3.10 – Coeficientes de difusão (D_{12}), termodifusão (D_T) e Soret (S_T) da mistura isobutilbenzeno(1) – n-alcano(2) a 25 °C (Dados \pm desvio padrão).	85
Tabela 4.1 - Parâmetros dos campos de força: SPC/Fw e parâmetros de Lennard-Jones para Argônio.	117
Tabela 4.2- Parâmetros dos campos de força: NERD, TraPPE-UA e OPLS-UA flex.....	118
Tabela 4.3 - Comparação entre as massas específicas (ρ) obtidas via simulação por dinâmica molecular e dados experimentais.	128
Tabela 4.4 – Variação percentual global de energia (ζ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividade térmica (λ) do n-octano utilizando o campo de forças NERD para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2 \cdot v$).	130
Tabela 4.5 – Variação percentual global de energia (ζ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividade térmica (λ) do n-octano utilizando o campo de forças OPLS-UA flex com passo de tempo de 1 fs para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2 \cdot v$).	131
Tabela 4.6 -Variação percentual global de energia (ζ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividades térmicas (λ) do n-octano utilizando o campo de forças OPLS-UA flex com passo de tempo de 2 fs para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2 \cdot v$).	132
Tabela 4.7 - Variação percentual global de energia (ζ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividade térmica (λ) da água utilizando o campo de forças SPC/Fw, realizando trocas de	

energia entre quaisquer átomos para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2 \cdot v$).....	138
Tabela 4.8 - Variação percentual global de energia (ζ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividade térmica (λ) da água utilizando o campo de forças SPC/Fw, realizando trocas de energia entre átomos de oxigênio para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2 \cdot v$).....	139
Tabela 4.9 Variação percentual global de energia (ζ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividades térmicas (λ) do argônio modelado como fluido de Lennard-Jones, para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2 \cdot v$).....	143
Tabela 4.10 - Condições utilizadas em cada simulação de misturas equimolares de n-decano(1) – n-pentano(2) a 298,15 K utilizando o algoritmo de ND&A; coeficientes de Soret determinados para as regiões superiores (S_T^{upper}) e inferiores (S_T^{lower}) da caixa de simulação ($S_T \pm 2v$); e diferenças absolutas entre os coeficientes de Soret mas duas camadas ($ \Delta S_T = S_T^{upper} - S_T^{lower} $).	145
Tabela 4.11 - Aumento relativo na energia total do sistema (ζ_{var}), variação total de temperatura (ΔT_{var}) e período de troca (t_{exch}) para uma mistura equimolar de 1200 moléculas de n-decano(1)/n-pentano(2) utilizando diferentes condições de simulação (passo de tempo de integração e utilização de termostato).....	152
Tabela 4.12 Coeficiente de Soret (S_T) de n-decano(1)/n-pentano(2) em uma mistura equimolar a 298 K e 1 atm determinados via dinâmica molecular em não equilíbrio utilizando o algoritmo de ND&A e comparados com resultados encontrados na literatura.	158

Lista de Símbolos

Caracteres latinos

A	Área da superfície de um volume de controle
A, B e C	Constantes da Equação de Steinhart e Hart (Capítulo 3)
a_0, \dots, a_3	Constantes da curva de ajuste de índices de refração em função da fração mássica
A_1, A_2 e A_3	Coefficientes angulares das curvas de calibração de temperatura
B_1, B_2 e B_3	Coefficientes lineares das curvas de calibração de temperatura
C	Constante que depende do coeficiente fenomenológico (Capítulo 2)
$C(t)$	Função de autocorrelação temporal
c_0, \dots, c_3	Constantes do modelo de potencial de torção de diedros
\mathbf{C}_i	Matriz que define o acoplamento de uma força externa ao sistema
\bar{C}_p	Capacidade Calorífica média da mistura a pressão constante
d	Dimensionalidade do sistema (Capítulo 2)
d	Distância entre dois vetores (Capítulo 4)
D_{12}	Coefficiente de Difusão de Fick
D_{12}^{MS}	Coefficiente de difusão de Maxwell-Stefan
D_i	Coefficiente de autodifusão
\mathbf{D}_i	Matriz que define o acoplamento de uma força externa ao sistema
\mathbf{D}_M	Matriz de coeficientes de Difusão de Fick
D_T	Coefficiente de Termodifusão
\mathbf{D}_T	Vetor de coeficientes de termodifusão
E^*	Energia em unidades reduzidas
E_{bend}	Energia potencial de vibração de ângulos entre 3 átomos ligados
E_i^0	Energia cinética da partícula i antes da troca de energia
E_{improper}	Energia potencial de vibração de ângulos impróprios
E_j^0	Energia cinética da partícula j antes da troca de energia
$E_{\text{non-bonded}}$	Energia potencial de interação de átomos não ligados
E_{pot}	Energia potencial do sistema em uma dada configuração
E_{stretch}	Energia potencial de vibração de ligações químicas

E_T	Energia total do sistema
E_T^{exch}	Energia total efetivamente trocada em toda a simulação
E_T^{max}	Energia trocada caso todas as tentativas de transferir energia obtivessem sucesso
$E_{torsion}$	Energia potencial de torção de 4 átomos ligados
\mathbf{F}_e	Vetor Força relativo a uma perturbação externa
f_i	Fugacidade do componente i
\mathbf{F}_i	Vetor Força exercida por unidade de massa do componente i
\mathbf{F}_{ij}	Vetor Força que a partícula j exerce sobre a partícula i
h	Espaçamento entre placas de cobre (Capítulo 3)
h_i	Entalpia específica ou parcial molar do componente i (Capítulo 2)
\dot{H}_0	Hamiltoniano não perturbado
\mathbf{J}_1	Vetor fluxo de massa por difusão do componente 1
\mathbf{J}_i	Vetor Fluxo de massa por difusão
J_k	Fluxo genérico do tipo k
\mathbf{J}_k	Vetor Fluxo do tipo k , em que k é o tipo de fenômeno (e.g., difusão mássica, condução térmica)
\mathbf{J}_q	Vetor Fluxo de calor (ou térmico)
$J_{q,Cu}$	Fluxo de calor na placa de cobre na direção z
\mathbf{J}_s	Vetor Fluxo de Entropia por difusão
\mathbf{J}_u	Vetor Fluxo de energia interna
J_z	Componente z de um fluxo
J_z	Componente z do fluxo de calor (Capítulo 4)
K	Energia cinética
k_B	Constante de Boltzmann
k_r	Constante de força de vibração harmônica de ligação entre átomos
k_{Ti}	Razão de termodifusão
k_θ	Constante de força de vibração harmônica de ângulo
l	Distância percorrida pelo laser no interior da amostra líquida
L	Unidade qualquer de comprimento em simulação molecular
ℓ_{12}	Parâmetro de interação binário da teoria de soluções regulares
L^*	Comprimento em unidades reduzidas

l_d	Distância entre a saída da estrutura de vidro da célula experimental e detector
L_{kj}, A_{ij}	Coefficiente fenomenológico de Onsager
l_w	Espessura da parede da célula de vidro
M	Massa molar da mistura
m_i	Massa da partícula i
M_i	Massa molar do componente i
m_{ijk}	Massa do átomo do tipo j , pertencente a molécula i da camada k da caixa de simulação
m_j	Massa da partícula j
N	Número total de átomos
\mathbf{n}	Vetor normal
n	Índice de refração da mistura líquida (Capítulo 3)
n_{ar}	Índice de refração do ar
n_w	Índice de refração do vidro de qualidade óptica da célula
P	Pressão absoluta
\mathbf{p}	Vetor momento linear total
\mathbf{p}_i	Vetor momento linear da partícula i
\mathbf{p}_i^0	Vetor momento linear da partícula i antes da troca de energia
\mathbf{p}_j	Vetor momento linear da partícula j
\mathbf{p}_j^0	Vetor momento linear da partícula j antes da troca de energia
P_{xy}, P_{xz}, P_{yz}	Componentes do tensor tensão
Q	Fator termodinâmico
\mathbf{q}	Vetor unitário ortogonal a \mathbf{p}
q_i e q_j	Cargas formais dos átomos i e j
Q_i^*	Calor Líquido de transporte
R	Constante universal dos gases
r	Raio da circunferência formada pelas esferas descritas pelos momentos lineares de duas partículas participando de uma troca de energia (Capítulo 4)
r	Raio da esfera com mesmo volume da molécula (Capítulo 3)
\mathbf{r}	Vetor posição (Capítulos 2 e 4)
r_c	Raio de corte
r_{eq}	Distância de equilíbrio entre dois átomos

R_i	Raio da esfera formada no espaço de fases de momento linear da partícula i
r_{ij}	Distância entre dois átomos
\mathbf{r}_{ij}	Vetor posição da partícula i em relação a partícula j
R_j	Raio da esfera formada no espaço de fases de momento linear da partícula j
R_x	Resistência do sensor de temperatura NTC
s	Entropia específica
S_T	Coefficiente de Soret
T	Temperatura
t	Tempo
T^*	Temperatura em unidades reduzidas
t^*	Tempo em unidades reduzidas
T_1, T_2 e T_3	Temperaturas determinadas utilizando curvas de calibração
T_{bot}	Temperatura da placa de cobre inferior
T_{camada}	Temperatura de uma dada camada de simulação
T_{cte}	Temperatura constante
T_{Cu}	Temperatura do cobre
t_{exch}	Período de troca de energia
T_{top}	Temperatura da placa de cobre superior
u	Energia Interna específica
V	ddp gerada pela incidência do laser no detector de posição (Capítulo 3)
V	Volume do sistema (Capítulos 2 e 4)
\mathbf{v}	Vetor velocidade
v	Volume específico
v_I^L	Volume molar do componente 1 puro em fase líquida
$w_{I,cte}$	Fração mássica constante
w_i	Fração mássica do componente i
x	Composição molar
\mathbf{x}	Vetor de composições molares
\mathbf{X}_k	Vetor Força motriz termodinâmica associada ao fluxo \mathbf{J}_k
z	Posição do laser no detector de posição (Capítulo 3)

Caracteres gregos

α	Constante de proporcionalidade da projeção de um vetor sobre outro (Capítulo 4)
α	Difusão térmica da mistura (Capítulo 3)
α_{Ti}	Fator de termodifusão do componente i
β	Fração de trocas de energia entre átomos realizadas com sucesso
γ	Coefficiente de atividade
δ	Função delta de Kronecker (Capítulo 2)
δ_1, δ_2	Parâmetros de solubilidade dos componentes 1 e 2 (Capítulo 3)
ΔE	Energia cinética transferida em uma troca de energia
ΔT_{var}	Varição de temperatura entre o início e o final da simulação
δz	Deflexão total do feixe de laser
ε	Parâmetro de energia do modelo de Lennard-Jones
ζ_E	O aumento relativo de energia ao longo da simulação
η	Viscosidade Dinâmica
θ	Ângulo entre 3 átomos consecutivos ligados
θ_{eq}	Ângulo de equilíbrio entre 3 átomos ligados
λ	Condutividade térmica
λ_{Cu}	Condutividade térmica do cobre
λ_m	Condutividade térmica da mistura
μ_i	Potencial Químico do componente i
ξ	Grandeza arbitrária de qualquer ordem tensorial (Capítulo 2)
ξ_{var}	Varição de energia total do sistema entre o início e o final da simulação
ρ	Massa específica do sistema
ρ^*	Massa específica em unidades reduzidas
$\bar{\rho}$	Massa Específica média da mistura
σ	Parâmetro de tamanho do modelo de Lennard-Jones (Capítulo 4)
σ	Taxa de geração volumétrica de entropia (Capítulo 2)
τ	Tensor tensão
τ_D	Tempo característico de difusão mássica
τ_T	Tempo característico de difusão térmica
v	Desvio padrão

φ	Ângulo formado pela projeção diedro formado por 4 átomos ligados em um plano
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i (Capítulo 3)
ϕ_i	Energia potencial da partícula i (Capítulo 2)
χ	Variável qualquer
Ψ_i	Vetor Força exercido sobre a partícula i
Φ_2	Fração volumétrica do componente 2

Capítulo 1 - Introdução

1.1 – Coeficientes de Transporte: Sua Importância e Determinação

Segundo a termodinâmica clássica, um sistema está em equilíbrio quando existe igualdade de temperatura, pressão e potencial químico em todo o seu domínio. No entanto, em processos naturais e industriais, os sistemas de interesse podem apresentar gradientes de temperatura, pressão e potenciais químicos, limitando a aplicação direta do conceito de equilíbrio. Uma vez que fenômenos de transferência de energia, massa e quantidade de movimento, bem como a presença de reações químicas, podem ocorrer simultaneamente em diversos processos naturais e industriais, faz-se necessária uma abordagem para processos em não equilíbrio, utilizando os conceitos da termodinâmica de processos irreversíveis.

Quando uma mistura binária ou multicomponente é submetida a um gradiente de temperatura, observa-se uma distribuição não uniforme das espécies químicas presentes no meio. Isso se dá devido ao surgimento de fluxos de massa por difusão induzidos pelo gradiente de temperatura. Tal fenômeno é denominado Difusão Térmica, Termodifusão ou Efeito Soret. O fenômeno foi observado pela primeira vez em soluções salinas por Ludwig em 1856, sendo posteriormente estudado por Soret em 1879, que desenvolveu as primeiras descrições matemáticas para o fenômeno.

Desde então, a termodifusão tem sido estudada, principalmente, nas áreas de exploração de petróleo, em que o fenômeno é utilizado para determinação da distribuição composicional de hidrocarbonetos no interior dos reservatórios. É importante salientar que, devido ao efeito da termodifusão, comportamentos outrora não esperados podem ocorrer. Um famoso exemplo é o caso do reservatório de Yufutsu, no Japão, em que os hidrocarbonetos mais pesados encontravam-se no topo de hidrocarbonetos mais leves (localizados em maior concentração no fundo do reservatório).

Mesmo com a importância da termodifusão, as forças microscópicas que dão origem ao fenômeno não foram completamente elucidadas. Isso se dá pela indisponibilidade de dados experimentais e de modelos preditivos capazes de fornecer tais dados. Esse fato é agravado pela elevada precisão que as unidades experimentais

devem apresentar para obtenção do coeficiente de termodifusão, o que contribui para a escassez de dados experimentais.

Com o intuito de estudar o fenômeno da termodifusão, diversas técnicas experimentais foram desenvolvidas (PLATTEN, 2006, SRINIVASAN e SAGHIR, 2011, RAHMAN e SAGHIR, 2014). As metodologias mais aplicadas são a deflexão de feixe de laser (OBD – *Optical Beam Deflection*), a coluna termogravitacional (TGC – *Thermal Gravitational Column*) e técnicas de espalhamento de luz em sistemas sob efeito de um gradiente de temperatura (TDFRS – *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*). Todavia, uma discussão mais ampla sobre o efeito da convecção nos experimentos, e diferenças nos dados experimentais obtidos por distintos laboratórios para misturas ternárias, levou à condução de experimentos em condições de microgravidade. Tem-se como exemplo a formação de um esforço conjunto de grupos de pesquisa de diversos países como Bélgica, Canadá, França, Alemanha, Itália, Japão, Rússia e Espanha, que financiados pela ESA (*European Space Agency* – Agência Espacial Européia), conduziram experimentos em condições de microgravidade, em um projeto batizado de DCMIX (*Diffusion coefficients in mixtures*) (KÖHLER e MORZOV, 2016). Dessa forma, o estudo sistemático de misturas binárias e ternárias, que apresentem diferentes tipos de interação molecular e em toda a faixa de concentrações, não somente amplia o banco de dados existentes como também auxilia na avaliação de como as interações moleculares contribuem para o fenômeno da termodifusão.

Nas últimas décadas, a dinâmica molecular de não equilíbrio tem sido utilizada para obtenção de coeficientes de transporte, em especial o coeficiente de Soret. Isso se dá pela relativa facilidade de interpretação dos resultados. A modelagem molecular permite, na determinação do coeficiente de Soret, avaliar diferentes características moleculares separadamente. No entanto, os algoritmos utilizados para determinação de propriedades de transporte, como o coeficiente de Soret, apresentam dificuldades inerentes. O principal problema desses algoritmos é a não conservação da energia total do sistema, com conseqüente alteração da temperatura média. Dessa forma, ao longo de uma simulação, a temperatura média da caixa de simulação, que deveria permanecer constante, aumenta ou diminui continuamente. Esses problemas, comuns aos algoritmos de não equilíbrio, levam à necessidade do desenvolvimento de novos algoritmos de dinâmica molecular que efetivamente conservem a energia total do sistema.

1.2 – Objetivos Gerais da Tese De Doutorado

O objetivo geral deste trabalho é estudar o fenômeno da termodifusão, desenvolvendo algoritmos de simulação molecular e a obtenção de dados experimentais confiáveis de coeficientes de termodifusão. Devido aos mencionados problemas dos algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio, buscou-se o desenvolvimento de um novo algoritmo que melhor conservasse a energia total do sistema. No campo experimental, buscou-se determinar os coeficientes de termodifusão de misturas de moléculas que representassem interações presentes em hidrocarbonetos de um reservatório de petróleo. Foram escolhidas misturas contendo um componente aromático (isobutilbenzeno) e n-alcenos de diversos tamanhos de cadeia. Essa escolha possibilitou a análise de efeitos de concentração e características moleculares no fenômeno da termodifusão. Outro ponto relevante foi o desenvolvimento de uma nova unidade experimental na Universidade de Yale, mais precisa e que pudesse operar em uma maior faixa de temperaturas.

Os objetivos específicos da tese são:

- Avaliação da dinâmica molecular em não equilíbrio para determinação dos coeficientes de transporte, em especial do coeficiente de termodifusão de misturas com potencial interesse da indústria do petróleo;
- Proposição de novos algoritmos e metodologias computacionais para dinâmica molecular em não equilíbrio que sejam mais eficientes em relação às metodologias usualmente aplicadas na literatura;
- Avaliar as fontes de desvio nas propriedades de transporte cruzadas obtidas via simulação molecular;
- Delinear as melhores condições para determinação de coeficientes de transporte utilizando algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio;
- Desenvolvimento e avaliação de uma unidade experimental utilizando deflexão de feixe de laser para determinação de coeficientes de difusão e termodifusão;
- Avaliação de misturas binárias cujos componentes apresentem diferentes propriedades geométricas, de modo a avaliar a influência dessas características no valor do coeficiente de termodifusão;

- Propor uma alternativa para determinação de parâmetros chave da metodologia utilizando a deflexão de feixe de laser, avaliando sua viabilidade. Dentre tais parâmetros, destaca-se o fator de contraste da temperatura (variação do índice de refração com a temperatura).

1.3 – Escopo do Documento

O presente documento está organizado em 5 capítulos. No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica, sendo discutidos as bases da termodinâmica de não equilíbrio, o efeito de termodifusão e suas aplicações, a determinação de coeficientes de transporte por dinâmica molecular e a determinação experimental dos coeficientes de termodifusão. O estudo experimental foi realizado em parceria com a Universidade de Yale e o *Reservoir Engineering Research Institute* (RERI), sob orientação do Professor Abbas Firoozabadi. O estudo teórico-computacional foi realizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro, sob orientação dos professores Frederico Wanderley Tavares e Charles Rubber de Almeida Abreu

O Capítulo 3 trata do trabalho desenvolvido na Universidade de Yale e orientado pelo professor Abbas Firoozabadi (diretor do *Reservoir Engineering Research Institute* - RERI). Nesse capítulo é mostrada a nova unidade experimental desenvolvida, destacando-se suas características operacionais e de precisão. A unidade foi validada pela obtenção dos coeficientes de difusão de Fick e de termodifusão de misturas de isobutilbenzeno – n-dodecano e tolueno – n-hexano. Em seguida, misturas de isobutilbenzeno e n-alcenos foram estudadas em toda a faixa de composições. É necessário destacar, ainda, a metodologia proposta para determinação da derivada do índice de refração de uma mistura com a temperatura, dada a necessidade de uma precisão superior à fornecida por refratômetros comerciais disponíveis. Ao final, é avaliado o efeito do tamanho de cadeia do hidrocarboneto e da concentração de isobutilbenzeno no coeficiente de termodifusão.

No Capítulo 4, é mostrado o algoritmo proposto para o cálculo de coeficientes de transporte via dinâmica molecular em não equilíbrio. Suas propriedades são comparadas com as de outros algoritmos presentes na literatura, determinando-se a condutividade térmica de espécies químicas puras com diferentes tipos de interação molecular. O capítulo ainda possui uma seção dedicada à avaliação de parâmetros de simulação e de algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio que podem

influenciar a determinação do coeficiente de Soret. É realizada, ainda, uma análise das possíveis fontes de erro no coeficiente de Soret obtido via dinâmica molecular.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais e algumas propostas para continuidade do trabalho.

1.4 – Contribuições para a Literatura

As principais contribuições deste trabalho, em termos de simulação molecular, foram publicadas na forma de 2 artigos em periódicos de impacto internacional. Um terceiro artigo será submetido em breve para publicação, apresentando a metodologia experimental e resultados com ela obtidos.

Artigos Publicados:

1. FURTADO, F.A., SILVEIRA, A.J., ABREU, C.R.A., TAVARES, F.W., Non-equilibrium molecular dynamics used to obtain soret coefficients of binary hydrocarbon mixtures. *Braz J Chem Eng* 32, 683 (2015)
2. FURTADO, F.A., ABREU C.R.A., TAVARES, F.W., A low-disturbance nonequilibrium molecular dynamics algorithm applied to the determination of thermal conductivities. *AIChE J* 61, 2881 (2015)

Artigo em fase final de preparação:

1. Fickian diffusion and thermal diffusion coefficients of binary isobutylbenzene and n-alkane systems at different concentrations obtained from the Optical Beam Deflection technique. A ser submetido para o periódico *The Journal of Chemical Physics*.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os conceitos e o estado da arte das metodologias empregadas neste trabalho. Inicialmente, serão discutidos os fundamentos da termodinâmica de não equilíbrio e suas considerações, que permitem a obtenção de equações capazes de descrever sistemas em que processos irreversíveis, como os fenômenos envolvendo transporte de grandezas conservadas, estejam presentes. Tais fundamentos permitem o desenvolvimento de um arcabouço teórico capaz de descrever fenômenos de transporte acoplados, tais como o Efeito Soret (termodifusão), que é o foco deste trabalho. Em seguida, será abordada a importância do fenômeno de termodifusão, apontando-se suas aplicações no campo industrial e na ciência. É discutida ainda, a obtenção experimental do coeficiente de Soret e termodifusão. Serão apresentados métodos computacionais envolvendo simulações por dinâmica molecular em não equilíbrio para determinação de coeficientes de transporte, como os coeficientes de Soret, de termodifusão e condutividade térmica. Devido a essas metodologias possuírem particularidades que podem influenciar negativamente no resultado obtido pelas simulações, será destacada a necessidade em se desenvolver algoritmos superiores aos encontrados na literatura.

2.1 – Termodinâmica de Não Equilíbrio

A termodinâmica clássica limita-se a descrever sistemas em que exista igualdade de temperatura, pressão e potencial químico em todo o seu domínio, tendo como alicerces a lei de conservação de energia (1ª Lei da Termodinâmica) e a 2ª Lei da Termodinâmica. A 2ª Lei da Termodinâmica define que, para um dado processo, a entropia do conjunto formado pelo sistema e suas vizinhanças será constante para um processo reversível ou aumentará caso ele seja irreversível. Assim, a variação de entropia pode ser também vista como uma medida da irreversibilidade de um dado processo. Uma vez que a entropia é uma função de estado, é possível mensurar sua variação em um processo irreversível assumindo um caminho reversível. Todavia, tal informação não acrescenta detalhes sobre a natureza do processo irreversível. (FITTS, 1962)

Quando um sistema permanece sem sofrer perturbações, ele tende a um estado de equilíbrio, que será alcançado caso haja tempo suficiente. Dessa forma, valores precisos de temperatura, pressão e composição definirão o estado termodinâmico desse sistema, possibilitando que suas propriedades sejam calculadas através do formalismo da termodinâmica clássica. Contudo, em processos naturais ou industriais, é comum a presença de fluxos causados por diferentes forças motrizes como gradientes de temperatura, potencial químico e pressão. Tais sistemas são denominados sistemas em não equilíbrio, uma vez que estão fora do equilíbrio, apresentando taxa de geração de entropia maior que zero. Os processos a que estes sistemas estão submetidos são ditos irreversíveis e apresentam variações de entropia maiores que zero. São exemplos comuns o escoamento de fluidos, a condução de calor, o transporte de massa, presença de reações químicas fora do equilíbrio reacional, dentre outros. Tais fenômenos limitam a aplicação do formalismo da termodinâmica clássica, sendo frequentemente necessária a utilização da termodinâmica de processos irreversíveis (ou de não equilíbrio) para descrevê-los. No escopo teórico da termodinâmica de processos irreversíveis, diversas considerações são realizadas. Tais considerações incluem assumir que o sistema está localmente em equilíbrio termodinâmico, as equações do movimento de cada uma das partículas do sistema é microscopicamente reversível e os fluxos conservativos de grandezas podem ser expressos como funções homogêneas lineares das forças motrizes termodinâmicas (DEGROOT e MAZUR, 1962). Devido à importância dessas considerações, elas serão descritas com maior nível de detalhamento nas seções subsequentes.

2.1.1 – Equilíbrio local e balanço de entropia

Para que seja possível a aplicação do formalismo termodinâmico a sistemas que não estejam em equilíbrio, é necessário realizar a seguinte consideração:

Postulado I: É válido o equilíbrio local. Para sistemas em que processos irreversíveis estejam ocorrendo, todas as funções de estado termodinâmicas serão válidas para um determinado volume de controle, desde que, exista um número mínimo de moléculas para que ele possa ser descrito por equações fenomenológicas baseadas na hipótese do continuum. As grandezas termodinâmicas locais serão as mesmas que para um sistema em equilíbrio que apresente aquelas variáveis de estado. Dessa forma,

as variáveis e funções de estado termodinâmicas serão funções de tempo e posição. (FITTS, 1962, DE GROOT e MAZUR, 1962, DEMIREL, 2007)

Dessa forma, mesmo que o sistema como um todo não esteja em equilíbrio, cada volume de controle do sistema será considerado como estando em equilíbrio termodinâmico. Isso faz com que este possa ser descrito localmente por coordenadas termodinâmicas tais como pressão, massa específica, temperatura, potencial químico ou qualquer outro potencial termodinâmico.

Uma vez realizada essa consideração, as equações de Gibbs (Equação 2.1) e Gibbs-Duhem (Equação 2.2) serão localmente válidas, possibilitando escrevê-las para o sistema como:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i dw_i \quad (2.1),$$

$$-sdT + vdP = \sum_{i=1}^n w_i d\mu_i, \quad (2.2),$$

em que s é a entropia específica, u a energia interna específica, v o volume específico, T a temperatura local do sistema, P a pressão de equilíbrio, μ_i o potencial químico do componente i e w_i a fração mássica do componente i .

A validade dessa consideração em todo domínio do sistema pode ser questionada. Através de comparação com experimentos se observa que, quando os gradientes das grandezas envolvidas são pequenos, as consequências teóricas da consideração de equilíbrio local corroboram os resultados experimentais (FITTS, 1962). No entanto, conceitos de “pequeno” e “grande” são indubitavelmente vagos. Assim, de acordo com DE GROOT e MAZUR (1962), a consideração de equilíbrio local só pode ser comprovada macroscopicamente pela comparação com dados experimentais. Outros casos em que a consideração pode ser válida são aqueles para os quais a taxa de variação local das grandezas termodinâmicas é lenta em comparação com o tempo de relaxação do sistema. Em suma, a validade do equilíbrio local se dá somente para sistemas que não se desviem demasiadamente da condição de equilíbrio termodinâmico, considerando a ressalva anterior, visto que um dado desvio da condição de equilíbrio pode ser elevado para um dado sistema e pequeno para outros sistemas.

Assumindo-se que um elemento de fluido esteja movimentando-se com velocidade descrita pelo vetor \mathbf{v} e que seja válido o equilíbrio local, a Equação de Gibbs (Equação 2.1) pode ser escrita substituindo-se os operadores diferenciais totais pela derivada material, resultando em

$$\rho \frac{Ds}{Dt} = \frac{\rho}{T} \frac{Du}{Dt} + \frac{\rho P}{T} \frac{Dv}{Dt} - \frac{\rho}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{Dw_i}{Dt} \quad (2.3),$$

em que ρ é a massa específica do sistema.

Uma vez que a termodinâmica de não equilíbrio trata de processos irreversíveis, ou seja, em que forças motrizes estejam presentes, seu formalismo é aplicável na descrição de processos e fenômenos em que existam transportes de energia, massa ou quantidade de movimento. Assim, equações de transporte, tais como a equação do movimento (conservação de momento), equação do calor e a equação da continuidade serão utilizadas para definir a relação entre as diferentes grandezas termodinâmicas. A utilização da Equação 2.3 aliada, aos balanços conservativos do sistema e ao balanço de entropia, permitirá obter o fluxo de entropia no sistema e o termo de geração de entropia. A dedução da equação do balanço de entropia é descrita a seguir.

Dado um volume de controle arbitrário, a taxa de variação de entropia (S) do sistema pode ser descrita como:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho s \, dV = \int_V \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} \, dV \quad (2.4)$$

A quantidade de entropia que cruza as fronteiras do sistema será a soma de dois termos: a quantidade de entropia transportada devido ao escoamento, que é igual a $-\int_A \rho s \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} \, dA$, e aquela devida à difusão na ausência de escoamento, que é igual a $-\int_A \mathbf{J}_s \cdot \hat{\mathbf{n}} \, dA$. Nesses casos, \mathbf{J}_s é o fluxo difusivo de entropia, \mathbf{v} é o vetor velocidade da mistura, $\hat{\mathbf{n}}$ é o vetor normal ao elemento de área onde ocorre o transporte de entropia e dA é um elemento de área infinitesimal. O termo referente à taxa de geração volumétrica de entropia é comumente denotado por σ , cuja expressão será deduzida posteriormente.

Uma vez determinados os termos referentes ao balanço de entropia, este pode ser expresso por:

$$\int_V \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} dV = - \int_A \rho s \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA - \int_A \mathbf{J}_s \cdot \hat{\mathbf{n}} dA + \int_V \sigma dV. \quad (2.5)$$

Utilizando-se o teorema de Ostrogradski-Gauss (teorema da divergência), a Equação 2.5 pode ser reescrita como:

$$\int_V \left(\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \sigma \right) dV = 0 \quad (2.6)$$

Para que a integral no volume seja igual a zero, o integrando da Equação 2.6 também deve ser igual a zero. Assim,

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v} + \mathbf{J}_s) - \sigma = 0. \quad (2.7)$$

Pode-se reescrever a Equação 2.7 utilizando-se a equação da continuidade e a definição da derivada material (ou derivada substantiva) que, para uma dada grandeza (ξ), de qualquer ordem tensorial, tem a seguinte definição:

$$\rho \frac{D\xi}{Dt} = \frac{\partial(\xi\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\xi\rho\mathbf{v}). \quad (2.8)$$

Fazendo-se $\xi = s$ na Equação 2.8, substituindo-se o resultado na Equação 2.7 e com o auxílio da equação da continuidade, obtém-se o balanço de entropia em termos da derivada material, dado por:

$$\rho \frac{Ds}{Dt} = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_s) + \sigma. \quad (2.9)$$

Para se determinar o fluxo difusivo e o termo de geração de entropia σ , deve-se substituir na Equação 2.3 as equações da continuidade mássica de cada componente

(Equação 2.10), do transporte de energia interna (Equação 2.11), que é obtido através do balanço de energia para o sistema, e a equação da continuidade para um elemento de fluido (Equação 2.12) em termos do volume específico v . O balanço de momento foi utilizado para obtenção da energia cinética na equação do balanço de energia (FITTS, 1962, DE GROOT e MAZUR, 1962, DEMIREL, 2007). Tem-se, como resultado:

$$\rho \frac{Dw_i}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i \quad (2.10),$$

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_u - P(\nabla \cdot \mathbf{v}) + \boldsymbol{\tau} : (\nabla \mathbf{v}) + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (2.11),$$

$$\frac{Dv}{Dt} = v(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (2.12),$$

em que $\boldsymbol{\tau}$ é o tensor tensão, \mathbf{J}_i o fluxo mássico do componente i , \mathbf{F}_i a força exercida por unidade de massa do componente i , \mathbf{J}_u é o fluxo de energia interna ou fluxo de energia por condução, que inclui o fluxo de energia interna por difusão mássica e o operador “:” é o duplo produto escalar.

Substituindo-se as Equações 2.10 a 2.12 na Equação 2.3 e utilizando-se as identidades expressas abaixo nas Equações 2.13 e 2.14, obtém-se a Equação 2.15, que relaciona a derivada material da entropia específica com os fluxos e gradientes do sistema.

$$\frac{\nabla \cdot \mathbf{J}_u}{T} = \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_u}{T} \right) + \frac{1}{T^2} \mathbf{J}_u \cdot \nabla T \quad (2.13),$$

$$\frac{\mu_i}{T} (\nabla \cdot \mathbf{J}_i) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \right) - \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \quad (2.14),$$

$$\rho \frac{Ds}{Dt} = -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_u - \sum_{i=1}^n \mu_i \mathbf{J}_i}{T} \right) - \frac{1}{T^2} \mathbf{J}_u \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot \left[T \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \mathbf{F}_i \right] - \frac{1}{T} \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} \quad (2.15)$$

Comparando-se as Equações 2.15 e 2.9, obtém-se a Equação 2.16 para a taxa volumétrica local de produção de entropia σ :

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_u \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot \left[T \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \mathbf{F}_i \right] - \frac{1}{T} \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} \quad (2.16)$$

A Equação 2.16 relaciona fluxos de grandezas conservadas com as respectivas forças termodinâmicas conjugadas. Dessa forma, σ pode ser interpretado como um somatório do produto escalar, ou duplo escalar, de um fluxo genérico \mathbf{J}_k do tipo k e uma força termodinâmica conjugada \mathbf{X}_k , representado genericamente por

$$\sigma = \sum_{k=1}^n J_k X_k, \quad (2.17)$$

em que n , nesse caso, representa um número relativo ao fenômeno envolvido, como por exemplo, condução térmica, difusão mássica e escoamento. As Equações 2.16 e 2.17 são de suma importância na análise de processos irreversíveis, pois através delas é possível a identificação das forças motrizes termodinâmicas e dos fluxos conjugados a essas forças.

É comum representar o fluxo de energia descontando-se a energia transportada por difusão das moléculas no meio. Define-se um novo fluxo térmico \mathbf{J}_q , como expresso pela equação:

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_u - \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{J}_i, \quad (2.18)$$

em que h_i é a entalpia específica do componente i na mistura.

É possível ainda remover a dependência da força motriz termodinâmica por difusão mássica com o gradiente de temperatura. A remoção dessa dependência se dá pela introdução do gradiente isotérmico do potencial químico. Para isso, utiliza-se a relação termodinâmica expressa na Equação 2.19, em que o subscrito “T” denota que a diferencial é tomada a temperatura constante.

$$Td\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = (d\mu_i)_T - \frac{h_i}{T}dT \quad (2.19)$$

Reescrevendo-se a Equação 2.19 em termos dos gradientes das propriedades, obtém-se a Equação 2.20.

$$T\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \nabla_T\mu_i - \frac{h_i}{T}\nabla T \quad (2.20)$$

Substituindo-se as Equações 2.18 e 2.20 na Equação 2.16 e eliminando-se um dos fluxos mássicos, uma vez que um deles não é linearmente independente dos demais, já que $\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i = 0$, obtém-se a Equação 2.21.

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i \cdot [\nabla_T(\mu_i - \mu_n) - \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_n] - \frac{1}{T} \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} \quad (2.21)$$

Dessa forma, apesar da equação do balanço de entropia, obtida em 2.21, ser diferente da Equação 2.16, os valores que o termo de geração assume serão exatamente os mesmos. Vale ressaltar que, independentemente do processo analisado, o termo da taxa de geração de entropia sempre assume valor positivo, de acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica.

2.1.2 – Equações fenomenológicas

A teoria da termodinâmica de não equilíbrio baseia-se na consideração de que o sistema está localmente em equilíbrio. Dessa forma, é possível identificar o conjunto de fluxos e forças motrizes termodinâmicas conjugadas que são observados na equação do termo de produção de entropia (σ ; Equação 2.21). Porém, ainda é necessário introduzir uma expressão matemática que descreva os fluxos das grandezas conservadas que estão presentes nas equações anteriores.

Pode ainda ser necessário incluir uma equação de estado para resolução do sistema de equações gerado pela teoria da termodinâmica de não equilíbrio (SRINIVASAN e SAGHIR, 2013). De acordo com DEMIREL (2007), é de

conhecimento geral que os fluxos de grandezas conservadas e as forças termodinâmicas conjugadas são matematicamente complexas quando expressas em função umas das outras. Porém, é observado experimentalmente que, para inúmeros fenômenos, os fluxos assumem dependência linear em relação às forças motrizes envolvidas. Exemplos clássicos são as Leis de Fick e de Fourier.

Muitos processos irreversíveis podem ser descritos por equações fenomenológicas não-lineares, como o modelo de Maxwell-Stefan. Os trabalhos de STANDART *et al.* (1979) e LEAHY-DIOS (2008) utilizam o modelo de Maxwell-Stefan para descrever o transporte de massa em sistemas com mais de 2 componentes sob o efeito de um gradiente de temperatura.

Caso seja válida a hipótese de equilíbrio local, é possível expressar os fluxos termodinâmicos genéricos (J_k) em função das forças termodinâmicas genéricas (X_j ou X_l) a eles conjugadas. Pode-se, em seguida, realizar a expansão em série de Taylor de J_k em torno da condição de equilíbrio do sistema (Equação 2.22).

$$\begin{aligned}
 -J_k = J_{k,eq}(X_j = 0) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_j} \right)_{eq} X_j + \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_j^2} \right)_{eq} X_j^2 + \dots \\
 \dots + \sum_{j=1}^n \sum_{l \neq j}^n \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_j \partial X_l} \right)_{eq} X_j X_l + \dots
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Considerando que o processo está próximo do equilíbrio, podendo ser descrito por leis lineares, desprezam-se os termos das derivadas com ordem maior ou igual a 2. Assim, é obtida uma forma geral, linearizada, de uma equação fenomenológica (Equação 2.23).

$$J_k = \sum_{j=1}^n L_{kj} X_j, \tag{2.23}$$

em que L_{kj} são os coeficientes fenomenológicos de Onsager.

Dessa forma, o segundo postulado da termodinâmica de não equilíbrio pode ser expresso como:

Postulado II: Dada a hipótese de equilíbrio local, todos os fluxos no sistema são funções lineares homogêneas das forças motrizes termodinâmicas, sendo as constantes de proporcionalidade (L_{kj}) denominadas coeficientes fenomenológicos (DE GROOT e MAZUR, 1962, FITTS, 1962, DEMIREL, 2007).

Definindo-se a equação fenomenológica para os fluxos, como expresso na Equação 2.23, o termo de geração de entropia será expresso como uma função quadrática das forças motrizes termodinâmicas (Equação 2.24).

$$\sigma = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n L_{kj} X_k X_j \quad (2.24)$$

Uma vez determinada a equação genérica para o termo de geração de entropia e a dependência entre fluxos e forças termodinâmicas, é possível obter todas as propriedades termodinâmicas locais do sistema.

2.1.3 – Teorema de Curie e Reciprocidade de Onsager

A equação da taxa de geração de entropia possui termos de diferentes ordens tensoriais, que vão desde zero (um escalar) até 2 (um tensor de 2ª ordem). Dessa forma, podemos separar a taxa de geração de entropia segundo a natureza tensorial dos fenômenos que ocorrem no meio, como mostrado na Equação 2.25. (DE GROOT e MAZUR, 1962)

$$\sigma = \sum_{j=1}^{n_0} j_j X_j + \sum_{j=1}^{n_1} \mathbf{J}_j \cdot \mathbf{X}_j + \sum_{j=1}^{n_2} \mathbf{j}_j : \boldsymbol{\chi}_j \quad (2.25)$$

À primeira vista, os fluxos podem ser funções de qualquer uma das forças termodinâmicas presentes no sistema. Porém, devido às forças termodinâmicas poderem ser de diferentes ordens tensoriais, propriedades como isotropia ou anisotropia do meio podem fazer com que nem todas as componentes de um dado fluxo dependam de todas as forças motrizes termodinâmicas. Dessa maneira, o acoplamento entre fluxos e

diferentes forças termodinâmicas será limitado pela natureza, isotrópica ou anisotrópica, do sistema.

Assim, pode-se obter um terceiro postulado da termodinâmica de não equilíbrio, conhecido como Princípio de Simetria de Curie ou Teorema de Curie, que não será demonstrado aqui, podendo ser encontrado na obra de DE GROOT e MAZUR (1962).

Postulado III: Para sistemas isotrópicos, não há acoplamento de forças e fluxos termodinâmicos que apresentem diferenças em suas ordens tensoriais por um número inteiro ímpar (DE GROOT e MAZUR, 1962, FITTS, 1962, DEMIREL, 2007).

Efeitos cruzados de fluxos e forças termodinâmicas de mesma ordem tensorial serão permitidos pelo princípio de Curie (i.e., o gradiente de um potencial pode gerar um fluxo de uma grandeza que não esteja diretamente ligada ao gradiente em questão; e.g., o gradiente de temperatura pode provocar um fluxo mássico por difusão).

O teorema de Curie permite distinguir efeitos cruzados em qualquer tipo de sistema. Assim, podemos perceber que fluxos térmicos e mássicos estarão acoplados e serão os responsáveis por efeitos como o de Termodifusão (ou Efeito Soret), que consiste no fluxo mássico por difusão induzido por um gradiente de temperatura; e o Efeito Dufour, que consiste em um fluxo térmico por condução induzido por um gradiente de concentração.

Apesar do teorema de Curie abordar a simetria do sistema em questão, ainda é necessário um último postulado para lançar as bases da teoria da termodinâmica de processos irreversíveis. ONSAGER (1931a, 1931b) considerou a reversibilidade microscópica do sistema, observando que as equações da mecânica do movimento clássicas e quânticas das partículas de um sistema são simétricas em relação ao tempo. Isso quer dizer que, caso os vetores velocidade sejam revertidos em um dado instante, o sistema recuperaria seu estado inicial (DE GROOT e MAZUR, 1962).

Como consequência, uma escolha adequada de fluxos e forças termodinâmicas, aliadas à consideração de reversibilidade microscópica do sistema, fará com que a matriz de coeficientes fenomenológicos (L_{kj}) da Equação 2.23 seja simétrica. Assim, é possível estabelecer o quarto e último postulado.

Postulado IV: Dado uma escolha de fluxos e forças termodinâmicas que siga a equação da taxa de geração local de entropia, que seja considerada a reversibilidade

microscópica do sistema, bem como a possibilidade dele ser descrito por equações fenomenológicas lineares homogêneas, a matriz de coeficientes fenomenológicos será sempre simétrica (DE GROOT e MAZUR, 1962, FITTS, 1962, DEMIREL, 2007).

A implicação do postulado IV é expressa matematicamente na Equação 2.26, sendo amplamente conhecida como o princípio da reciprocidade de Onsager.

$$L_{kj} = L_{jk} \quad (2.26)$$

Entretanto, a equação não é válida para qualquer tipo de sistema. Contra exemplos são sistemas rotacionais ou que apresentem campo magnético. Nesse caso, para que as relações de Onsager sejam válidas, é necessária a inversão da velocidade angular para sistemas rotacionais e a inversão do campo magnético para sistemas que apresentem efeitos eletromagnéticos (FITTS, 1962).

2.2 – O Fenômeno da Termodifusão

2.2.1 – Introdução

Quando uma mistura com dois ou mais componentes é submetida a um gradiente de temperatura, é observada a segregação das espécies no meio, dando origem a um gradiente de concentração. Dessa forma, são observados dois processos irreversíveis ocorrendo simultaneamente, cujas forças motrizes geram fluxos tanto mássicos quanto térmicos. O fenômeno descrito é denominado termodifusão ou Efeito Soret (DE GROOT e MAZUR, 1962, FITTS, 1962; DEMIREL, 2007, LEAHY-DIOS, 2008, WITTKO e KÖHLER, 2007, MEZQUIA *et al.*, 2014)

O fenômeno de termodifusão foi observado pela primeira vez em 1856 por Ludwig (RAHMAN e SAGHIR, 2014), enquanto estudava soluções eletrolíticas de sulfato de sódio. Quando uma coluna contendo uma mistura aquosa de sulfato de sódio foi submetida a um gradiente de temperatura, Ludwig observou a segregação das espécies iônicas ao longo da coluna. O cientista observou que a concentração de sal diminuía no sentido do gradiente de temperatura. Soret em 1879, independentemente de Ludwig, também observou o efeito da segregação de espécies químicas sob um

gradiente de temperatura (RAHMAN e SAGHIR, 2014). Através de um estudo extenso utilizando sais, Soret foi o primeiro a modelar matematicamente o fenômeno, considerando a relação entre o fluxo mássico e o gradiente de temperatura linearmente proporcionais. Devido ao fato do fenômeno ter sido observado independentemente por dois pesquisadores, a termodifusão costuma também ser denominada Efeito Ludwig-Soret. No entanto, mesmo após mais de 160 anos desde a primeira observação da termodifusão e da existência de modelos matemáticos considerados satisfatórios em diversas aplicações, a relação entre as forças microscópicas que dão origem ao fenômeno e que permitiriam sua previsão ainda não são completamente compreendidas na literatura. Segundo HAFSKJOLD *et al.* (1993), o Efeito Soret é um fenômeno que carece de uma explicação física simples. Apesar dessa afirmação ter sido feita há mais de 20 anos, ela ainda pode ser considerada atual, uma vez que a compreensão microscópica do fenômeno não foi atingida (LEAHY-DIOS, 2008, WURGER, 2012). As dificuldades experimentais na obtenção de dados para misturas binárias e multicomponentes advindas de unidades complexas e elevada sensibilidade, bem como as diferentes características moleculares que podem influenciar o fenômeno da termodifusão, contribuem para a escassez de dados experimentais, dificultando o entendimento do fenômeno (HAUGEN e FIROOZABADI, 2006, WIEGAND, 2004). Para efeitos de elucidação dessa dificuldade, apenas em 2015 o primeiro *benchmark* para coeficientes de termodifusão de uma mistura ternária (i.e., dados de coeficientes de termodifusão atestados por diversos laboratórios) foi publicada na literatura. A publicação foi resultado de uma ação em conjunto de diferentes laboratórios, que empregaram variadas técnicas de determinação do coeficiente de termodifusão, obtendo um valor de referência para a mistura tetra-hidronaftaleno – isobutilbenzeno – n-dodecano, nas frações mássicas de, respectivamente, 0,800, 0,100 e 0,100 (BOU-ALI *et al.*, 2015).

Mesmo na ausência de uma explicação física consistente, a termodifusão é um fenômeno de grande importância industrial, possuindo papel vital em inúmeros comportamentos observados na natureza. A termodifusão ainda é utilizada amplamente em biologia (JANCA, 2006), é uma possível explicação para convecção em estrelas (SPIEGEL, 1972), sendo ainda empregada em diversos processos de separação. No entanto, uma das aplicações mais discutidas na literatura nos últimos anos tem sido na modelagem da gradação composicional de reservatórios de petróleo, que consiste na

determinação da distribuição composicional dos constituintes do óleo no interior do reservatório (GHORAYEB *et al.*, 2000, MONTEL *et al.*, 2007, NIKPOOR *et al.*, 2011).

O material contido nos reservatórios de petróleo consiste em uma mistura complexa de óleo e gás, que tem forte dependência com a formação geológica. O óleo é basicamente formado por uma mistura de hidrocarbonetos com moléculas de variados tamanhos (alcanos, alcenos, alcinos, compostos aromáticos). Enquanto os alcanos e alcenos que constituem o óleo possuem tamanho de cadeia carbônica desde o simples metano até compostos com bem mais de 30 carbonos na cadeia (C30+), os compostos aromáticos podem apresentar diversos anéis em uma mesma molécula, tal como ocorre nas resinas e nos asfaltenos. Ainda, uma molécula aromática pode conter um núcleo aromático com diversos anéis, circundados por ramificações de hidrocarbonetos que podem conter heteroátomos, tais como enxofre, oxigênio e nitrogênio. Devido à complexidade do sistema, o conhecimento do estado inicial de um reservatório de petróleo é de suma importância para que estratégias de exploração possam ser traçadas, visando não somente maximizar a produção, mas delinear processos de recuperação avançada de óleo (GALLIERO e MONTEL, 2009). A distribuição de componentes no interior do reservatório se dá majoritariamente por processos de segregação gravitacional. No entanto, a presença de um gradiente geotérmico acentuado pode induzir a segregação por termodifusão. Para uma análise precisa, o conhecimento da influência desses fenômenos deve ser levado em consideração no cálculo da gradação composicional dos reservatórios de petróleo (GHORAYEB *et al.*, 2000, GHORAYEB e FIROOZABADI, 2000, GALLIERO e MONTEL, 2009). Um dos casos mais conhecidos e discutidos na literatura é o do campo de Yufutsu, no Japão, que apresentou um comportamento inesperado. No campo de Yufutsu, as frações mais leves de óleo encontravam-se no fundo do reservatório, enquanto as frações mais pesadas eram encontradas no topo. GHORAYEB *et al.* (2000) consideraram o efeito do gradiente de temperatura na modelagem do reservatório de Yufutsu, obtendo sucesso na modelagem do comportamento encontrado. Dessa forma, é possível afirmar que a termodifusão pode ser responsável por comportamentos inesperados, como no caso do reservatório de Yufutsu.

Apesar da importância da termodifusão na gradação composicional (i.e., na determinação da distribuição composicional) de reservatórios de petróleo, a complexidade das moléculas formadoras do petróleo (e.g., resinas e asfaltenos) contribui para a falta de informação acerca do comportamento dessas misturas sob o

efeito de um gradiente de temperatura. Tais fatores introduzem imprecisões no cálculo da gradação composicional de reservatórios de óleo e gás.

2.2.2 – Equações de transporte e termodifusão

Caso seja considerada uma mistura isotrópica em que: a temperatura e concentração não sejam uniformes em todo domínio do sistema; não exista escoamento; forças externas não sejam aplicadas e o equilíbrio mecânico seja rapidamente alcançado, estaria sendo estudado um tipo de caso que consiste em um fluido confinado (DE GROOT e MAZUR, 1962). Para esse caso, a taxa de geração de entropia pode ser descrita pela Equação 2.27.

$$\sigma = -\mathbf{J}_q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i \cdot \frac{\nabla_T (\mu_i - \mu_n)}{T} \quad (2.27),$$

em que n é o número de componentes da mistura.

Utilizando a relação de Gibbs-Duhem e identificando o grupo de forças e fluxos termodinâmicos, é possível escrever expressões para os fluxos mássicos e fluxo térmico utilizando a Equação 2.23, como segue (sistema de equações expresso pelas Equações 2.28).

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{J}_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{j,k,m=1}^{n-1} L_{qk} \frac{A_{km}}{T} \frac{\partial \mu_m}{\partial w_j} \nabla w_j \\ \mathbf{J}_i = -L_{iq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{j,k,m=1}^{n-1} L_{ik} \frac{A_{km}}{T} \frac{\partial \mu_m}{\partial w_i} \nabla w_j \\ A_{km} = \delta_{km} + \frac{w_m}{w_n} \quad \therefore \quad \begin{cases} \delta_{km} = 1 & \text{se } k = m \\ \delta_{km} = 0 & \text{se } k \neq m \end{cases} \end{array} \right. \quad (2.28),$$

em que w é a fração mássica de um componente da mistura.

Caso seja considerada uma mistura binária, o sistema expresso na Equação 2.28 se reduz à Equação 2.29.

$$\left\{ \begin{array}{l}
\mathbf{J}_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{q1} \frac{1}{T w_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} \right)_{T,P} \nabla w_1 \\
\mathbf{J}_1 = -L_{1q} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \frac{1}{T w_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} \right)_{T,P} \nabla w_1 \\
L_{1q} = L_{q1} \\
L_{qq} \geq 0, L_{11} \geq 0, L_{qq} L_{11} - \frac{1}{4} (L_{1q} + L_{q1})^2 = L_{qq} L_{11} - (L_{1q})^2 \geq 0
\end{array} \right. \quad (2.29)$$

A origem da não igualdade se dá pelo fato da taxa de geração de entropia (σ – Equações 2.17, 2.24, 2.25, 2.27) ser, necessariamente, positiva-definida.

É possível ainda descrever o fenômeno de termodifusão utilizando relações constitutivas como a Lei de Fick modificada, que para uma mistura binária, é mostrada na Equação 2.30,

$$\mathbf{J}_1 = -\rho(w_1 w_2 D_T \nabla T + D_{12} \nabla w_1) \quad (2.30),$$

em que D_T é o coeficiente de termodifusão e D_{12} o coeficiente de difusão de Fick. Os coeficientes fenomenológicos (L) podem ainda ser relacionados com o coeficiente de termodifusão e de difusão, que para uma mistura binária são descritos pelas Equações 2.31.

$$\left\{ \begin{array}{l}
L_{1q} = D_T \rho w_1 w_2 T^2 \\
L_{11} = \frac{D_{12} \rho w_2 T}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} \right)_{T,P}}
\end{array} \right. \quad (2.31)$$

Quando um fluxo mássico é estabelecido no sistema pela termodifusão, um gradiente de potencial químico é formado, sendo força motriz para o surgimento de um fluxo mássico por difusão (LEAHY-DIOS, 2008). Caso o gradiente de temperatura seja

constante, o sistema atinge o estado estacionário, ocorrendo a igualdade entre os fluxos mássicos termodifusivo e difusivo. A igualdade de fluxos faz com que o sistema apresente um gradiente de concentração constante. Nesse estado, o fluxo mássico total dos componentes é igual a zero. Sendo assim, é possível definir um novo coeficiente, denominado coeficiente de Soret (S_T).

$$S_T \nabla T = \frac{D_T}{D_{12}} \nabla T = - \frac{1}{w_1 w_2} \nabla w_1 \quad (2.32)$$

Apesar do coeficiente de Soret poder ser definido para uma mistura binária, não há generalidade em sua definição para sistemas multicomponentes. Isso se dá pela arbitrariedade utilizada ao definir-se a relação entre coeficiente de termodifusão e de difusão (DE GROOT E MAZUR, 1962, DEMIREL, 2007, LEAHY-DIOS, 2008).

Para sistemas com mais de dois componentes a Equação 2.28 deve ser utilizada. Porém, é comum representar o fluxo difusivo (base molar) como mostrado na Equação 2.33, em forma matricial (GHORAYEB e FIROOZABADI, 2000). Note que, as Equações 2.30 e 2.33 referem-se à Lei de Fick estendida, e que no caso da Equação 2.33 uma definição diferente do coeficiente de termodifusão é utilizada. Tal definição é utilizada pelas mesmas implicações citadas no parágrafo anterior.

$$\mathbf{J}^m = -c(\mathbf{D}_M \nabla \mathbf{x} + \mathbf{D}_T \nabla T) \quad (2.33),$$

em que o sobrescrito m indica o fluxo em base molar, \mathbf{D}_M a matriz (dimensão n-1, onde n é o número de componentes) de coeficientes de difusão, \mathbf{D}_T o vetor (dimensão n-1) de coeficientes de termodifusão e $\nabla \mathbf{x}$ o gradiente do vetor de composições (x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) definido como:

$$\nabla \mathbf{x} = \begin{bmatrix} \nabla x_1 \\ \nabla x_2 \\ \vdots \\ \nabla x_{n-1} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Cada elemento da matriz \mathbf{D}_M e do vetor \mathbf{D}_T (i.e. cada um dos coeficientes de difusão e termodifusão) pode ser definido pelas expressões na Equação 2.35. Em que k_{Ti} é a razão de termodifusão (“*thermal diffusion ratio*”) e α_{Ti} é o fator de termodifusão (“*thermal diffusion factor*”). A massa molar de cada componente é retratada com o subscrito i , como em M_i . Ainda, M representa a massa molar total da mistura, c a concentração molar da mistura, R a constante dos gases, δ a função delta de Kronecker e f_i a fugacidade do componente i .

$$\left. \begin{aligned}
 D_{M,il} &= a_{in} D_{in} \frac{M_i x_i}{L_{ii}} \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{M_j x_j + M_n x_n \delta_{jk}}{M_j} \frac{\partial \ln f_j}{\partial x_i} \Big|_{x,T,P} \\
 D_{T,i} &= a_{in} D_{in} M \frac{k_{Ti}}{T} \\
 a_{in} &= \frac{M_i M_n}{M^2} \\
 D_{M,in} &= \frac{M^2 R L_{ii}}{c M_i^2 M_n^2 x_i x_n} \\
 k_{Ti} &= \frac{M_i x_i M_n x_n L_{iq}}{M R T L_{ii}} = \alpha_{Ti} x_i x_n
 \end{aligned} \right\} i, l = (1, \dots, n-1) \quad (2.35)$$

Os coeficientes presentes na matriz \mathbf{D}_M podem ser interpretados como os coeficientes de difusão de Fick em base molar, que podem ser relacionados ao coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan.

Uma vez definidas equações para os fluxos mássicos em um sistema, equações de transporte usuais podem ser utilizadas. Vale ressaltar que todas as equações obtidas até o presente momento fazem uso das considerações adotadas na teoria da termodinâmica de não equilíbrio, expressas na seção 2.1.

Outro ponto importante a ser observado é a importância do sinal do coeficiente de termodifusão. Para misturas binárias o sinal pode ser generalizado como negativo quando um dado componente concentra-se na porção aquecida do sistema e positivo quando acumula-se na porção fria. Porém, quando misturas com mais de 2 componentes são avaliadas, não existe essa generalidade (KEMPERS, 1989).

2.2.3 – Determinação experimental do coeficiente de termodifusão

A importância do fenômeno da termodifusão fez com que diversas metodologias fossem desenvolvidas para determinação de D_T (coeficiente de termodifusão). As particularidades dessas metodologias, incluindo suas vantagens e limitações, bem como os resultados obtidos com a sua utilização, são extensamente discutidas em artigos de revisão na literatura. (PLATTEN, 2006, SRINIVASAN e SAGHIR, 2011, RAHMAN e SAGHIR, 2014)

Dentre as metodologias mais aplicadas destacam-se a deflexão de feixe de laser (OBD – *Optical Beam Deflection*), coluna termogravitacional (TGC – *Thermal Gravitational Column*) e técnicas de espalhamento de luz em sistemas sob efeito de um gradiente de temperatura (TDFRS – *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*).

Dentre os métodos mais utilizados para determinação do coeficiente de termodifusão podem ser destacados o método de coluna termogravitacional e a célula de Soret com deflexão de feixe de laser.

Na técnica experimental em que se utiliza uma coluna termogravitacional, uma camada de líquido é posta entre dois tubos de seção transversal retangular, orientados verticalmente e vedados em suas laterais. O espaçamento entre os tubos deve ser constante em todo o sistema. A altura dos tubos deve ser maior que o espaçamento que contém o líquido. Um esquema da unidade experimental utilizada pode ser visto na Figura 2.1. A diferença de temperatura aplicada à fina camada de líquido é obtida pelo acoplamento de um banho termostático em cada um dos tubos utilizados. A temperatura deve ser constante ao longo da altura de cada um dos tubos e durante todo o procedimento experimental. O experimento tem início com uma mistura homogênea inserida no espaçamento formado entre os tubos. Uma vez que o gradiente de temperatura seja obtido através da diferença de temperatura entre os tubos, um gradiente de concentração vertical é observado pela combinação do efeito de termodifusão na direção horizontal e transferência de massa por convecção na direção vertical. O coeficiente de termodifusão é obtido pela aferição do gradiente de concentração vertical, que é determinado pela amostragem do líquido por coletores laterais dispostos ao longo da altura da coluna. A concentração deve ser determinada por um método analítico tal como, por exemplo, refratometria, medidas de densidade ou cromatografia (LEAHY-DIOS, 2008, HASHMI e FIROOZABADI, 2016, PLATTEN, 2006, SRINIVASAN e SAGHIR, 2011, RAHMAN e SAGHIR, 2014).

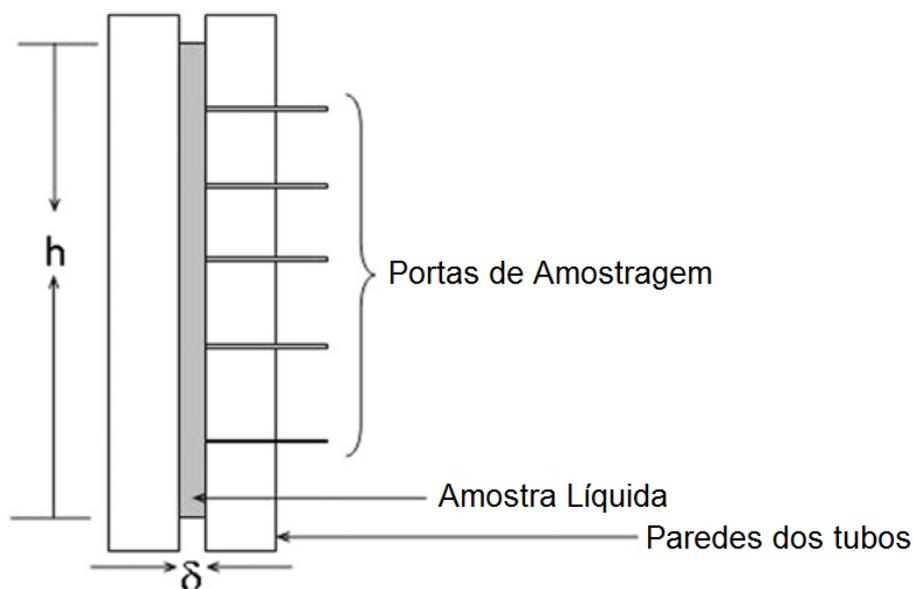


Figura 2.1 – Esquema de uma coluna termogravitacional utilizada para determinação dos coeficientes de termodifusão de misturas líquidas. (Adaptado de SNIRIVASAN e SAGHIR, 2011).

Na célula em que se utiliza deflexão de raio óptico, a amostra líquida é colocada no interior de uma estrutura de quartzo de seção transversal retangular ou quadrada, que é inserida entre duas placas metálicas paralelas orientadas horizontalmente. O gradiente de temperatura na amostra é obtido pelo controle de temperatura em cada uma das placas separadamente. Para que a determinação de D_T seja realizada de maneira correta, um feixe de laser deve atravessar a amostra exatamente no meio das placas dispostas horizontalmente. Além disso, o raio óptico deve estar alinhado paralelamente a ambas as placas que compõem o aparato experimental. O valor do coeficiente de termodifusão é determinado pela medição da variação da deflexão do feixe de laser, causado pela variação do gradiente de índice de refração no ponto de medição com o tempo. Para misturas com n componentes, é necessária a utilização de $n-1$ feixes de laser com diferentes comprimentos de onda. A vantagem dessa metodologia em relação à coluna termogravitacional é o fato de não haver perturbação devido à retirada de amostra. No entanto, outras perturbações podem ser inseridas, tal como, por exemplo, o aquecimento da amostra pelo feixe de laser. Estas interações podem ser evitadas pela redução da potência do laser e utilização de lasers com comprimento de onda na faixa da luz visível (HAUGEN e FIROOZABADI, 2006, PLATTEN, 2006, SRINIVASAN e SAGHIR,

2011, RAHMAN e SAGHIR, 2014). Um esquema da unidade experimental utilizando deflexão de feixe de laser é mostrado na Figura 2.2.

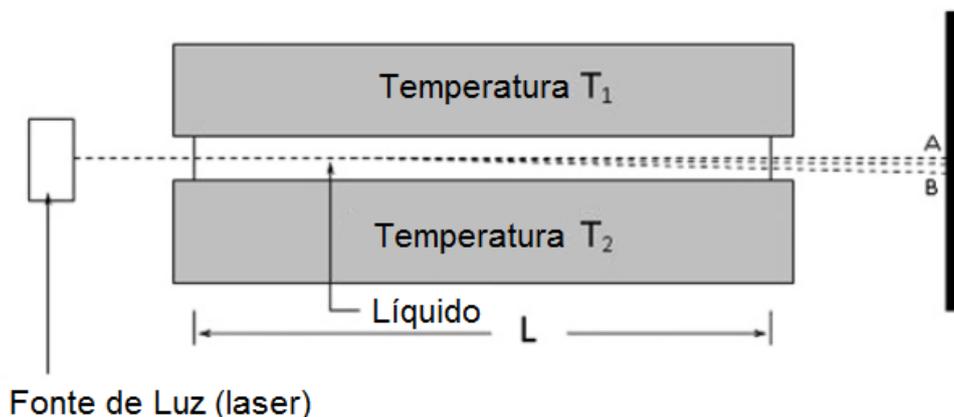


Figura 2.2 – Esquema de unidade experimental com deflexão de feixe de laser para determinação dos coeficientes de difusão (D_{12}) e termodifusão (D_T). Pontos A e B indicam, respectivamente, as posições do laser no início e ao final do experimento. (Adaptado de SNIRIVASAN e SAGHIR, 2011).

Em sua tese, LEAHY-DIOS (2008) utilizou uma coluna termogravitacional para determinar os coeficientes de termodifusão de misturas ternárias de hidrocarbonetos, avaliando o efeito do tamanho de cadeia de hidrocarbonetos lineares.

HAUGEN e FIROOZABADI (2006) obtiveram as equações que regem a metodologia de deflexão de feixe óptico para misturas com mais de 2 componentes, demonstrando a mencionada necessidade do uso de $n-1$ raios ópticos de diferentes comprimentos de onda, onde n é o número de componentes.

Devido ao interesse industrial e desenvolvimento de novos modelos que descrevem a termodifusão, existe uma elevada demanda por dados experimentais de misturas com mais de 2 componentes. Como resultado desta demanda, diferentes pesquisadores vêm estudando a termodifusão em misturas ternárias. (MEZQUIA *et al.*, 2014, LEAHY-DIOS *et al.*, 2005, BLANCO *et al.*, 2010, KÖNINGER *et al.*, 2010, LARRAÑAGA *et al.*, 2014, MIALDUN e SHEVTSOVA, 2013)

No entanto, como apontado por KÖNINGER *et al.* (2010), diferentes valores para coeficientes de difusão e termodifusão podem ser obtidos utilizando diferentes técnicas. Devido a tal dependência do coeficiente de termodifusão com a técnica utilizada para determiná-lo, um grupo de seis diferentes laboratórios determinaram de maneira independente os coeficientes de termodifusão de uma mistura ternária com composição conhecida (n-dodecano, isobutilbenzeno, e tetrahydro-naftaleno),

publicando os resultados do primeiro *benchmark* para misturas ternárias (BOU-ALI *et al.*, 2015). A partir de então, é possível utilizar tais dados para validação de procedimentos experimentais que visem à determinação do coeficiente de termodifusão.

Contudo, apesar do grande interesse em misturas com mais de 2 componentes, a avaliação de misturas binárias ainda é necessária. O estudo de sistemas com 2 componentes possibilita avaliar separadamente como dadas características moleculares influenciam no coeficiente de termodifusão. Além desse fato, mesmo que a demanda pelo estudo de misturas ternárias seja elevada, os dados para sistemas binários ainda são escassos na literatura. A demanda se dá pelo grande interesse da indústria do petróleo no fenômeno, uma vez que este impacta diretamente na segregação de componentes presentes no óleo (uma mistura extremamente complexa) no interior do reservatório. Enquanto a indústria demanda dados de misturas mais complexas, o fenômeno de termodifusão ainda não foi bem compreendido, sendo necessário o estudo de misturas binárias que possibilitem o desenvolvimento de modelos mais precisos para determinação dos coeficientes de termodifusão.

O primeiro benchmark para misturas binárias, conhecido como *Fontainebleu Benchmark*, foi obtido para três misturas binárias distintas de n-dodecano, tetrahydro-naftaleno e isobutilbenzeno em uma concentração de 50% em massa, sendo estudada utilizando diversas metodologias em diversos laboratórios (PLATTEN *et al.*, 2003, COTESÈQUE e LOUBET, 2003, BOU-ALI *et al.*, 2003, LEPPLA e WIEGAND, 2003, WITTKO e KÖHLER, 2003). Um ponto relevante, observado por GEBHARDT *et al.* (2013), é a necessidade de se estudar misturas binárias para delinear o estudo de misturas ternárias, uma vez que binários não passam de um caso limite de ternários. GEBHARDT *et al.* (2013) ainda obtiveram os coeficientes de difusão e termodifusão para toda a faixa de composições das misturas que compõem o *Fontainebleu Benchmark*, destacando a importância do efeito da concentração nessas misturas.

2.3 – Coeficientes de Transporte Via Dinâmica Molecular

A simulação por dinâmica molecular de sistemas em equilíbrio pode ser utilizada para obtenção dos coeficientes de transporte de líquidos puros e misturas. A teoria se baseia na flutuação local de determinadas propriedades em sistemas em equilíbrio e no decaimento das perturbações impostas por tais flutuações. A partir da definição de fluxos microscópicos de momento, energia e massa, é possível a obtenção

das propriedades de transporte desses sistemas (McQUARRIE, 1976, FRENKEL e SMIT, 2002, RAPAPORT, 2004).

Diferentes metodologias para obtenção de coeficientes de transporte por dinâmica molecular podem ser encontradas na literatura, podendo ser basicamente divididas em duas classes: os métodos em equilíbrio e os métodos em não equilíbrio (LI e SHENG, 2010, ARTOLA e ROUSSEAU, 2013). Dentro da categoria de metodologias em não equilíbrio, duas classes ainda podem ser destacadas: o método Sintético (S-NEMD – *Synthetic non-Equilibrium Molecular Dynamics*) e os métodos diretos, nos quais se controlam os contornos do sistema (*Direct Method*; BD-NEMD – *Boundary Driven non-Equilibrium Molecular Dynamics*). Uma maior atenção é dada aos métodos que controlam os contornos do sistema, uma vez que estes são os utilizados neste trabalho. Contudo, cada uma das metodologias e suas particularidades serão brevemente discutidas nas seções seguintes.

2.3.1 – Coeficientes de transporte por dinâmica molecular em equilíbrio

Flutuações naturais de um sistema microscópico em torno do estado de equilíbrio podem ser consideradas como se fossem pequenos distúrbios deliberadamente aplicados, apresentando decaimento equivalente em ambos os casos. Tal proposta foi inicialmente feita por Onsager, sendo a “Teoria de resposta linear” a responsável por conectar as perturbações em torno do estado de equilíbrio e as funções de correlação de propriedades do sistema. Essa conexão possibilita a determinação de propriedades de transporte via dinâmica molecular (FRENKEL e SMIT, 2002).

Dessa forma, é possível utilizar as relações de Green-Kubo para correlacionar os decaimentos das funções de correlação dos fluxos de interesse, possibilitando a determinação dos coeficientes fenomenológicos da teoria da termodinâmica de não equilíbrio (MacGOWAN e EVANS, 1987, DYSTHE *et al.*, 1998, FERNÁNDEZ *et al.*, 2004, LIANG e TSAI, 2010).

O coeficiente fenomenológico pode ser relacionado aos fluxos de um sistema pela Equação 2.36 (ARTOLA e ROUSSEAU, 2013).

$$L_{kj} = C \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}_k(t) \cdot \mathbf{J}_j(0) \rangle dt, \quad (2.36),$$

em que k e j , nesse caso, denotam o tipo de fluxo a ser computado (e.g. momento, energia, massa), C é uma constante que depende do coeficiente fenomenológico a ser obtido e o símbolo $\langle \rangle$ define uma média, que pode ser obtida em múltiplas simulações e/ou utilizando múltiplas origens temporais ao longo de uma simulação. A expressão 2.36 também pode ser interpretada como o tempo de relaxação de uma determinada flutuação, que deve ser observada até que o sistema perca a “memória” da origem desta flutuação (FRENKEL e SMIT, 2002).

Utilizando-se a Equação 2.36, diferentes expressões podem ser obtidas para variadas propriedades de transporte, sendo necessário definir um fluxo microscópico da grandeza relacionada ao referido coeficiente de transporte.

Para obtenção do coeficiente de autodifusão (D_i), pode-se empregar as relações de Green-Kubo, utilizando-se a função de autocorrelação de velocidade, que correlaciona o vetor velocidade de uma partícula no tempo t igual a zero com a velocidade desta mesma partícula em um tempo t qualquer, como mostrado na Equação 2.37 (McQUARRIE, 1976):

$$D_i = \frac{1}{d} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle dt, \quad (2.37),$$

em que d está relacionado à dimensão do sistema ($d=3$ para um sistema tridimensional).

O coeficiente de autodifusão pode ser igualmente determinado pela relação de Einstein (Equação 2.38), que utiliza o deslocamento quadrático médio das partículas (FRENKEL e SMIT, 2002).

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2td} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \quad (2.38),$$

em que \mathbf{r} é o vetor posição da partícula i . A média é realizada em todas as partículas ou centros de massa de moléculas de mesma natureza, utilizando diversas origens temporais. Vale ressaltar que as relações de Einstein e Green-Kubbo são matematicamente equivalentes, porém, com determinações numéricas distintas.

Para viscosidade de cisalhamento, a função de correlação utilizada correlaciona componentes do tensor tensão de acordo com a Equação 2.39.

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle dt \quad (2.39),$$

em que P representa as componentes do tensor tensão, V é o volume do sistema e k_B é a constante de Boltzmann. Vale ressaltar que a correlação é tomada utilizando os termos que não pertencem à diagonal do tensor tensão, podendo ser tomada a média das 3 contribuições para o cálculo da viscosidade (xy , xz e yz).

Para determinação da condutividade térmica λ , é utilizado o fluxo de energia microscópico \mathbf{J}_q (Equação 2.40).

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}_q(0) \cdot \mathbf{J}_q(t) \rangle dt \quad (2.40)$$

O fluxo térmico pode ser calculado pela Equação 2.18, em que, eliminando-se os termos linearmente dependentes, pode ser reescrita na forma

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_u - \sum_{i=1}^{n-1} (h_i - h_n) \mathbf{J}_i, \quad (2.41),$$

sendo h_i a entalpia parcial específica do componente i . Para sistemas com apenas um componente, o fluxo térmico é igual ao fluxo de energia interna do sistema. O fluxo de energia interna pode ser computado utilizando-se a definição de Irving-Kirkwood (IRVING e KIRKWOOD, 1950, EVANS e MORRIS, 1990, HAFSKJOLD *et al.*, 1993, ARTOLA e RUSSEAU, 2013).

$$\mathbf{J}_u = \frac{1}{V} \sum_{i \in VC} \left(\left[\frac{1}{2} m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v})^2 + \phi_i \right] (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n [(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{F}_{ij}] \mathbf{r}_{ij} \right) \quad (2.42),$$

em que \mathbf{v}_i é a velocidade da partícula i , \mathbf{v} a velocidade do centro de massa do sistema, ϕ_i é a energia potencial da partícula i no campo das outras partículas do sistema, \mathbf{F}_{ij} é a força que a partícula j exerce sobre a partícula i e \mathbf{r}_{ij} é o vetor posição da partícula i em relação à partícula j .

Apesar da existência definida de um fluxo de energia interna, o fluxo térmico (ou fluxo de calor) não pode ser obtido de maneira direta para misturas via simulação molecular, impossibilitando, inicialmente, o uso da Equação 2.41. É comum na literatura a utilização dos valores de entalpia molar do componente i em uma mistura ideal, que é igual à entalpia molar do componente i puro. Porém, caso a mistura tenha caráter não ideal acentuado, os valores de condutividade térmica obtidos podem se distanciar do valor real. Vale ressaltar que valores de h_i podem ser obtidos via simulações moleculares independentes ou através de correlações (ARTOLA e RUSSEAU, 2013).

A utilização das relações de Green-Kubo para determinação de coeficientes de transporte de misturas é amplamente conhecida na literatura. A título de ilustração, pode-se mencionar que, nos últimos anos, tais metodologias têm sido utilizadas para determinação de propriedades de transporte de líquidos iônicos, uma vez que eles se encontram em evidência na comunidade científica (ANDREURSI e MARZARI, 2012, BORODIN *et al.*, 2009).

De acordo com ARTOLA e RUSSEAU (2013), os primeiros a utilizar métodos de equilíbrio para determinação de coeficientes de transporte cruzados (e.g. coeficiente de Soret, coeficiente de termodifusão, coeficiente de Dufour) foram MacGOWAN e EVANS (1986). Os autores determinaram o coeficiente de termodifusão e o coeficiente de Dufour para o sistema argônio-criptônio próximo ao ponto triplo. A equação para determinação do coeficiente de termodifusão, que relaciona a resposta do fluxo mássico frente a uma flutuação no fluxo térmico, é mostrada na Equação 2.43.

$$D_T = \frac{V}{3k_B T^2 \rho w_1 (1 - w_1)} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}_q(0) \cdot \mathbf{J}_1(t) \rangle dt \quad (2.43)$$

Os resultados de MacGOWAN e EVANS (1986) foram confirmados por PAOLINI e CICOTTI (1987), produzindo uma validação numérica das relações de reciprocidade de Onsager.

Apesar da possibilidade de se obter os coeficientes cruzados via simulação molecular em equilíbrio, dificuldades podem ser encontradas, especialmente para casos em que modelos que utilizam múltiplos centros de força são utilizados. Tais problemas estão relacionados a uma série de fatores. O primeiro é a baixa correlação entre fluxo térmico e fluxo mássico por difusão no equilíbrio, o que gera intenso ruído na função de

correlação. Em segundo plano, a função de correlação decai lentamente com cauda longa e ruidosa, o que pode comprometer o valor do coeficiente determinado. Ainda, é necessário obter as entalpias parciais molares de cada componente. Tais problemas podem resultar na obtenção de dados inconsistentes (ZHANG, 2006).

2.3.2 –Dinâmica Molecular de Não equilíbrio: Método Sintético

Devido à baixa correlação entre fluxo térmico e mássico, diversos autores (McGOWAN e EVANS, 1986, EVANS e McGOWAN, 1987, SARMAN e EVANS, 1992, PAOLINI e CICOTTI, 1987) propuseram algoritmos de não equilíbrio visando ampliar a intensidade das flutuações do sistema e, conseqüentemente, ampliar a relação sinal/ruído da função de correlação que compreende os fluxos mássicos e térmico. Os métodos que utilizam algoritmos que amplificam as perturbações no sistema são denominados métodos sintéticos (“*Synthetic non-Equilibrium Molecular Dynamics methods*” – S-NEMD).

O objetivo desse método é alcançado através da adição de uma perturbação externa (\mathbf{F}_e) nas equações, geralmente não Hamiltonianas, do movimento do sistema:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{C}_i \mathbf{F}_e(t) \quad (2.44),$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{\Psi}_i + \mathbf{D}_i \mathbf{F}_e(t) \quad (2.45),$$

em que \mathbf{r}_i é o vetor posição da partícula i , m_i a massa da partícula i , $\mathbf{\Psi}_i$ a força exercida sobre a partícula i , \mathbf{p}_i o vetor de momento; \mathbf{D}_i e \mathbf{C}_i são matrizes, funções da posição e do momento da partícula, que definem o acoplamento da força externa ao sistema. A concepção geral do método é selecionar matrizes \mathbf{D}_i e \mathbf{C}_i de forma que a derivada temporal do Hamiltoniano não perturbado (\dot{H}_0) pela força externa seja definido como:

$$\dot{H}_0 = \sum_i \left[\mathbf{D}_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} - \mathbf{C}_i \mathbf{\Psi}_i \right] \mathbf{F}_e(t) = -\mathbf{VJ} \cdot \mathbf{F}_e(t) \quad (2.46),$$

em que V é o volume do sistema e \mathbf{J} é um fluxo dissipativo qualquer. De acordo com a teoria de resposta linear, um fluxo \mathbf{J}_α pode ser definido como:

$$\langle \mathbf{J}_\alpha(t) \rangle_{neq} = \langle \mathbf{J}_\alpha(0) \rangle_{eq} - \frac{V}{k_B T} \int_0^t \langle \mathbf{J}_\alpha(s) \mathbf{J}_\beta(0) \cdot \mathbf{F}_c(s) \rangle_{eq} ds \quad (2.47),$$

em que s é uma variável de integração muda, \mathbf{J}_β é um fluxo dissipativo qualquer e o subscrito *neq* denota um estado fora do equilíbrio (i.e. *neq* = não equilíbrio). Monitorando-se $\langle \mathbf{J}_\alpha(t) \rangle_{neq}$, é possível utilizar as relações de Green-Kubo para obter uma expressão para o coeficiente fenomenológico quando uma força externa é aplicada. Tal expressão é obtida quando a força externa aplicada ao sistema tende a zero.

É esperado que o método sintético promova uma melhora significativa na relação sinal-ruído do sistema, uma vez que também é esperado que as flutuações no sistema em não equilíbrio sejam mais significativas que as do mesmo sistema em equilíbrio. A definição do fluxo de calor será um problema análogo à metodologia em equilíbrio, uma vez que as entalpias parciais molares podem ser obtidas utilizando diferentes metodologias, o que pode resultar na obtenção de diferentes valores para os coeficientes de termodifusão. Dessa forma, os valores de entalpia molar dos componentes puros podem ser utilizados. Porém, caso existam diferenças acentuadas de tamanho e polaridade entre as espécies (misturas não-ideais), o método não poderá ser aplicado com segurança, sendo mais prudente a utilização de um método direto (ARTOLA e ROUSSEAU, 2013).

PERRONACE *et al.* (2002) aplicaram a metodologia para sistemas de argônio e criptônio, porém em regiões afastadas do ponto triplo do sistema, obtendo resultados consistentes com a teoria de Onsager. Tal trabalho é o mais importante a ser citado nesse contexto, já que utilizaram o método de S-NEMD na determinação do coeficiente de Soret de misturas de n-pentano e n-decano, obtendo resultados comparáveis com os resultados experimentais e com o método direto de simulação molecular em não equilíbrio (BD-NEMD), que será abordado na próxima seção. No entanto, apesar do método Sintético ter gerado resultados satisfatórios, os erros relativos no coeficiente de Soret foram maiores que os apresentados por métodos como BD-NEMD por um fator de aproximadamente 2. Outro fato a ser observado foi a necessidade de serem simuladas várias réplicas de um mesmo sistema, e ainda obter-se um dado com elevadas flutuações.

2.3.3 – Dinâmica Molecular em Não equilíbrio: Método Direto

No método direto, as perturbações são aplicadas ao contorno do sistema, de forma a gerar um fluxo da quantidade pretendida (momento e/ou energia), reproduzindo o comportamento que seria observado no sistema quando um experimento fosse realizado.

Diversos métodos para modificar o contorno do sistema podem ser utilizados. Tais métodos consistem na adição ou remoção de energia em regiões específicas do sistema, como no trabalho de KINCAID *et al.* (1992) e HAFSKJOLD *et al.* (1993), cujo algoritmo utilizado é conhecido por HeX (*Heat Exchange Algorithm*); e no trabalho de MÜLLER-PLATE (1997), cujo algoritmo é conhecido por PeX (*Momentum Exchange Algorithm*). Será dada uma maior atenção aos métodos tipo PeX, uma vez que este é o empregado neste trabalho.

No algoritmo HeX, o sistema (caixa de simulação) é dividido em diversas camadas (Figura 2.3) de igual espessura ao longo de uma das direções. Em seguida seleciona-se uma camada como quente e outra como fria. A partir desse ponto as velocidades dos átomos na região fria são reescalados de modo a remover energia interna naquela região enquanto a mesma quantidade de energia interna é adicionada na região quente, reescalando-se as velocidades dos átomos naquela região (HAFSKJOLD *et al.*, 1993). O algoritmo HeX ainda impõe restrições de conservação de momento linear e energia total do sistema.

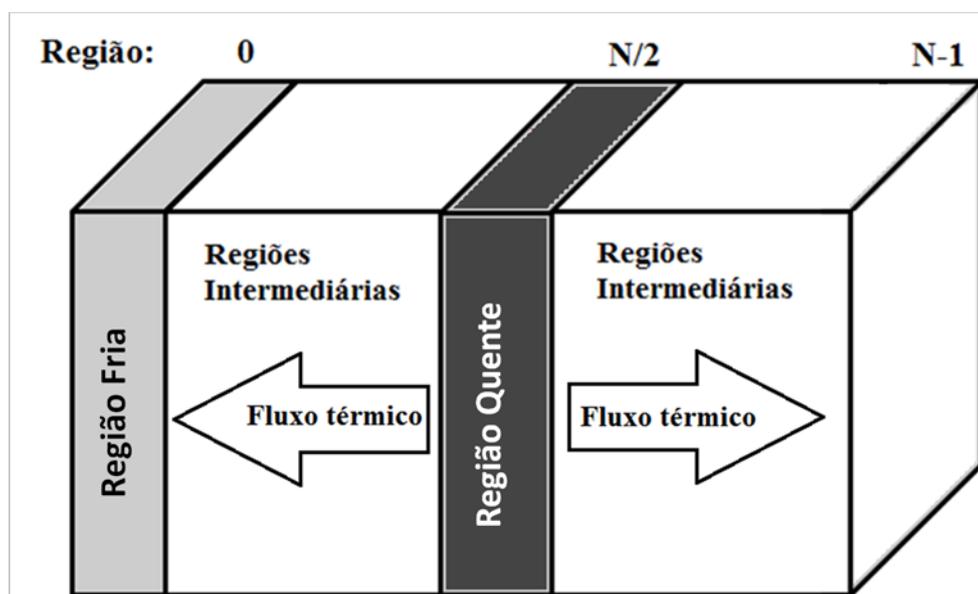


Figura 2.3- Caixa de simulação dividida em N regiões de igual espessura

Devido à diferença de temperatura, gerada pela retirada e adição de energia entre as duas regiões do sistema, um fluxo térmico é desenvolvido de modo a restabelecer o sistema ao estado de equilíbrio. Caso as adições de energia sejam periódicas, um perfil de temperatura é desenvolvido entre as camadas em que ocorrem o reescalonamento de energia, e o sistema atinge o regime permanente. Através da medição da quantidade de energia adicionada no sistema, da área da seção transversal e do tempo de simulação, é possível obter o fluxo térmico médio no sistema. Uma vez medindo-se o fluxo térmico e a temperatura em cada camada do sistema (contabilizada pela energia cinética dos átomos em cada camada), é possível obter o gradiente de temperatura. Dessa forma, caso o perfil de temperatura seja linear, é possível utilizar a lei de Fourier para obter a condutividade térmica da substância ou mistura. Caso o sistema possua mais de uma espécie química, o gradiente de temperatura irá induzir um fluxo mássico por termodifusão. Tal fluxo será responsável pelo surgimento de um gradiente de concentração, que será força motriz para um fluxo mássico difusivo (tipo Fick ou Maxwell-Stefan) na direção oposta. Quando o sistema atinge o estado estacionário, o fluxo mássico líquido (i.e o somatório do fluxo difusivo e termodifusivo de um dado componente) será igual a zero e o coeficiente de termodifusão poderá ser obtido pelas equações fenomenológicas.

Na metodologia PeX, o sistema é dividido em diversas camadas de forma semelhante à metodologia HeX. Duas camadas são selecionadas, sendo uma camada denominada quente e outra denominada fria. Geralmente o sistema é dividido de 20 a 32 camadas de igual espessura. As camadas quente e fria são selecionadas de modo que o número de regiões intermediárias (i.e. entre as camadas quente e fria) seja exatamente o mesmo. Vale ressaltar que, independentemente da metodologia utilizada (PeX ou HeX) cada camada do sistema deve conter um número suficiente de átomos para que cada subsistema (camada) se comporte como um sistema termodinâmico (HAFSKJOLD *et al.*, 1993, TAMIO e HAFSKJOLD, 1994, ZHANG e MÜLLER-PLATHE, 2005, POLYAKOV *et al.*, 2008). A diferenciação da metodologia utilizando um algoritmo tipo PeX recai na maneira como a energia é adicionada na camada quente e retirada da camada fria. Enquanto o algoritmo tipo HeX reescala as velocidades dos átomos em uma dada região, o algoritmo tipo PeX transfere momento (e por conseguinte energia cinética) de um átomo ou grupo de átomos da camada fria para camada quente. Métodos tipo PeX podem ainda ser denominados de dinâmica molecular em não equilíbrio reversa (*Reverse non-Equilibrium molecular dynamics* - RNEMD) uma vez que a forma

com que são medidos os coeficientes segue uma lógica contrária ao experimento. Nesse caso, impõe-se um fluxo conhecido e mede-se o gradiente da propriedade, enquanto o mais natural seria impor um gradiente de temperatura e medir o fluxo correspondente (MÜLLER-PLATHE, 1997).

As metodologias do tipo PeX possuem claras vantagens sobre as outras metodologias existentes na literatura, que consistem em (MÜLLER-PLATHE, 1997, MÜLLER-PLATHE e BORDAT, 2003):

- Em certas condições conservam energia cinética e momento linear total do sistema, não sendo necessário utilizar um termostato para evitar um possível aquecimento;
- Não é necessário adicionar paredes ao sistema, uma vez que a metodologia é compatível com a aplicação de condições de contorno periódicas;
- Não é necessário definir fluxos microscópicos. Uma vez que esses são impostos, serão conhecidos com exatidão;
- Os resultados convergem mais rapidamente e com menores flutuações em comparação a outros métodos de dinâmica molecular em não equilíbrio;
- Pode ser aplicado para misturas altamente não ideais sem perda de generalidade, não sendo necessário definir relações termodinâmicas adicionais;
- São utilizadas as equações da dinâmica de Newton nas camadas intermediárias.

Apesar das vantagens proporcionadas pelos métodos tipo PeX, estes possuem graves desvantagens, que serão discutidas separadamente na Seção 2.3.3.5.

Diferentes metodologias e modificações podem ser encontradas na literatura, sendo a mais conhecida a metodologia de MÜLLER-PLATHE (1997) para geração de um gradiente de temperatura e a de MÜLLER-PLATHE (1999) para determinação da viscosidade. As metodologias a serem discutidas em detalhe nessa seção se limitarão ao algoritmo de MÜLLER-PLATE (1997) e suas modificações, que são utilizadas para determinação do coeficiente de Soret e da condutividade térmica. Outros algoritmos e suas capacidades serão discutidos na Seção 2.3.3.3.

2.3.3.1 – Algoritmo de Müller-Plathe

Originalmente, MÜLLER-PLATHE (1997) propôs um algoritmo para troca de velocidades entre átomos. O mesmo consiste em dividir o sistema em diversas camadas de igual espessura ao longo de uma das direções da caixa de simulação, sendo necessário eleger uma camada quente e outra fria. Em seguida, durante períodos regulares, é escolhida a partícula com maior velocidade (partícula quente) da camada fria e a partícula com a menor velocidade (partícula fria) da camada quente. Vale ressaltar que, para a metodologia proposta por Müller-Plathe, as partículas selecionadas devem possuir a mesma massa. Uma vez selecionadas as partículas, os vetores velocidade de cada uma delas é simplesmente trocado. Assim, a transferência artificial de energia, da camada fria para a camada quente do sistema, gera um fluxo de energia no sentido contrário ao da troca artificial (Figura 2.4), visto que o sistema tende a retornar ao estado de equilíbrio. Realizando-se essas trocas artificiais de maneira periódica, o sistema entra em estado estacionário com gradiente de temperatura nas regiões intermediárias e fluxo médio de energia constantes. Vale ressaltar que a distribuição de energia cinética dos átomos em cada camada da caixa de simulação é mais larga em comparação com a diferença de temperatura entre as camadas quente e fria, possibilitando que sempre seja encontrada uma partícula na região quente com menor energia cinética do que uma partícula na região fria.

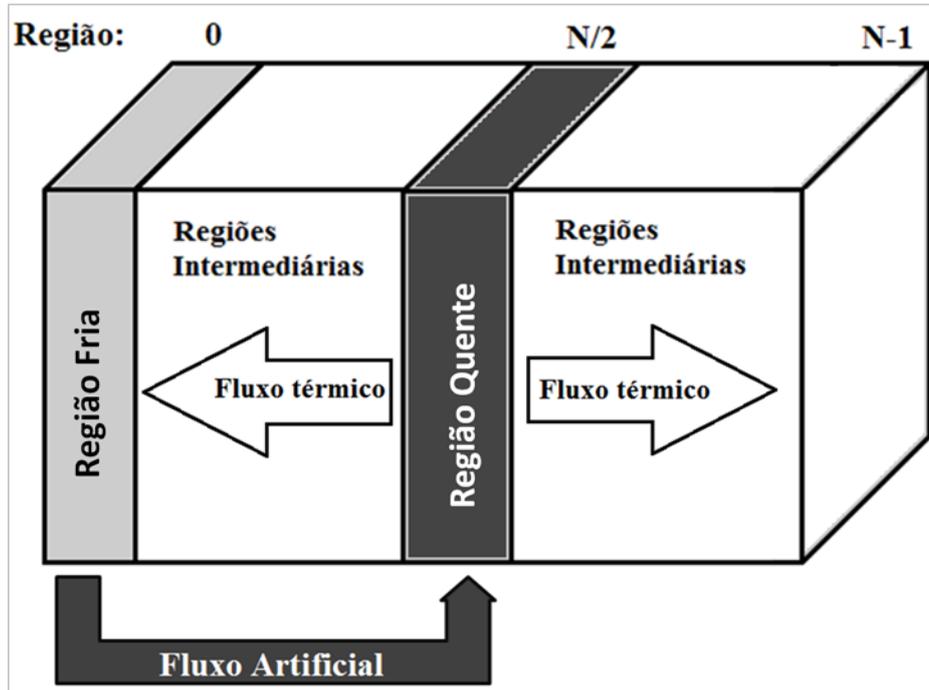


Figura 2.4 - Esquema de troca do algoritmo PeX de MÜLLER-PLATHE (1997).

Dividindo-se o sistema em camadas de igual espessura, o que implica em regiões de igual volume, a temperatura em cada camada pode ser determinada pela Equação 2.48.

$$T_{camada} = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad (2.48),$$

em que N representa o total de átomos na camada i e o símbolo $\langle \rangle$ denota média temporal.

Uma vez que a energia trocada artificialmente retorna à região fria do sistema por meios naturais, o fluxo de energia será simplesmente o total de energia transferido dividido pela área da seção transversal da caixa de simulação e pelo tempo de simulação (Equação 2.49).

$$J_z = \frac{1}{2tA} \sum_{\text{número de trocas de velocidade}} \frac{m}{2} (v_{hot}^2 - v_{cold}^2) \quad (2.49),$$

em que A é a área da Seção transversal da caixa de simulação, perpendicular ao fluxo térmico, os subscritos “*hot*” e “*cold*” denotam a velocidade das partículas quentes e frias respectivamente, t é o tempo de simulação, que é contabilizado após o sistema entrar no estado estacionário, e J_z é a componente do fluxo térmico perpendicular a direção que o sistema foi dividido (e.g. J_z se o sistema foi dividido ao longo do eixo z). O fator de $\frac{1}{2}$ que aparece na Equação 2.49 se dá pelo fato da energia transferida em uma troca retornar à região fria nas direções $+\hat{n}$ e $-\hat{n}$, em que \hat{n} é o vetor normal à área por onde ocorre o fluxo de energia.

Para uma perturbação suficientemente pequena, ou seja, trocas de velocidade com o maior período possível, a resposta do sistema deve ser linear. Nesse caso, o sistema pode ser considerado como estando em equilíbrio local, sendo válida a utilização de relações lineares para determinação dos coeficientes de transporte de interesse. Para o caso da condutividade térmica (λ) pode-se utilizar a lei de Fourier.

$$\lambda = -\frac{J_z}{\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)} \quad (2.50)$$

Uma vez que o sistema possua uma resposta linear, o gradiente de temperatura na direção z pode ser obtido por uma regressão linear dos valores de temperatura em cada camada do sistema.

O algoritmo originalmente proposto por MÜLLER-PLATHE (1997) está, no entanto, limitado a realizar trocas entre velocidades de átomos que possuam a mesma massa. Caso, átomos com massas diferentes sejam utilizados, o princípio de conservar energia e momento linear não será garantido, impossibilitando sua utilização.

O algoritmo originalmente proposto foi mais utilizado para sistemas de Lennard-Jones. Suas modificações, principalmente a que habilita o algoritmo para ser utilizado com moléculas rígidas, é mais utilizada para sistemas complexos. Tais modificações são discutidas nas seções seguintes.

2.3.3.2 – Algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos

Visando sobrepujar o problema de trocas somente entre espécies atômicas idênticas, que pode gerar caminhos preferenciais do sistema, NIETO-DRAGHI e AVALOS (2003) propuseram uma modificação no algoritmo PeX de MÜLLER-PLATHE (1997). No algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos, os átomos são selecionados utilizando o mesmo critério que no algoritmo de Müller-Plathe (átomo com maior energia cinética da camada fria e átomo com menor energia cinética da camada quente), porém, ao invés das velocidades serem simplesmente trocadas, é realizado um choque perfeitamente elástico em cada um dos eixos de referência (x, y e z). Isso possibilita a utilização de átomos de qualquer massa, enquanto energia e momento total do sistema são mantidos constantes. Dessa forma, a nova velocidade do átomo quente da região fria é definido como:

$$\mathbf{v}_{cold}^{new} = -\mathbf{v}_{cold}^{old} + 2 \frac{m_{cold} \mathbf{v}_{cold}^{old} + m_{hot} \mathbf{v}_{hot}^{old}}{m_{cold} + m_{hot}} \quad (2.51)$$

Enquanto para o átomo frio da região quente:

$$\mathbf{v}_{hot}^{new} = -\mathbf{v}_{hot}^{old} + 2 \frac{m_{cold} \mathbf{v}_{cold}^{old} + m_{hot} \mathbf{v}_{hot}^{old}}{m_{cold} + m_{hot}} \quad (2.52),$$

Em ambas as equações os subscritos “hot” e “cold” indicam respectivamente as partículas na região quente e na região fria, enquanto os sobrescritos “old” e “new” indicam respectivamente as velocidades antes e após o choque perfeitamente elástico.

O algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos, assim como o de Müller-Plathe conserva, a priori, o momento linear total e a energia total do sistema, ampliando a abrangência do algoritmo para átomos de massas diferentes.

NIETO-DRAGHI e AVALOS (2003) utilizaram seu algoritmo para determinar a condutividade térmica de misturas de acetona e água em diversas concentrações e compararam os resultados com dados experimentais. De acordo com os autores, os dados obtidos via simulação molecular corroboraram os dados experimentais. O algoritmo foi validado pela obtenção de perfis lineares de temperatura e concentração na mistura, o que possibilita sua aplicação na determinação dos coeficientes de Soret.

Outra limitação do método originalmente proposto por MÜLLER-PLATHE (1997) era a impossibilidade de ser utilizado com moléculas rígidas. Uma vez que restrições como tamanho de ligação estariam impostas às moléculas, a realização de uma troca de velocidades em um dos átomos faria com que suas restrições fossem quebradas devido ao passo após a transferência de momento não seguir as equações Newtonianas do movimento. Esse problema não foi solucionado pelo algoritmo de NIETO-DRAGHI e AVALOS (2003).

2.3.3.3 – Modificações para moléculas rígidas

BEDROV e SMITH (2000) propuseram uma modificação genérica no algoritmo PeX de forma que o momento a ser transferido seja o momento linear do centro de massa da molécula. Uma vez que a velocidade de um corpo pode ser descrita utilizando-se uma velocidade de referência, BEDROV e SMITH (2000) selecionaram a velocidade do centro de massa da molécula para descrever as velocidades relativas de cada um dos átomos que a compõem (Equação 2.53).

$$\mathbf{v}_{\alpha i} = \mathbf{v}_{\alpha}^{c.m.} + \mathbf{v}_{\alpha i}^* \quad (2.53),$$

em que o sobrescrito “c.m.” é usado para indicar a velocidade do centro de massa da molécula α , o sobrescrito * indica a velocidade do átomo i relativa à velocidade do centro de massa da molécula α .

Considerando 2 moléculas α e β que realizarão uma troca de momento linear, e portanto energia, podemos escrever a energia cinética total (Equação 2.54) utilizando a Equação 2.53, em que N_{α} e N_{β} são os números totais de átomos nas moléculas α e β respectivamente.

$$\begin{aligned} 2K &= \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} m_{\alpha i} \left(\mathbf{v}_{\alpha}^{c.m.} + \mathbf{v}_{\alpha i}^* \right)^2 + \sum_{j=1}^{N_{\beta}} m_{\beta j} \left(\mathbf{v}_{\beta}^{c.m.} + \mathbf{v}_{\beta j}^* \right)^2 \\ &= \left(\mathbf{v}_{\alpha}^{c.m.} \right)^2 \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} m_{\alpha i} + 2\mathbf{v}_{\alpha}^{c.m.} \cdot \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} m_{\alpha i} \mathbf{v}_{\alpha i}^* + \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} m_{\alpha i} \left(\mathbf{v}_{\alpha i}^* \right)^2 + \\ &\quad + \left(\mathbf{v}_{\beta}^{c.m.} \right)^2 \sum_{j=1}^{N_{\beta}} m_{\beta j} + 2\mathbf{v}_{\beta}^{c.m.} \cdot \sum_{j=1}^{N_{\beta}} m_{\beta j} \mathbf{v}_{\beta j}^* + \sum_{j=1}^{N_{\beta}} m_{\beta j} \left(\mathbf{v}_{\beta j}^* \right)^2 \end{aligned} \quad (2.54)$$

O segundo e o quinto termos do lado direito da Equação 2.54 são iguais a zero, resultando em:

$$2K = \left(\mathbf{v}_\alpha^{c.m.}\right)^2 m_\alpha^{Total} + \left(\mathbf{v}_\beta^{c.m.}\right)^2 m_\beta^{Total} + \sum_{i=1}^{N_\alpha} m_{\alpha i} \left(\mathbf{v}_{\alpha i}^*\right)^2 + \sum_{j=1}^{N_\beta} m_{\beta j} \left(\mathbf{v}_{\beta j}^*\right)^2 \quad (2.55)$$

Dessa forma, é possível perceber que, caso energia cinética translacional (relativa ao centro de massa das moléculas) seja transferida entre os centros de massa das moléculas α e β , o terceiro e quarto termos não sofrerão alteração em seus valores. A Equação 2.53 pode ser utilizada para recalculas as velocidades de cada átomo após a transferência. Assim, qualquer um dos algoritmos do tipo PeX apresentados anteriormente podem ser empregados para realizar tal transferência. É necessário observar as limitações inerentes de cada algoritmo, como a restrição de possuir a mesma massa para o algoritmo de MÜLLER-PLATHE (1997). O critério de seleção de espécies com massa nas camadas quente e fria também é modificado na proposta de BEDROV e SMITH (2000). Deve-se escolher não mais pela energia cinética das partículas, mas pela energia cinética do centro de massa das moléculas. Após a troca de momento, a nova velocidade do centro de massa de cada molécula estará definida, e a velocidade de cada átomo pode ser calculada utilizando a Equação 2.53. BEDROV e SMITH (2000) validaram suas modificações pela determinação da condutividade térmica de n-butano líquido utilizando campo de força OPLS-UA (*Optimized Potential for Liquid Simulations – United Atoms*) e de água líquida utilizando campo de força TIP3P e SPC/E. Em ambos os casos, os valores obtidos corroboraram os dados da literatura, com desvios entre 8 e 15% quando comparados com os valores experimentais. ZHANG e MÜLLER-PLATHE (2005) utilizaram as modificações propostas para moléculas com restrições na determinação do coeficiente de Soret de misturas de benzeno e ciclohexano, apresentando resultados satisfatórios.

A modificação proposta foi utilizada para determinação da condutividade térmica em diversos sistemas, incluindo sistemas de nano tubos de carbono (ALGAER e MÜLLER-PLATHE, 2012), hidrocarbonetos aromáticos e cíclicos (ZHANG *et al.*, 2005), e misturas de polímeros e dióxido de carbono supercrítico (ALGAER *et al.*, 2009).

2.3.3.4 – Determinação do coeficiente de Soret e termodifusão via BD-NEMD

Os algoritmos apresentados acima podem ser utilizados para determinação do coeficiente de termodifusão ou coeficiente de Soret. Para tal, realizam-se trocas periódicas entre uma porção quente e uma porção fria do sistema da mesma maneira como descrito acima. As trocas periódicas serão suficientes para o desenvolvimento de um gradiente de temperatura. O gradiente de temperatura será força motriz para o surgimento de um fluxo mássico devido a termodifusão, gerando um gradiente de concentração que será força motriz para um fluxo difusivo no sentido oposto. Quando o sistema alcançar o estado estacionário, o fluxo mássico líquido de cada uma das espécies no sistema será igual a zero, sendo desenvolvido um gradiente de concentração constante ao longo do eixo em que existe o fluxo térmico. Dessa forma é possível utilizar a Equação 2.41 para obtenção do fluxo térmico. Todavia, como os fluxos mássicos líquidos são iguais a zero, o fluxo de calor no sistema será igual ao fluxo de energia interna (vide Equação 2.18). Dessa forma, o fluxo térmico será definido pela Equação 2.49. Caso as perturbações sejam fracas o suficiente, o gradiente de concentração e de temperatura serão lineares, podendo ser obtido o coeficiente de Soret e de termodifusão, que para um sistema binário pode ser determinado pela Equação 2.56, em que o fluxo se dá na direção z .

$$S_T = \frac{D^T}{D_{12}} = -\frac{1}{x_1 x_2} \frac{\partial x_1}{\partial z} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^{-1} \quad (2.56),$$

em que x_1 e x_2 são as composições globais das espécies químicas 1 e 2.

O coeficiente de termodifusão pode ser determinado caso valores de coeficiente de difusão mútua D_{12} estejam disponíveis. Vale ressaltar que o coeficiente de difusão mútua não corresponde ao coeficiente de autodifusão (MAKRODIMITRI *et al.*, 2011). O coeficiente de difusão mútua pode ser determinado, de acordo com a lei de Fick e a Equação de Gibbs-Duhem, como um produto entre o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan e um fator termodinâmico Q (JOLLY e BEARMAN, 1980).

$$D_{12} = QD_{12}^{MS} \quad (2.57),$$

em que D_{12} é o coeficiente de Fick e D_{12}^{MS} é o coeficiente de difusão de Maxwell-Steffan. O coeficiente de Maxwell-Stefan pode ser determinado uma vez que se obtenha os coeficientes fenomenológicos Λ_{ij} (coeficientes de Onsager), como mostrado na Equação 2.58.

$$\Lambda_{ij} = \frac{1}{6} \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{1}{m\Delta t} \left\langle \left(\sum_{l=1}^{N_i} (\mathbf{r}_{li}(t + m\Delta t) - \mathbf{r}_{li}(t)) \right) \cdot \left(\sum_{k=1}^{N_j} (\mathbf{r}_{kj}(t + m\Delta t) - \mathbf{r}_{kj}(t)) \right) \right\rangle \quad (2.58),$$

em que N é o número total de moléculas, \mathbf{r}_{li} é o vetor posição da l -ésima molécula do tipo i , \mathbf{r}_{kj} é a k -ésima molécula do tipo j , N_i é o número de moléculas do tipo i e N_j o número de moléculas do tipo j .

Para uma mistura binária os fatores termodinâmicos Q e o coeficiente de Maxwell-Stefan podem ser determinados respectivamente pelas Equações 2.59 e 2.60. (LIU *et al.*, 2013).

$$Q = 1 + x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 1 + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (2.59)$$

$$D_{12}^{MS} = \frac{x_2}{x_1} \Lambda_{11} + \frac{x_1}{x_2} \Lambda_{22} - 2\Lambda_{12} \quad (2.60)$$

Na Equação 2.59 γ_i é o coeficiente de atividade do componente i . Devido a intensas flutuações da Equação 2.60, diversas simulações devem ser realizadas para determinação do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan. Segundo MAKRODIMITRI *et al.* (2011), tal natureza se dá pelo fato de que em cada passo de tempo existe apenas uma amostragem do produto dos deslocamentos quadráticos mostrados na Equação 2.58. Uma vez que o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan é uma propriedade do coletivo de moléculas, são necessárias diversas simulações para melhorar a qualidade estatística da determinação.

Dentre os principais trabalhos que utilizaram os algoritmos do tipo BD-NEMD destacam-se SIMON *et al.* (1998 e 1999) que obtiveram os coeficientes de termodifusão para misturas de n-decano e metano; PERRONACE *et al.* (2002) que determinaram os coeficientes de termodifusão de misturas de n-decano e n-pentano a 298 K em três

concentrações distintas; ZHANG e MÜLLER-PLATHE (2005) que determinaram os coeficientes de Soret de misturas de benzeno e ciclohexano. Recentemente, o método de BD-NEMD foi utilizado para obtenção do coeficiente de termodifusão em poros do tipo “*slit pore*” (GALLIÉRO *et al.*, 2006, HANNAOUI *et al.*, 2011, HANNAOUI *et al.*, 2013) e para misturas com mais de dois componentes utilizando modelos moleculares simples, como o de cadeias de Lennard-Jones, para descrever moléculas com múltiplos sítios de interação (GALLIÉRO *et al.*, 2010, GALLIÉRO *et al.*, 2003).

2.3.3.5 – Desvantagens dos métodos tipo PeX e HeX

Apesar das inúmeras vantagens dos métodos diretos, apresentadas nas seções anteriores, suas desvantagens podem comprometer os resultados obtidos. Estas desvantagens são comuns aos algoritmos tipo HeX e PeX.

A principal desvantagem são os elevados gradientes de temperatura que devem ser impostos para que valores distinguíveis do ruído (flutuação) possam ser obtidos. Dessa forma, as regiões mais frias da caixa de simulação podem alcançar temperaturas próximas a de fusão, comprometendo a movimentação das moléculas no eixo paralelo ao fluxo térmico (ZHANG & MÜLLER-PLATHE, 2005). Portanto, a faixa de temperaturas possível de ser explorada com a metodologia fica limitada às temperaturas dos contornos da caixa de simulação, que não devem ser próximas as temperaturas de fusão ou ebulição determinadas pelo campo de forças que descrevem a interação molecular das espécies químicas no sistema. Ainda é válido ressaltar que devido aos elevados gradientes, o valor determinado da propriedade é uma média na temperatura do sistema (ARTOLA E ROUSSEAU, 2013).

Outro problema observado com frequência é o aumento ou diminuição da energia total do sistema ao longo das simulações utilizando métodos diretos (PeX ou HeX). Tal desvantagem não deveria estar presente nos métodos diretos, uma vez que a concepção dos algoritmos impõe restrições quanto à conservação da energia total do sistema. Este aumento da energia total pode não somente interferir nos coeficientes de transporte determinados, mas levar a condições de solidificação de porções do sistema, uma vez que a diminuição da energia total levaria ao surgimento de regiões com temperatura abaixo do ponto de fusão da mistura. De acordo com ZHANG *et al.* (2005), este problema pode ser solucionado pelo acoplamento fraco de um termostato ao

sistema. No entanto, o acoplamento de um termostato mudará a dinâmica do sistema, podendo resultar em alteração do coeficiente de transporte medido.

ZHANG *et al.* (2005) compararam a influência do uso do termostato de Berendsen (BERENDSEN *et al.*, 1984) na determinação da condutividade térmica de benzeno, ciclohexano e n-hexano puros, bem como de misturas de benzeno e ciclohexano utilizando o algoritmo de MÜLLER-PLATHE (1997). Os autores utilizaram tempos de acoplamento de 200 fs para o termostato e compararam os resultados com os obtidos por simulações sem acoplamento do termostato. Os desvios encontrados entre as simulações utilizando o termostato e sem utilizá-lo foram no entorno de 10%, sendo considerados insignificantes, uma vez que tempos de acoplamento mais suaves, em torno de 50 ps, são geralmente utilizados em conjunto com metodologias do tipo BD-NEMD. Assim, é esperado que para tempos de acoplamento maiores, o uso do termostato cause ainda menos influência no valor medido na condutividade térmica. No entanto, o tempo total de simulação empregado por ZHANG *et al.* (2005) na maior parte dos casos foi de 8 ns; tempo este insuficiente para determinação de propriedades de transporte mais complexas como o coeficiente de Soret, a ser mostrado nesse trabalho. Dessa forma, as conclusões obtidas para condutividade térmica podem não ser diretamente aplicadas para determinação dos coeficientes de termodifusão. O uso do termostato de Berendsen foi aplicado devido ao modo como este funciona. O termostato de Berendsen reescala as velocidades dos átomos do sistema, mantendo inalterada a direção dos vetores velocidade de cada átomo, o que em tese resultaria em menores perturbações à dinâmica do sistema. Termostatos que modifiquem a direção dos vetores velocidade dos átomos poderiam alterar ainda mais a dinâmica seguida.

ZHANG *et al.* (2005) relacionam o aumento da temperatura do sistema (aumento na energia) a problemas de arredondamento e raio de corte, sendo mais proeminente para moléculas que possuam carga parcial. Apesar de tal afirmação poder ser verdadeira, quando uma troca de momento linear ou energia cinética entre átomos ocorre, o passo de integração seguinte, relativo aos átomos que sofreram alteração não-física de energia, não seguirá as equações do movimento da mecânica Newtoniana. Tal fato gera sistemas com configurações que favorecem a sobreposição de átomos em sistemas densos e o estiramento de ângulos, ligações e diedros moleculares, gerando flutuações locais em desacordo com a mecânica Newtoniana. Tais flutuações modificam

a energia potencial do sistema e, por conseguinte a energia cinética, causando aumento ou diminuição da temperatura ao longo da simulação.

KUANG e GEZELTER (2010) desenvolveram um algoritmo baseado no reescalonamento não isotrópico das velocidades dos átomos presentes nas camadas quente e fria da caixa de simulação. Por não isotrópico entende-se que, as velocidades são reescaladas com constantes de escalonamento diferentes para cada coordenada do sistema (x, y, z), enquanto restrições de conservação de momento linear e energia total são impostas no algoritmo. O algoritmo proposto pelos autores foi denominado NIVS (*Non Isotropic Velocity Scaling Algorithm*). Para utilização do algoritmo NIVS deve-se definir o fluxo de energia a ser utilizado e com ele construir uma elipse no plano x-y; enquanto com as restrições do sistema (conservação de energia e momento linear) constrói-se outra elipse no plano x-y. A interseção das elipses gera o conjunto de constantes para reescalar as velocidades dos átomos de uma dada camada nos planos x, y e z. O algoritmo NIVS foi testado para moléculas de água utilizando o campo de força SPC/E e para fluidos de Lennard-Jones. O método pode ser utilizado para moléculas rígidas e apresentou resultados satisfatórios na conservação de energia total do sistema, o que caracteriza uma vantagem sobre o algoritmo original de MÜLLER-PLATHE (1997). No entanto, deve ser observada a utilização do modelo SPC/E para água, em que ângulos e comprimentos de ligações são considerados rígidos. Outro ponto é o teste do algoritmo utilizando um fluido de Lennard-Jones, um sistema formado apenas por átomos não ligados. Em ambos os testes, erros por estiramento de ligação e ângulos não foram considerados na variação não-física de energia, resultando em desconsiderar tais efeitos na avaliação do algoritmo NIVS. Assim, o único tipo de perturbação avaliado, no que tange a deformação do sistema, foi relativo à sobreposição de átomos que formam as moléculas. Posteriormente, o algoritmo NIVS foi aprimorado por KUANG e GEZELTER (2012) de modo a permitir sua utilização na obtenção de viscosidade e condutividade térmica em uma mesma simulação.

WIRNSBERGER *et al.* (2015) propuseram uma modificação do algoritmo HeX, que sobrepujasse o efeito da variação da energia total do sistema. Os autores provaram que o aumento artificial de energia ocorre devido a erros de truncamento durante a integração do sistema. Quando o algoritmo HeX é utilizado, este insere um erro de truncamento da ordem de $O(\Delta t^3)$ na integração das equações do movimento de Newton, equivalente ao erro de truncamento do algoritmo de integração velocity-verlet. WIRNSBERGER *et al.* (2015) identificaram o termo fonte responsável pelo aumento de

energia e propuseram uma modificação do algoritmo HeX, com erro de truncamento da ordem de $O(\Delta t^4)$. O novo algoritmo foi batizado de eHeX (*Enhanced Heat Exchange Algorithm*). O algoritmo eHeX foi então utilizado para produzir gradientes de temperatura em sistemas de Lennard-Jones e água utilizando o campo de força SPC/E, promovendo variações insignificantes na energia total dos sistemas estudados. Vale ressaltar que as simulações conduzidas pelos autores utilizaram um tempo de produção de 1 ns para o sistema composto por água, o que pode ser pequeno para observar alterações expressivas na energia total do sistema. Além disso, verifica-se que o modelo SPC/E, um modelo de molécula rígida, foi utilizado. Tal afirmação leva as mesmas conclusões obtidas acima para o algoritmo NIVS de GUANG e GEZELTER (2010).

Outros métodos que utilizam algoritmos do tipo BD-NEMD podem ser empregados sem causar aumento artificial de energia no sistema. Tais métodos consistem no acoplamento de diferentes termostatos em regiões distintas da caixa de simulação, como nos trabalhos de MAIER *et al.* (2011) e MAIER *et al.* (2012). Porém, qualquer energia extra gerada por estiramento ou sobreposição é removida automaticamente pelos termostatos. Tais métodos são, portanto, correlatos aos que aplicam o termostato de Berendsen ao sistema, podendo “mascarar” o aumento de energia sem efetivamente resolvê-lo.

Capítulo 3 – Determinação experimental dos coeficientes de Difusão e Termodifusão de misturas binárias de isobutilbenzeno e n-alcenos em diferentes concentrações por deflexão de feixe de laser

O trabalho apresentado neste capítulo foi executado durante o período de doutorado sanduíche (Novembro de 2014 a Dezembro de 2015) na Universidade de Yale (Estados Unidos), sob orientação do professor Abbas Firoozabadi.

Neste capítulo a metodologia experimental de deflexão de feixe de laser (*Optical Beam Deflection Technique*) é utilizada para determinação dos coeficientes de difusão e termodifusão de misturas binárias de isobutilbenzeno e n-alcenos (n-hexano, n-octano, n-decano e n-dodecano). As condições avaliadas para cada um dos 4 sistemas binários foi 25 °C, 1 atm e 5 frações mássicas distintas de isobutilbenzeno (0,100; 0,300; 0,500; 0,700 e 0,900). A unidade experimental desenvolvida nesse trabalho foi validada pela comparação dos resultados obtidos com dados publicados na literatura. Os sistemas de validação foram os binários: isobutilbenzeno – n-dodecano (frações mássicas de 0,100; 0,300; 0,500; 0,700 0,900) e tolueno – n-hexano (frações mássicas de 0,262; 0,517; 0,762 e 0,953).

3.1 – Materiais e Métodos

3.1.1 – Materiais, sistemas estudados e preparo de amostra

Os alcanos utilizados neste trabalho: n-hexano (nC6), n-octano (nC8), n-decano (nC10) e n-dodecano (nC12) foram obtidos de Acros Organics (nC6, nC8 e nC10 com pureza maior que 99%) e da Alfa Aesar (nC12, com pureza maior que 99%). O tolueno (Tol) utilizado foi obtido de J.T.Baker, com pureza superior a 99,5%. Isobutilbenzeno (IBB) foi obtido da Aldrich com pureza superior a 99%. Todos os materiais foram utilizados sem purificação adicional.

As misturas estudadas são mostradas na Tabela 3.1, e foram preparadas por método gravimétrico, utilizando uma balança analítica com resolução igual a 10^{-4} g. As misturas foram preparadas pela adição gradual do componente menos volátil a um frasco de 20 mL (livre de impurezas), enquanto a massa de líquido era aferida pela balança. Após o primeiro componente (menos volátil) ser adicionado ao frasco, adicionou-se o componente mais volátil, até que a massa correspondente para obtenção da fração mássica desejada fosse atingida. Em seguida, o frasco foi tampado e a mistura foi homogeneizada. A ordem de adição das substâncias foi determinada para evitar perdas de massa por evaporação.

Tabela 3.1 - Frações mássicas das misturas binárias estudadas.

Sistema	Fração mássica de Tol ou IBB				
Tol – nC6	-	0,262	0,517	0,762	0,953
IBB – nC6	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
IBB – nC8	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
IBB – nC10	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
IBB – nC12	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900

Uma estrutura de vidro, com qualidade óptica (função a ser explicada posteriormente) e dimensões 24,95 x 25,00 x 5,00 mm foi obtida através do corte, polimento com qualidade óptica e ajuste de precisão de uma cubeta de vidro de qualidade óptica, adquirida de Hellma Analytics. O trabalho de corte e polimento foi realizado por empresa especializada.

Os outros componentes da unidade (componentes eletrônicos, especificações de fonte etc..) são explicadas em momento oportuno nas subseções seguintes.

3.1.2 – Procedimento experimental

O procedimento experimental utilizado pode ser dividido em duas etapas gerais. A primeira compreende a calibração do detector, calibração dos sensores de temperatura, obtenção dos parâmetros do controlador de temperatura e obtenção das propriedades ópticas das misturas. A segunda etapa compreende o que deve ser realizado em cada experimento: preparo de amostra, carregamento do material líquido na célula da unidade, levar o sistema ao equilíbrio termodinâmico, aplicar um gradiente de temperatura, obtenção de dados de deflexão do laser, obtenção das temperaturas das placas superior e inferior da célula, limpeza da unidade e estimação dos parâmetros do experimento. A estimação de parâmetros ocorre como pós-processamento dos dados obtidos, podendo ser realizada em momento oportuno.

As etapas acima, em conjunto com a descrição da unidade experimental, são apresentadas nas subseções de 3.1.2.1 a 3.1.2.5.

3.1.2.1 – Unidade experimental com Deflexão de Feixe de Laser

A unidade de Deflexão de Feixe de Laser (*Optical Beam Deflection – OBD*) é uma modificação da unidade experimental utilizada no trabalho de HASHMI *et al.* (2016). As modificações consistiram na construção de uma nova célula de equilíbrio com diferentes relações geométricas, utilização de elementos peltier (aquecedores/resfriadores elétricos) ao invés de fitas de aquecimento, utilização de uma célula de vidro de seção transversal quadrada, ao invés da circular utilizada por HASHMI *et al.* (2016) e a diminuição do espaçamento entre as placas de cobre. Outras modificações incluem os componentes eletrônicos e programas desenvolvidos para controlar e compatibilizar a unidade com a nova célula experimental.

O uso de elementos peltier, ao invés de fitas de aquecimento, promove a possibilidade de conduzir experimentos a temperaturas abaixo da temperatura ambiente, bem como um controle mais preciso da temperatura. Outro ponto modificado foi a relação entre a área do elemento de aquecimento e a área superficial da placa de cobre a que este elemento está em contato. Essa relação entre áreas foi maximizada na nova

célula experimental (utilização de elementos de aquecimento com maior área superficial possível), proporcionando uma distribuição de temperatura mais homogênea nas placas de cobre da célula e eliminando erros devido a não homogeneidade de temperatura. A utilização de uma peça de vidro quadrada se justifica pelo uso de um laser que deve atravessar a mistura contida nesta peça de vidro. Uma peça de vidro circular pode causar deflexão do laser devido à geometria circular, aumentando ou diminuindo o caminho percorrido pelo laser no interior do líquido, o que acarreta em erros de determinação do coeficiente de termodifusão. O espaçamento entre as placas de cobre da nova unidade projetada foi igual a 1,771 mm, ao invés de 4,56 mm utilizado por HASHMI *et al.* (2016), proporcionando a obtenção de dados cerca de 6 a 8 vezes mais rápido. Um esquema da unidade experimental pode ser observado na Figura 3.1. Uma visão detalhada da célula é dada no esquema da Figura 3.2.

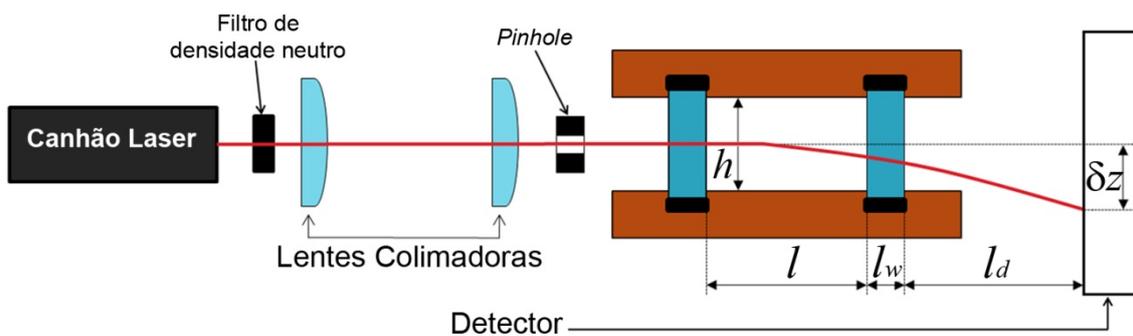


Figura 3.1- Esquema da unidade experimental

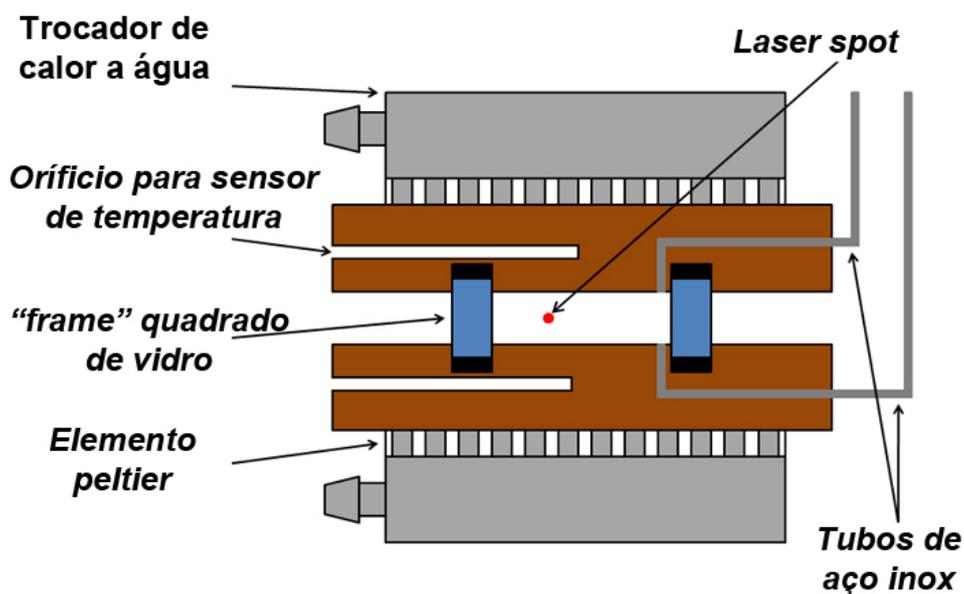


Figura 3.2- Visão detalhada da célula experimental construída

A unidade experimental foi montada na superfície de uma mesa óptica com atuadores ativos a ar comprimido nos 4 pés, garantindo um ambiente de trabalho livre de perturbações externas causadas por vibração. A unidade experimental apresentada nas Figuras 3.1 e 3.2 consiste de um *frame* de vidro (*Scotch glass*) de qualidade óptica, possuindo 24,95 mm de comprimento e largura internos, 2,50 mm de espessura de parede e 4,00 mm de altura. A estrutura quadrada de vidro foi inserida entre duas placas de cobre (60 x 75 x 12,5 mm), em sulcos usinados no centro da face de maior área das placas, de forma a encaixar a peça de vidro. A vedação entre a peça de vidro e as placas de cobre foi realizada utilizando-se anéis de vedação de víton com seção transversal quadrada. Para que a vedação fosse otimizada, as áreas de contato com os anéis de vedação (sulcos na placa de cobre e as bordas superior e inferior da peça de vidro) receberam polimento (polimento de qualidade óptica para o vidro). O polimento previne não somente vazamentos, como a formação de bolhas por invasão de ar. As placas de cobre foram construídas na oficina da Universidade de Yale. O espaçamento entre as placas de cobre (h) foi mantido pelo uso de espaçadores de precisão, com incerteza inferior a 0,0002 polegadas. O espaçamento entre as placas foi confirmado utilizando um telemicroscópio Gaertner, sendo igual a $1,771 \pm 0,006$ mm ao longo de toda a célula experimental. Cada placa de cobre pode ser aquecida ou resfriada separadamente pelo contato térmico com dois elementos peltier (um em cada face da célula) de dimensões 50 x 50 mm (Custom Thermoelectric 12711-9L31-06CW - $P_{max} = 51$ W, $I_{max} = 0,6$ A). Cada elemento peltier é colocado em contato térmico com um trocador de calor a água, que é alimentado por um banho termostático com temperatura controlada. O contato térmico entre as partes é garantido pela utilização de material condutivo de preenchimento, neste trabalho, *thermal pads*. Para realizar o controle e a inversão da corrente elétrica que atravessa os elementos peltier, permitindo aquecimento ou resfriamento elétrico, foram utilizados amplificadores com ponte-H (FTX300 – *H-bridge amplifiers*). As pontes-H foram operadas com uma microcontroladora Arduino, que possibilitou a utilização de sinal PWM (Modulação por largura de pulso – *Pulse Width Modulation*) para controle e inversão da corrente que atravessa os elementos peltier. Os peltiers e os amplificadores com ponte-H foram alimentados utilizando-se uma fonte DC de 7,5 V (75 W). Sensores de temperatura NTC de alta precisão (Measurements specialties – 46037, 6 k Ω a 25 °C) foram inseridos nos orifícios de cada uma das placas de cobre. Cada orifício foi feito na lateral das placas de cobre estendendo-se até o centro da placa. A temperatura é medida a 7 mm acima da interface

cobre-líquido. Para que uma alta precisão fosse obtida nas medições de temperatura, cada sensor NTC foi ligado como resistência em uma ponte Wheatstone e um amplificador de sinal (Tacuna systems), o que possibilitou a obtenção de flutuações na temperatura menores que 1,0 mK (milikelvin). Os amplificadores de sinal foram alimentados com uma fonte 7,86 V DC *Hewlett-Packard* E3616A (HP-E3616A), o que garantiu uma alimentação estável e livre de ruídos. O controle de temperatura foi realizado utilizando controladores PID em loop fechado, programados no software LabView. A célula experimental é montada utilizando-se 4 parafusos em orifícios perfurados no próprio corpo da célula. Os elementos peltier e o trocador de calor a água são montados utilizando-se presilhas em formato “H”, construídas na oficina da Universidade de Yale. Estas presilhas possuem ainda 8 orifícios, 4 para fixação do conjunto placas-peltier-trocadores de calor e 4 para montagem da célula sobre a mesa óptica. A célula deve ser preenchida com líquido utilizando-se os tubos de aço inoxidável fixados na lateral das placas de cobre. Tubos internos, perfurados no corpo da célula, levam o líquido ao interior. Inspeção visual lateral garante que nenhuma bolha de gás ou ar está presente. A célula foi alinhada utilizando um traçador de altura com precisão de 0,02 mm.

Um canhão de laser He-Ne, com comprimento de onda de 632,5 nm foi utilizado como fonte de luz, tendo sua potência reduzida pela utilização de um filtro de densidade neutra com densidade óptica igual a 2,0, promovendo uma transmissão de cerca de 1% da luz incidente. Após ter sua potência reduzida, o feixe de laser atravessa um conjunto de duas lentes plano-convexas (com distâncias focais de 100 e 300 mm) apropriadamente espaçadas para realizar a colimação do feixe. Após colimação, um *pinhole* é utilizado para bloquear a luz difusa oriunda dos processos de redução de intensidade e colimação. O feixe de laser e a célula são alinhados de forma que o feixe atravesse a célula paralelamente às placas de cobre. O feixe deve, além de estar paralelo às placas, atravessar a célula exatamente na metade da medida do espaçamento entre as placas, ou seja, deve atravessar a célula paralelamente às placas e na posição $h/2$. A posição do laser é detectada por um sensor de posição calibrado (UDT Instruments – modelo 1239) que dista 504,0 cm da saída da célula (medido-se a partir da parede de saída do *frame* de vidro). O detector é conectado a um indicador de posição (UDT Instruments – modelo 431). Um blecaute negro é utilizado para proporcionar um ambiente livre de qualquer tipo de luz que possa interferir no sensor de posição. Uma

proteção de poliestireno (isopor) é colocada no entorno da célula para prevenir qualquer interferência na temperatura das placas, que pode ser gerada por convecção do ar.

Todos os sinais gerados pela unidade experimental, temperaturas e posição do detector, são enviados para um sistema de aquisição de dados (NI cDAQ – National Instruments), sendo interpretados pelo programa construído utilizando LabView. Os sinais de temperatura e posição são adquiridos com frequência igual a 2 Hz (períodos de 500 ms). Um diagrama de blocos do hardware utilizado para aquisição dos sinais da unidade e controle de temperatura é mostrado na Figura 3.3. Fotografias da unidade experimental, e de partes dela, podem ser vistas na Figura 3.4.

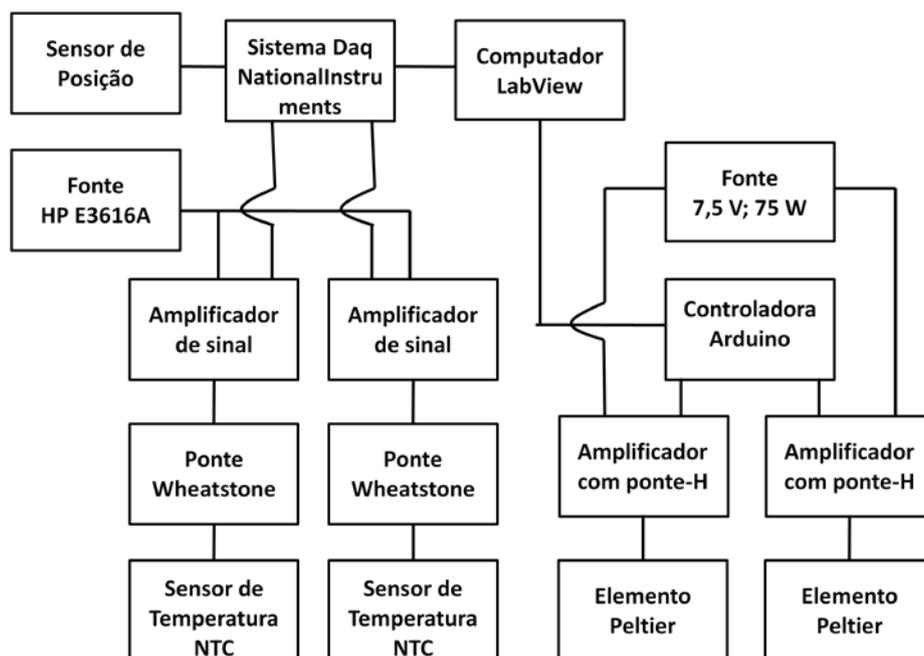


Figura 3.3– Esquema de ligação do hardware de aquisição de dados e dos equipamentos que geram ou recebem sinal na unidade experimental.

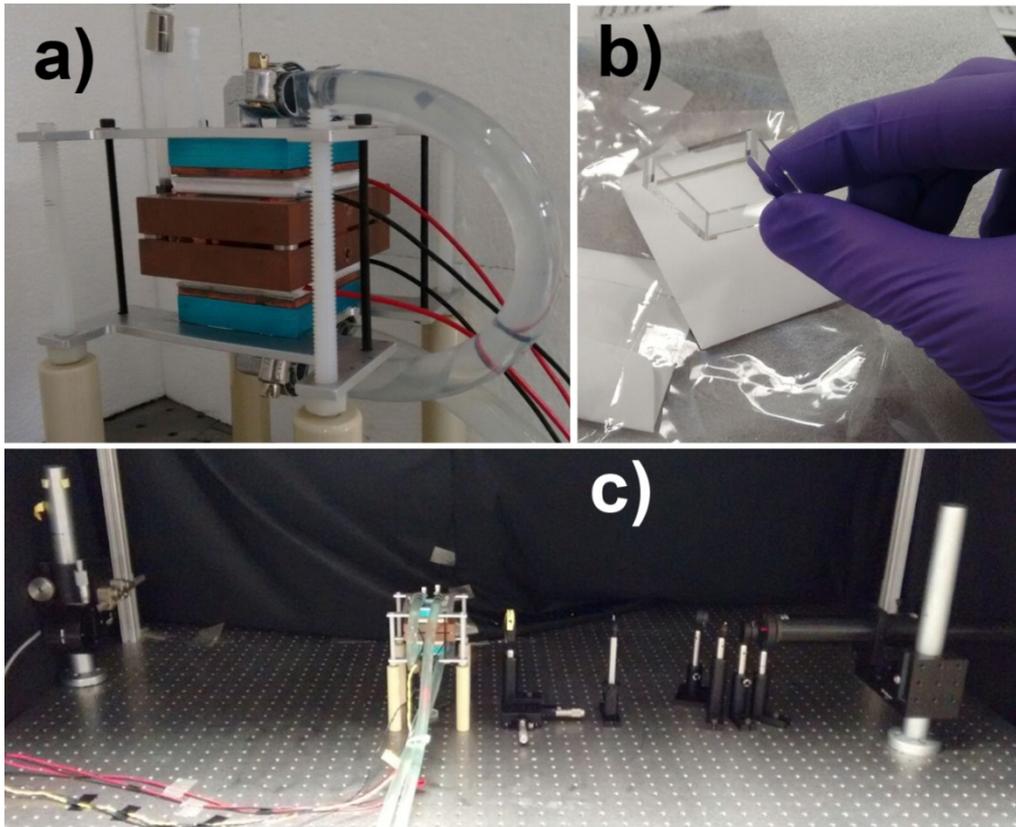


Figura 3.4- Fotografias da unidade experimental. a) célula experimental; b) *frame* de vidro utilizado; c) unidade experimental de deflexão de feixe de laser (OBD – *Optical Beam Deflection*).

3.1.2.2 – Calibração do detector de posição do laser e sensores de temperatura

Os sensores de temperatura NTC são resistores que variam drasticamente suas resistências com a temperatura a que são submetidos. Visando o aumento de precisão na medida de temperatura, utilizou-se uma ponte Wheatstone, para medir exatamente o valor da resistência do sensor a uma dada temperatura. A ponte Wheatstone consiste no arranjo de 4 resistores como mostrado na Figura 3.5, sendo um dos resistores o próprio sensor de temperatura (R_x).

A ponte foi construída utilizando resistores Newark com precisão de 0,5%. Na temperatura de 25 °C, todas as resistências na ponte Wheatstone são conhecidas. Uma diferença de potencial constante, igual a 250 mV foi aplicada a ponte, utilizando um módulo NI9263 (*National Instruments*). Este baixo valor de ddp foi utilizado para prevenir qualquer aquecimento do sensor de temperatura devido a elevados valores de corrente elétrica. Qualquer mudança na temperatura provoca um desbalanceamento na

ponte pela variação do valor da resistência R_x , o que gera uma corrente que é indicada no galvanômetro V_G . A diferença de potencial entre os pontos B e D é enviada a um amplificador de sinal (Tacuna systems), que é lido em um módulo NI9215 (National Instruments). O procedimento permite determinar com precisão a resistência do sensor de temperatura.

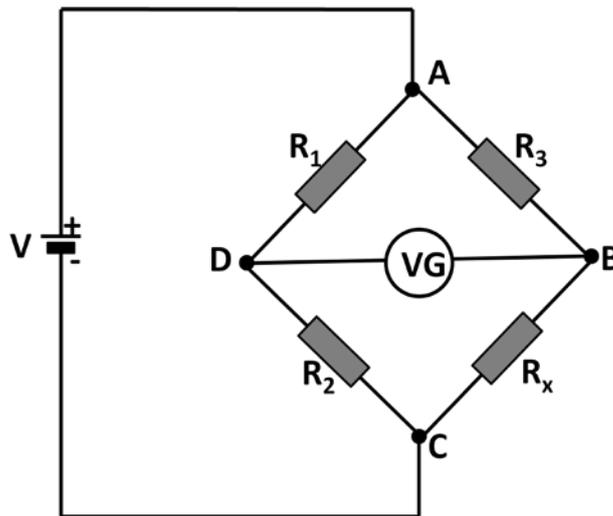


Figura 3.5 – Representação esquemática de uma ponte Wheatstone.

A equação de STEINHART e HART (1968) (Equação 3.1) relaciona a resistência do sensor NTC com a temperatura.

$$\frac{1}{T_0} = A + B \ln(R_x) + C [\ln(R_x)]^3 \quad (3.1)$$

Na Equação 3.1, T_0 é a temperatura obtida medindo-se o valor da resistência; A , B e C são constantes a serem determinadas com valores conhecidos dos pares (R_x, T_0) . Neste trabalho, as constantes da Equação 3.1 foram obtidas utilizando dados do fabricante. No entanto, a precisão atingida não foi igual à precisão requerida. Assim, a temperatura obtida pela Equação 3.1 foi corrigida na região de trabalho do experimento. Para tal utilizou-se um banho termostático Thermo Scientific (RTE 17) com estabilidade na temperatura de $\pm 0,01$ °C para realizar três calibrações consecutivas utilizando as seguintes condições:

1. Calibração de 20,00 a 30,00 °C, em intervalos de 1,00 °C;
2. Calibração de 22,00 a 28,00 °C, em intervalos de 0,50 °C;
3. Calibração de 23,00 a 27,00 °C, em intervalos de 0,25 °C;

Para determinação das curvas de calibração, a junção elétrica na extremidade dos sensores NTC foi impermeabilizada. As temperaturas em cada ponto de calibração foram obtidas mergulhando-se a extremidade dos sensores no banho termostático após a temperatura do banho permanecer constante por pelo menos 10 minutos. Cada valor de temperatura foi coletado no sistema de aquisição de dados com frequência de 2 Hz durante pelo menos 25 minutos, totalizando 3000 valores de temperatura.

As calibrações sucessivas foram realizadas utilizando ajuste linear das curvas de acordo com as Equações 3.2 a 3.4.

$$T_1 = A_1 T_0 + B_1 \quad (3.2),$$

$$T_2 = A_2 T_1 + B_2 \quad (3.3),$$

$$T_3 = A_3 T_2 + B_3 \quad (3.4),$$

Os subscritos 1, 2 e 3 fazem referência às rotinas de calibração empregadas.

A Equação 3.4 foi a equação final utilizada para determinação da temperatura nas placas de cobre.

O sensor de posição possui um substrato que reage a luz produzindo uma dada diferença de potencial. Quando a luz incide no substrato unidimensional do detector (i.e. substrato distribuído ao longo de uma linha), um fluxo de elétrons é gerado pelos fótons da luz incidente. Em seguida, os elétrons são divididos em duas correntes (ascendente e descendente) que percorrem o substrato em direções opostas, o que ocasiona a geração de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Para realizar a calibração, o detector que contém o substrato foi acoplado a um micrometro (precisão de 0,001 polegadas) para variação de sua posição ao longo do eixo z, fazendo com que o feixe de laser incidisse em posições distintas do substrato unidirecional. A posição do detector foi variada em intervalos de 0,010 polegadas numa faixa de -0,400 a 0,400 polegadas, totalizando 81 pontos de calibração. A calibração foi realizada em ambiente desprovido

de fontes externas de luz. Cada ponto de calibração consistiu na obtenção de dados de posição numa frequência de 2 Hz durante 15 minutos.

A variação da diferença de potencial com a altura em que o feixe de laser incide segue um padrão sigmoidal, podendo ser ajustada com um polinômio de 5° grau.

3.1.2.3 – Equações de Trabalho e condução do experimento

Um experimento utilizando o aparato experimental ocorre, basicamente, em duas etapas distintas:

1. Após a célula ser limpa, carregada com a mistura líquida binária, nenhuma bolha de gás ser visível e estiver alinhada (laser e célula), a temperatura das placas superior e inferior são mantidas constantes e iguais por tempo suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico;
2. Após o equilíbrio ser alcançado, as temperaturas das placas superior e inferior são modificadas, de modo que seja desenvolvido um gradiente de temperatura no sistema. A variação em cada placa é igual ao ΔT desejado dividido por 2.

No momento da imposição do gradiente de temperatura, a posição do laser sofre uma expressiva modificação. Isso se dá pelo desenvolvimento de um gradiente de índice de refração ao longo do eixo z da mistura (dn/dz), o que causa a deflexão. A deflexão do laser é uma função da derivada do índice de refração com a temperatura $(\partial n/\partial T)_{P,c}$ a pressão e composição constante e da difusividade térmica da mistura (α). Devido ao gradiente de temperatura que começa a ser desenvolvido, inicia-se uma segregação lenta dos componentes ao longo do eixo z da célula experimental, causando uma deflexão mais lenta do laser com o tempo. No estado estacionário, os gradientes de temperatura e composição estarão plenamente desenvolvidos, atingindo um valor constante. Isso faz com que o laser pare de ser defletido com o tempo, atingindo um valor constante para deflexão. Esta deflexão lenta é ocasionada pela contribuição do gradiente de concentração no gradiente de índice de refração. A deflexão total do feixe de laser pode ser obtida pela Equação 3.5 (KLEIN, 1970, ZHANG *et al.*, 1996, KONINGER *et al.*, 2009, HAUGEN e FIROOZABADI, 2006).

$$\delta z = l \frac{dn}{dz} \left(\frac{l}{2n} + \frac{l_w}{n_w} + \frac{l_d}{n_{ar}} \right) + l_w \frac{\partial n_w}{\partial z} \left(\frac{l}{n} + \frac{2l_w}{n_w} + \frac{2l_d}{n_{ar}} \right) \quad (3.5),$$

em que n , n_w e n_{ar} são respectivamente, o índice de refração da mistura líquida, da parede do *frame* de vidro e do ar; l , l_w e l_d são respectivamente as distâncias percorridas pelo laser no interior da amostra líquida, a espessura da parede de vidro e a distância entre a saída do *frame* de vidro até o detector. As distâncias presentes na Equação 3.5 podem ser visualizadas na Figura 3.1. Geralmente, quando $(l\partial n/\partial z) \gg (l_w \partial n_w/\partial z)$, o segundo termo da Equação 3.5 é desprezado, levando a Equação 3.6.

$$\delta z = l \frac{dn}{dz} \left(\frac{l}{2n} + \frac{l_w}{n_w} + \frac{l_d}{n_{ar}} \right) \quad (3.6)$$

O gradiente do índice de refração na posição $h/2$ pode ser obtido como uma combinação linear das contribuições do gradiente de concentração e temperatura, como descrito na Equação 3.7.

$$\left. \frac{dn}{dz} \right|_{\frac{h}{2}} = \left(\frac{\partial n}{\partial w_1} \right)_{P,T} \left. \frac{dw_1}{dz} \right|_{\frac{h}{2}} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{P,w} \left. \frac{dT}{dz} \right|_{\frac{h}{2}} \quad (3.7),$$

em que $(\partial n/\partial c)_{P,T}$ e $(\partial n/\partial T)_{P,c}$ são os fatores de contraste, função de temperatura (T) e fração mássica de soluto (w_1), a serem determinados durante o experimento ou de maneira independente.

Os gradientes de temperatura e fração mássica podem ser obtidos pela solução das equações de transporte de energia e de difusão mássica (Equações do sistema 3.8). As condições de contorno para solução do problema são as temperaturas da interface cobre-líquido em função do tempo e a condição de fluxo mássico nulo nas paredes de cobre.

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{\partial T(t, z)}{\partial z} = \alpha \nabla^2 T(t, z) \\
\frac{\partial w_1(t, z)}{\partial z} = D_{12} \nabla^2 w_1(t, z) + w_1(t, z) w_2(t, z) D_T \nabla^2 T(t, z) \\
T(0, z) = T_{cte} \\
T(t, 0) = T_{int-inf}(t) \\
T(t, h) = T_{int-sup}(t) \\
w_1(0, z) = w_{1,global} \\
J_1(t, 0) = J_1(t, h) = 0 \quad \therefore \quad J_1(t, z) = -\rho \left(D_{12} \frac{\partial w_1(t, z)}{\partial z} + w_1(t, z) w_2(t, z) D_T \frac{\partial T(t, z)}{\partial z} \right)
\end{array} \right. \quad (3.8)$$

No sistema de Equações 3.8, os subscritos *int-inf*, *int-sup* e *global* indicam, respectivamente, interface cobre-líquido das placas de cobre inferior e superior, e a fração mássica global do componente 1; D_{12} é o coeficiente de difusão de Fick e D_T o coeficiente de termodifusão. A difusividade térmica da mistura (α) foi obtida utilizando-se a massa específica média da mistura ($\bar{\rho}$) e a capacidade calorífica média da mistura a pressão constante (\bar{C}_p), calculadas de acordo com as Equações 3.9 e 3.10. A condutividade térmica da mistura foi determinada utilizando-se a correlação de Filippov (REID *et al.*, 1987), expressa na Equação 3.11.

$$\bar{\rho} = w_1 \rho_1 + w_2 \rho_2 \quad (3.9),$$

$$\bar{C}_p = w_1 C_{p1} + w_2 C_{p2} \quad (3.10),$$

$$\lambda_m = w_1 \lambda_1 + w_2 \lambda_2 - 0,72 w_1 w_2 (\lambda_2 - \lambda_1) \quad (3.11),$$

em que o subscrito m indica a propriedade da mistura, os subscritos 1 e 2 indicam as substâncias 1 e 2, w indica a fração mássica dos componentes puros e λ é a condutividade térmica. Os componentes 1 e 2 devem ser escolhidos tal que $\lambda_2 \geq \lambda_1$. Dessa forma, a difusividade térmica da mistura foi obtida pela Equação 3.12.

$$\alpha = \frac{\lambda_m}{\rho C_p} \quad (3.12)$$

Os valores de α foram obtidos em condição de fração mássica média da mistura (utilizando a composição global).

Os valores de massa específica, capacidade calorífica a pressão constante e condutividade térmica dos componentes puros foram obtidas da literatura, sendo mostrados na Tabela 3.2 (DREISBACH, 1959, PERRY e GREEN, 1997, YAWLS, 2009, DAVID, 2010).

Tabela 3.2 – Condutividade térmica (λ), massa específica (ρ) e capacidade calorífica a pressão constante (C_p) de hidrocarbonetos puros e cobre a 25 °C.

Substância	λ (W/mK)	ρ (kg/m ³)	C_p (J/kgK)
n-hexano	0,1182	654,8	2268,8
n-octano	0,1294	698,5	2238,3
n-decano	0,1345	726,3	2217,1
n-dodecano	0,1399	745,2	2207,4
Isobutilbenzeno	0,1253	849,1	1809,9
Tolueno	0,1331	862,3	1704,9
Cobre	401,0000	8960,0	384,0

Uma vez que a temperatura da interface líquido-cobre é dependente do tempo e característica do experimento, o sistema de equações representado na Equação 3.8 pode não possuir solução analítica. Comumente, é possível ajustar uma curva à variação de temperatura com o tempo, e então utilizar esta função para obtenção de uma expressão analítica para o sistema de equações. No entanto, é comum o controlador PID induzir um *overshoot* na temperatura de ambas às placas, fazendo com que uma solução analítica não possa ser obtida. Outro problema relacionado ao experimento é o local de medição da temperatura. Nas equações que descrevem a metodologia, a temperatura que deve ser avaliada é a temperatura da interface cobre-líquido. No entanto, as temperaturas obtidas aqui são as temperaturas da placa de cobre em um ponto 7 mm acima ou abaixo da interface líquido-cobre, não podendo ser utilizadas diretamente para determinação dos coeficientes de difusão e termodifusão. Para solucionar este problema, a equação de transporte de energia foi resolvida para um sistema composto pelos meios [placa de cobre inferior]-[mistura líquida]-[placa de cobre superior], utilizando a

temperatura medida pelos sensores 7 mm acima e abaixo da interface cobre-líquido. O sistema de equações a ser resolvido pode ser visto na Equação 3.13, com condição de temperatura conhecida nos pontos 7 mm acima e abaixo das placas de cobre, e condição de interface de igual fluxo térmico nas interfaces cobre-líquido.

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\partial T(t, z)}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T(t, z) \quad \text{domínio de } z : [0, h] \\
 \frac{\partial T_{Cu}(t, z)}{\partial t} = \alpha_{Cu} \nabla^2 T_{Cu}(t, z) \quad \text{domínio de } z : [-7, 0] \text{ e } [h, h + 7] \\
 T_{Cu}(0, z) = T(0, z) = T_{cte} \\
 T_{Cu}(t, -7) = T_{bot}(t) \\
 T_{Cu}(t, h + 7) = T_{top}(t) \\
 J_{q, Cu}(t, 0) = J_q(t, 0) \Rightarrow \lambda_{Cu} \frac{\partial T_{Cu}(t, 0)}{\partial z} = \lambda_m \frac{\partial T(t, 0)}{\partial z} \\
 J_{q, Cu}(t, h) = J_q(t, h) \Rightarrow \lambda_{Cu} \frac{\partial T_{Cu}(t, h)}{\partial z} = \lambda_m \frac{\partial T(t, h)}{\partial z}
 \end{array} \right. \quad (3.13)$$

No sistema de Equações descrito em 3.13, o subscrito *Cu* indica a propriedade do cobre. Para obtenção das temperaturas da interface cobre-líquido, o sistema de Equações descrito em 3.7 foi discretizado utilizando diferenças finitas. O sistema foi integrado utilizando o integrador DASSL (*Differential Algebraic System Solver* de PETZOLD, 1982). Foram testados diferentes números de elementos para discretizar a camada de líquido de 1,771 mm, sendo estes 50, 100 e 125 elementos. A utilização de 50 elementos (51 pontos) não apresentou nenhuma diferença entre os demais pontos utilizados e foi empregada para determinação da temperatura da interface. As porções de 7 mm acima e abaixo da interface cobre líquido foram discretizadas com pontos espaçados com distância equivalente a obtida na discretização da camada de líquido.

Outro ponto a ser observado, que foi incluído na solução da Equação 3.13, foi a constante de tempo do sensor de temperatura, que é aproximadamente igual a 3 segundos.

Uma vez que o transporte de massa por advecção não foi contemplado no equacionamento proposto no sistema de equações expresso em 3.8 e 3.13, é importante verificar se, durante o experimento, o sistema encontra-se num estado puramente

difusivo. De acordo com a literatura (HURLE e JAKEMAN, 1971, ZIMMEMANN e MÜLLER, 1992, TORRES *et al.*, 2013) o comportamento puramente difusivo do sistema está ligado ao sinal do coeficiente de Soret (utilizando o componente de maior massa específica como referência) e ao número de Rayleigh. Segundo estes autores, caso o coeficiente de Soret (S_T) do componente com maior massa específica seja positivo, aquecer a placa superior da célula sempre produzirá um estado de difusão pura, independentemente do número de Rayleigh obtido no experimento. Nos experimentos conduzidos neste trabalho, o coeficiente de Soret do componente com maior massa específica nas misturas (tolueno e isobutilbenzeno) foi positivo para todos os casos estudados. Para realizar uma estimativa do coeficiente de Soret, o sistema de Equações 3.8 pode ser resolvido considerando-se como condição inicial um perfil de temperatura plenamente desenvolvido (linear) ou utilizando a condição de estado estacionário, em que o coeficiente de Soret estará definido.

Cada experimento para determinação das propriedades de transporte foi realizado com 6 a 10 réplicas para cada concentração estudada. Diferenças de temperatura entre 1,000 e 1,500 °C foram utilizadas nos experimentos. Como critério de escolha do tempo total de cada fase do experimento (i.e. 1 – etapa de equilíbrio e 2 – etapa de aplicação de um gradiente de temperatura) foi utilizado um valor igual à pelo menos 3 vezes o tempo mínimo necessário para o sistema entrar em equilíbrio (etapa 1); e 3 vezes o tempo mínimo necessário para o sistema atingir o regime permanente (etapa 2), apresentando assim deflexão do laser invariante nesses tempos. A nova unidade experimental desenvolvida está habilitada a trabalhar em qualquer faixa de temperaturas, mesmo próximas a 0°C, desde que os sensores de temperatura sejam apropriadamente calibrados.

A estimação dos parâmetros D_{12} , e D_T utilizando a Equação 3.8 é abordada na Seção 3.1.2.5.

3.1.2.4 – Determinação dos índices de refração e fatores de contraste

Os fatores de contraste de concentração $(\partial n / \partial w_i)_{P,T}$ foram determinados derivando-se um ajuste polinomial dos índices de refração obtidos a 25 °C para cada mistura binária, sendo este ajuste cúbico na concentração. A equação polinomial foi obtida pela medição dos índices de refração de cada mistura em 13 pontos distintos de fração mássica na temperatura de 25 °C. Pelo menos 6 repetições foram utilizadas para

cada ponto de concentração. Os índices de refração da mistura foram obtidos utilizando-se um refratômetro Atago (RX-5000 α) com resolução de $1 \cdot 10^{-5}$ e reprodutibilidade de $4 \cdot 10^{-5}$, operando no comprimento de onda do sódio (589,5 nm). O refratômetro possui controle de temperatura com precisão de $\pm 0,02$ °C. Apesar do comprimento de onda do laser empregado ser diferente do comprimento de onda utilizado pelo refratômetro (respectivamente 632,5 e 589,5 nm), a literatura prevê um erro que varia entre 0,5 e 1% para os fatores de contraste, sendo este considerado irrisório (MEZQUIA *et al.*, 2014, SECHENYH, 2013, CAMERINI-OTERO *et al.*, 1974).

Os fatores de contraste de temperatura $(\partial n/\partial T)_{P,w}$ foram determinados como um parâmetro a ser estimado no problema. A técnica de interferometria é geralmente utilizada para obtenção deste fator de contraste, que requer uma precisão da ordem de 10^{-6} para que valores de coeficiente de termodifusão confiáveis possam ser obtidos (GEBHARDT *et al.*, 2013, BECKER *et al.*, 1995). Vale ressaltar que refratômetros comerciais não possuem esse grau de precisão. É evidente que, o refratômetro utilizado neste trabalho não pôde ser utilizado para determinação de $(\partial n/\partial T)_{P,w}$, uma vez que sua precisão é uma ordem de grandeza maior que a necessária. No entanto, é mostrado neste trabalho que os fatores de contraste de temperatura podem ser determinados com precisão equivalente à técnica de interferometria, considerando-o apenas mais um parâmetro a ser estimado. A precisão da metodologia empregada foi corroborada pela comparação dos valores de $(\partial n/\partial T)_{P,w}$ obtidos por estimação de parâmetros com os valores de $(\partial n/\partial T)_{P,w}$ de sistemas de IBB-nC12 e Tol-nC6 obtidos da literatura.

3.1.2.5 – O problema de estimação de parâmetros

Após a geração dos valores corretos da temperatura da interface cobre-líquido, dadas pela Equação 3.13, as Equações 3.6 a 3.12 devem ser resolvidas para estimar os parâmetros D_{I2} , D_T e $(\partial n/\partial T)_{P,w}$. Devido ao fator de contraste ter sido incluído como um novo parâmetro a ser estimado, a função objetivo (mínimos quadrados - quadrado da diferença entre a deflexão experimental e obtida pelo modelo) apresentou diversos mínimos locais, apresentando difícil convergência para um mínimo global quando métodos determinísticos foram empregados. Para sobrepujar este problema um método estocástico de estimação de parâmetros foi utilizado para otimizar a resolução do problema. Além disso, pelo fato da temperatura na interface líquido-cobre ser uma função do tempo, apresentando ainda um *overshoot* quando modificada durante o

experimento, o sistema de equações não apresenta solução analítica, sendo necessário a discretização do espaço e a utilização de um integrador numérico.

Para estimação dos parâmetros o Software ESTIMA (OURIQUE *et al.*, 2002, SCHWAB *et al.*, 2008, SCHWAB e PINTO, 2007) foi modificado para comportar as estimações necessárias. O software utiliza o método do enxame de partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995) com acelerador de LAW e BAILEY (1963). Em seguida, o resultado obtido pela metodologia do enxame de partículas é utilizado como estimativa inicial para o método determinístico de Gauss-Newton (ANDERSON *et al.*, 1978).

As equações de transporte de energia e massa foram discretizadas ao longo do eixo z na região de líquido da célula experimental. O número de elementos utilizados na discretização variou de 50 a 125. Em seguida 25 partículas, necessárias ao método do enxame, foram aleatoriamente distribuídas no espaço de fase dos parâmetros (D_{12} , D_T , $(\partial n/\partial T)_{p,w}$). Velocidades baseadas nas coordenadas do espaço de fases dos parâmetros foram geradas para cada uma das partículas. Assim, o sistema que compreende as equações 3.6 a 3.8 foi resolvido para cada conjunto de parâmetros das 25 partículas utilizando o integrador DASSL. Para determinação dos gradientes de temperatura e concentração no ponto $h/2$ utilizou-se um ajuste linear dos pontos abaixo e acima do ponto central do domínio do sistema que representassem uma distância total igual a 300 μm (próximo ao diâmetro do ponto luminoso do feixe de laser). A função objetivo de mínimos quadrados foi calculada para cada partícula (cada partícula representa um conjunto de parâmetros). Dados os valores das funções objetivo amostradas, velocidade e comunicação entre as partículas, a posição e velocidade de cada partícula foi atualizada no espaço de fase dos parâmetros, completando o primeiro *loop* do método. O número total de passos no método estocástico foi igual a 400. A solução de uma estimação leva cerca de uma hora para cada partícula do enxame utilizando uma CPU (*Central Processing Unit*). As estimações foram realizadas em um cluster de computadores. Para garantir que o resultado das estimações convergiram para um valor de mínimo global, o procedimento de estimação foi repetido para cada uma das curvas experimentais utilizando condições iniciais diferentes para as partículas do enxame (diferentes velocidades e localização das partículas do enxame no espaço de fase dos parâmetros). Um total de aproximadamente 400 estimações foram realizadas, o que equivale a 10 mil horas computacionais. A discretização do sistema em 50, 100 e 125

elementos não alteraram os resultados das estimações, sendo utilizados 50 elementos (51 nós) de discretização da região líquida para todos os sistemas estudados.

3.1.2.6 – *Influência das características moleculares nos coeficientes de transporte*

De acordo com a literatura (LEAHY-DIOS e FIROOZABADI, 2007, KRAMERS e BROEDER, 1948, VAN GEET e ADAMSON, 1965), dois fatores principais influenciam na difusão de espécies químicas em misturas, que são a *mobilidade* e a *similaridade*. A mobilidade está relacionada ao movimento Browniano das moléculas em uma mistura, de forma que, para uma temperatura fixa, a mobilidade varia inversamente com a viscosidade e diretamente com o coeficiente de autodifusão (D_i) (DE GROOT e MAZUR, 1984, LEAHY-DIOS e FIROOZABADI, 2007, KRAMERS e BROEDER, 1948, VAN GEET e ADAMSON, 1965).

Em contrapartida, a similaridade mede a resposta de uma espécie química a uma dada força motriz, sendo influenciada, principalmente, por interações microscópicas do sistema (BOU-ALI, 1998). Propriedades físico-químicas como calores latentes de vaporização e coordenadas críticas podem estar relacionadas à similaridade. Estas propriedades estão, em última análise, relacionadas a interações microscópicas tais como forças de van der Waals, interações eletrostáticas, módulos vibracionais e rotacionais, possibilidade de associação, momento dipolo, dentre outras (LEAHY-DIOS e FIROOZABADI, 2007).

Para determinar a contribuição da mobilidade e da similaridade nos coeficientes de difusão de Fick (D_{12}) e termodifusão (D_T), o mesmo raciocínio empregado na literatura (LEAHY-DIOS e FIROOZABADI, 2007, LEAHY-DIOS *et al.*, 2008), foi utilizado.

Como dito anteriormente a mobilidade em uma mistura está relacionada ao coeficiente de autodifusão e viscosidade do solvente. Para os sistemas estudados neste trabalho os valores de coeficiente de autodifusão e viscosidade dinâmica (η) dos solventes variam da seguinte forma: $D_{nC6} > D_{nC8} > D_{nC10} > D_{nC12}$ (dados obtidos de VAN GEET e ADAMSON, 1965) e $\eta_{nC6} < \eta_{nC8} < \eta_{nC10} < \eta_{nC12}$ (dados obtidos de YAWLS, 2009), o que indica uma maior mobilidade para os sistemas de n-alcenos de menor cadeia. Assim, é esperado que os coeficientes de difusão de Fick, estudados neste trabalho, sigam o seguinte comportamento: $D_{IBB-nC6} > D_{IBB-nC8} > D_{IBB-nC10} > D_{IBB-nC12}$.

Uma vez que o coeficiente de termodifusão (D_T) é exatamente a resposta difusiva do sistema devido a um gradiente de temperatura (força motriz) aplicado, as expectativas expostas acima podem não ser observadas. De acordo com a literatura (KITA *et al.*, 2007, DEMICHOWICZ-PIGONIOWA *et al.*, 1971, LEAHY-DIOS *et al.*, 2008), o conceito de similaridade pode ser obtido através da avaliação da diferença entre os parâmetros de solubilidade dos componentes em uma mistura ou da avaliação da diferença entre os calores líquidos de transporte (*Net Heat of Transport*) dos componentes na mistura. Dentre as duas abordagens possíveis, a segunda, proposta por LEAHY-DIOS *et al.*, (2008), foi escolhida para avaliar o efeito da similaridade nos sistemas estudados. A escolha se dá pela observação de resultados obtidos na literatura (KITA *et al.*, 2007, DEMICHOWICZ-PIGONIOWA, *et al.*, 1971, LEAHY-DIOS *et al.*, 2008), em que, para determinados sistemas, a regra obtida para avaliação da similaridade utilizando parâmetros de solubilidade (componente com maior valor de parâmetro de solubilidade migra para a porção fria do sistema) simplesmente não se verifica para todos os casos. Além disso, o parâmetro de solubilidade pode variar de acordo com o método de cálculo utilizado.

O fator de termodifusão (α_T , não confundir com o coeficiente de difusão térmica α), é definido para uma mistura binária de acordo com a Equação 3.14.

$$\alpha_T = T \frac{D_T}{D_{12}} \quad (3.14)$$

O fator de termodifusão pode ser ainda definido utilizando-se os conceitos de calor líquido de transporte de cada componente (Q_i^*), que é a quantidade de energia que necessariamente deve ser absorvida pela região, por massa (ou mol) de um componente i , para que temperatura e pressão se mantenham constantes enquanto este mesmo componente flui para fora desta região. A Equação 3.15 dá a dependência de α_T com os valores de Q_i^* de cada componente (SNIRIVASAN e SAGHIR, 2013, FIROOZABADI *et al.*, 2000, DENBIGH, 1952, SHUKLA *et al.*, 1998, LEAHY-DIOS *et al.*, 2008). O procedimento a seguir, utilizado para avaliação da influência da similaridade e da mobilidade no coeficiente de termodifusão, pode ser encontrado no trabalho de LEAHY-DIOS *et al.* (2008).

$$\alpha_T = \frac{(Q_1^* - Q_2^*)}{x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P}} = \frac{(Q_1^* - Q_2^*)}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P}} \quad (3.15),$$

em que μ_1 é o potencial químico do componente 1 e x_1 a fração molar do componente 1. Igualando-se as Equações 3.14 e 3.15 obtém-se a Equação 3.16.

$$D_T = \frac{(Q_1^* - Q_2^*)}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P}} \frac{D_{12}}{T} \quad (3.16)$$

O coeficiente de difusão de Fick pode ser relacionado com o coeficiente de difusão de Maxwell-Steffan (D_{12}^{MS}) utilizando a Equação 3.17 (TAYLOR e KRISHNA, 1993).

$$D_{12} = \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} D_{12}^{MS} \quad (3.17),$$

em que f_1 é a fugacidade do componente 1 na mistura. Utilizando a definição de potencial químico de um componente numa mistura a T e P constantes (Equação 3.18), é possível obter a derivada do logaritmo natural do potencial químico em relação ao logaritmo natural da fração molar a temperatura e pressão constantes (Equação 3.19).

$$\mu_1(T, P, x_1) = \mu_1^0(T, P) + RT \ln \left[\frac{f_1(T, P, x_1)}{f_1^0(T, P)} \right] \quad (3.18),$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1(T, P, x_1)}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} = RT \left(\frac{\partial \ln f_1(T, P, x_1)}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} \quad (3.19),$$

em que R é a constante universal dos gases e o sobrescrito 0 denota um estado de referência, na mesma temperatura e pressão da mistura.

Substituindo as Equações 3.17 e 3.19 na Equação 3.16, obtém-se a Equação 3.20.

$$D_T = \frac{(Q_1^* - Q_2^*)}{RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)} D_{12} = \frac{(Q_1^* - Q_2^*)}{RT^2} D_{12}^{MS} \quad (3.20)$$

É possível utilizar a Equação 3.18 para avaliar a influência da mobilidade e da similaridade no coeficiente de termodifusão. A mobilidade no sistema tende a aumentar conforme o valor do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan aumenta, o que causa um aumento no valor de D_T . Por sua vez, a diferença dos calores de transporte informa a similaridade entre os componentes em uma dada mistura. Para um sistema composto de um componente puro (moléculas perfeitamente similares), a diferença entre os valores de Q_i^* é zero. Dessa forma, a diferença entre os calores de transporte pode ser avaliada para determinar a similaridade. É possível notar que, quanto maior a diferença entre os valores de Q_i^* (ΔQ^*), menor é a similaridade entre as moléculas, o que produz elevados valores de D_T . Essa é a razão apontada por LEAHY-DIOS *et al.* (2008) para utilização dessa abordagem na avaliação dos efeitos de similaridade e mobilidade. O valor de ΔQ^* pode ser entendido como a disparidade entre as moléculas, podendo a similaridade ser definida por $1/\Delta Q^*$.

Para o cálculo do valor de ΔQ^* e D_{12}^{MS} é necessário utilizar as propriedades de transporte determinadas experimentalmente (D_{12} e D_T), bem como uma relação para determinação de $(\partial \ln f_i / \partial \ln x_i)$. Neste trabalho, o valor de $(\partial \ln f_i / \partial \ln x_i)$ foi determinado utilizando duas abordagens distintas. A primeira delas foi utilizando a Equação de Estado de Peng Robinson, com regra de mistura clássica; enquanto a segunda abordagem foi utilizando a teoria de soluções regulares.

O valor de $(\partial \ln f_i / \partial \ln x_i)$ foi determinado utilizando valores de coeficientes de fugacidade (ϕ_i) ou de coeficientes de atividade (γ_i) (Equações 3.21 e 3.22), utilizando respectivamente a equação de estado de Peng-Robinson ou a teoria de soluções regulares.

$$\frac{\partial \ln f_i(T, P, x_i)}{\partial \ln x_i} = \frac{\partial \ln \phi_i(T, P, x_i)}{\partial \ln x_i} + 1 \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial \ln f_1(T, P, x_1)}{\partial \ln x_1} = \frac{\partial \ln \gamma_1(T, P, x_1)}{\partial \ln x_1} + 1 \quad (3.22)$$

Note que, apesar da dependência de γ_1 com a pressão ser pequena, a notação de dependência da pressão foi mantida. A Equação 3.23 é utilizada para o cálculo de γ_1 , em que os valores do parâmetro de solubilidade δ_i foram determinados utilizando as entalpias de vaporização e volumes molares dos componentes puros, na temperatura de 25 °C, obtidas da literatura (DREISBACH, 1956).

$$RT \ln \gamma_1 = v_1^L \Phi_2^2 \left[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2\ell_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \quad (3.23),$$

em que Φ_2 é a fração volumétrica do componente 2, calculada pela Equação 3.24, v_1^L o volume molar do componente 1 puro no estado líquido e ℓ_{12} é o parâmetro de interação binário, considerado igual a zero neste trabalho.

$$\Phi_2 = \frac{x_2 v_2^L}{x_1 v_1^L + x_2 v_2^L} \quad (3.24)$$

3.2 – Resultados e Discussão

3.2.1 – Calibração do detector de posição

O sensor de posição do laser foi calibrado como descrito na Seção 3.1.2.2. A curva obtida é mostrada na Figura 3.6.

A Equação 3.25 descreve o conjunto de pontos da Figura 3.6.

$$z = -61,995701V^5 - 1,744824V^4 - 3.572151V^3 + \dots \quad (3.25),$$

$$\dots + 0,020082V^2 + 28,191541V + 0,001040$$

em que z é a posição do laser e V é a resposta do detector (ddp em voltz) a uma dada posição do laser. A Equação 3.25 apresenta coeficiente de determinação R^2 igual a 0,999998, com erro absoluto médio menor que do que 7 μm .

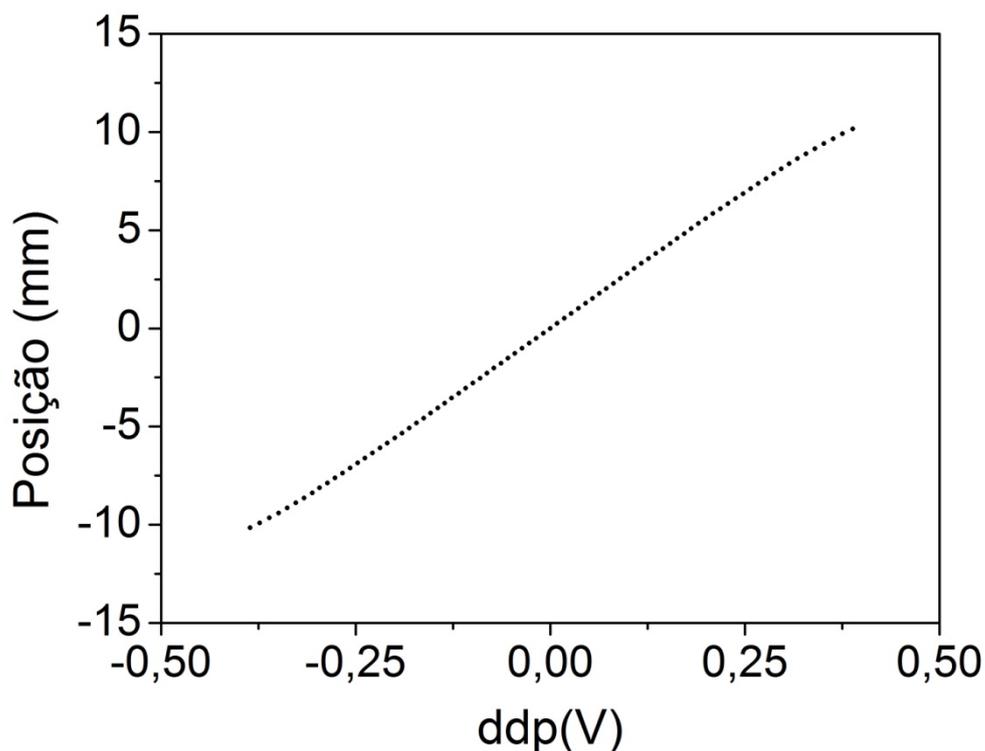


Figura 3.6 – Pontos experimentais para determinação da curva de calibração do sensor de posição do laser.

Após calibração, foi verificada a flutuação natural da posição do laser ao longo do tempo. Para isso, incidiu-se o laser no detector, em uma dada posição, e adquiriu-se o sinal desta posição por um período igual a 4 horas. O procedimento foi repetido com o laser sendo incidido em diferentes regiões do substrato do detector. As flutuações encontradas foram todas inferiores a 3 μm .

3.2.2 – Análise de sensibilidade do sensor de temperatura

Após o procedimento de calibração explicitado na Seção 3.1.2.2, a curva de calibração mostrou extrema precisão. Para conferência dos sensores de temperatura o banho termostático foi utilizado como padrão. A temperatura observada no banho e a medida pelos sensores de temperatura podem ser vistas na Figura 3.7.

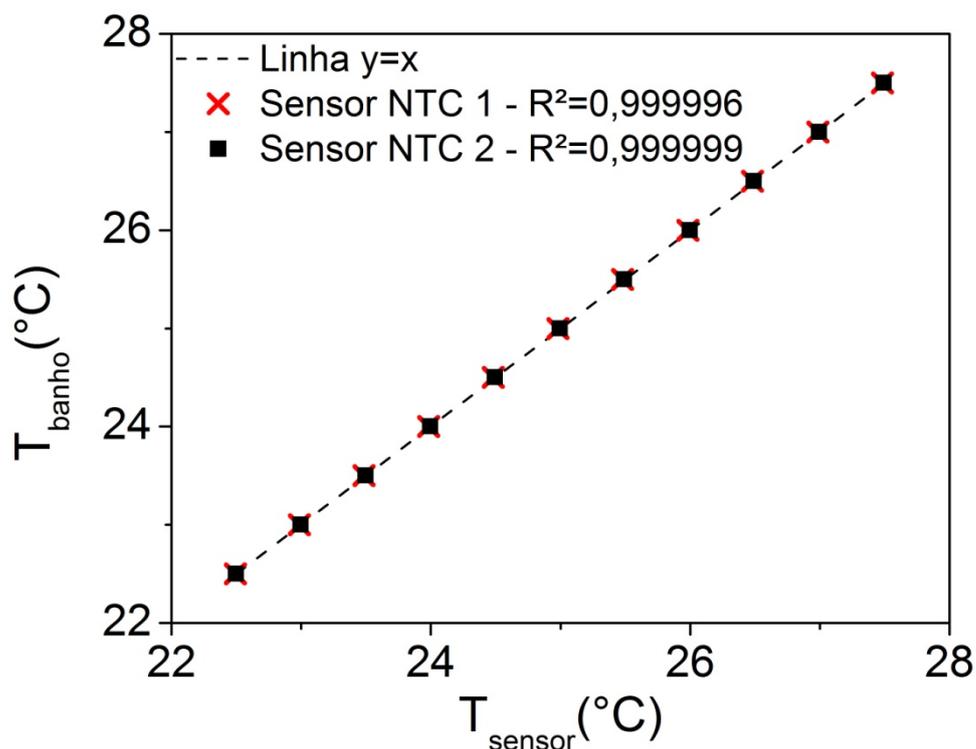


Figura 3.7– Comparação da temperatura medida pelos sensores com a temperatura de um padrão (banho termostático).

A flutuação da temperatura na condição de regime estacionário foi medida nas placas de cobre superior e inferior. Para realização do teste, tolueno puro foi carregado na unidade. Em seguida a temperatura de 25,000 °C foi mantida constante até que a deflexão do laser permanecesse inalterada. Após o sistema entrar no estado estacionário, a placa superior teve sua temperatura aumentada em $\Delta T/2$ enquanto a inferior teve sua temperatura diminuída em $\Delta T/2$, com ΔT igual a 1,200 °C. A variação temporal da temperatura é mostrada na Figura 3.8 enquanto a flutuação da temperatura no estado estacionário é mostrada na Figura 3.9.

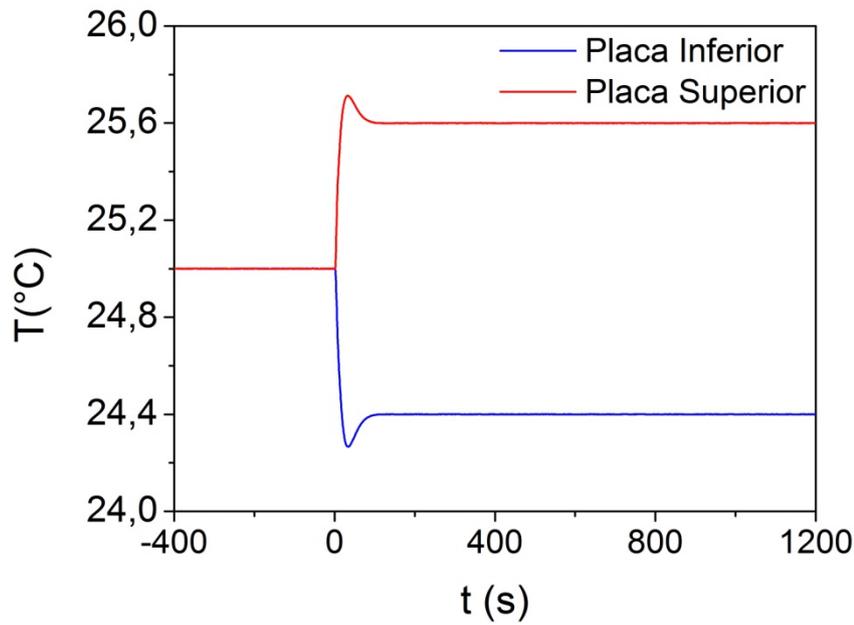


Figura 3.8 – Variação temporal da temperatura nas placas de cobre durante o experimento.

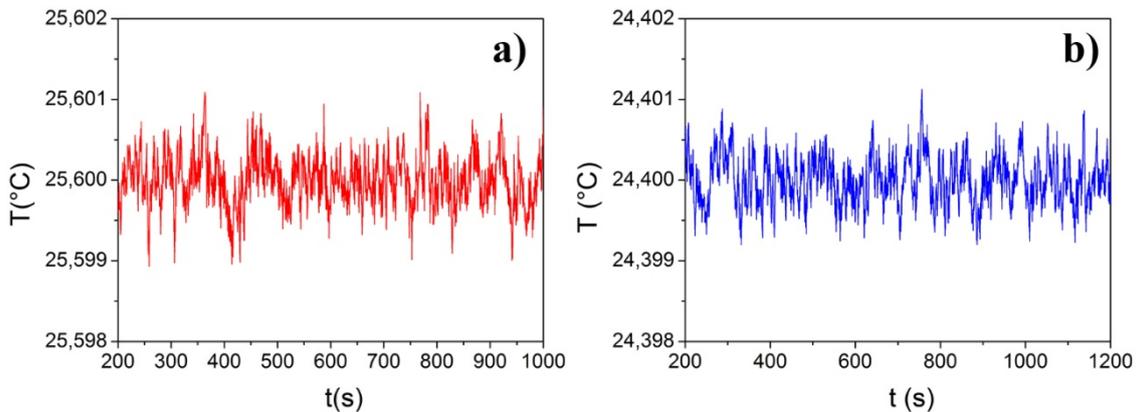


Figura 3.9 – Flutuações da temperatura no estado estacionário. a) Temperatura da placa de cobre superior; b) Temperatura da placa de cobre inferior.

Como pode ser visto na Figura 3.9, a variação de temperatura está contida em uma faixa de ± 1 mK, o que mostra a elevada precisão na medição e controle de temperatura do sistema.

Para avaliar a flutuação na temperatura, foram obtidos os desvios padrão e a amplitude de variação da temperatura (i.e. a diferença entre o maior e menor valor observados de temperatura) para cada uma das placas de cobre no estado estacionário. Os resultados são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Dados de desvio padrão e variação máxima (amplitude) das temperatura das placas de cobre no estado estacionário.

Placa de Cobre	Desvio padrão	Amplitude
Superior ($T= 25,6$ °C)	$\pm 0,43$ mK	2,13 mK
Inferior ($T= 24,4$ °C)	$\pm 0,41$ mK	2,01 mK

Os baixos valores de amplitude e desvio padrão corroboram a precisão experimental alcançada para temperatura.

3.2.3 – Índices de refração

Os índices de refração das misturas, nas concentrações utilizadas neste trabalho, são mostradas na Tabela 3.4 para os sistemas IBB-nCi ($i=6, 8, 10, 12$) e Tol-nC6.

Tabela 3.4 – Índice de refração a 25 °C obtidos para as misturas estudadas em diferentes frações mássicas (w_i).

Sistema	Fração mássica (w_i)				
	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
IBB-nC6	1,38166	1,40065	1,42202	1,44515	1,47034
IBB-nC8	1,40237	1,41801	1,43476	1,45309	1,47305
IBB-nC10	1,41600	1,42872	1,44277	1,45800	1,47484
IBB-nC12	1,42539	1,43661	1,44873	1,46187	1,47615
	Fração mássica (w_i)				
	-	0,262	0,517	0,762	0,953
Tol-nC6	-	1,39815	1,42604	1,44981	1,48612

As curvas de índice de refração a 25,00 °C em função da concentração foram obtidas para 13 frações mássicas distintas de IBB variando, de 0,000 a 1,000. A Equação 3.26 foi ajustada aos dados experimentais.

$$n(w_1)_{25^\circ C} = a_3 w_1^3 + a_2 w_1^2 + a_1 w_1 + a_0 \quad (3.26),$$

em que as constantes a_i ($i=0, 1, 2$ e 3) são parâmetros do ajuste cúbico. As constantes a_i são mostradas na Tabela 3.5 para todas as misturas estudadas.

Tabela 3.5 – Constante do ajuste cúbico da Equação 3.26. Faixa de validade: frações mássicas de IBB variando de 0,000 a 1,000.

Sistema	a_0	a_1	a_2	a_3	R^2
IBB-nC6	1,37247	0,08762	0,02200	0,00192	0,99997
IBB-nC8	1,39515	0,07167	0,01284	0,00412	1,00000
IBB-nC10	1,40968	0,06033	0,00988	0,00392	0,99999
IBB-nC12	1,42009	0,05210	0,00918	0,00238	0,99998
Tol-nC6	1,37230	0,09308	0,01837	0,00993	0,99996

A Equação 3.26, com constantes dadas pela Tabela 3.5, é válida em toda faixa de concentrações ($w_I = 0$ a 1), incluindo o sistema Tol-nC6.

3.2.4 – Fatores de contraste

Os fatores de contraste foram determinados como descrito nas seções 3.1.2.4 e 3.1.2.5. Os fatores de contraste para as misturas Tol-nC6 e IBB-nC12 a 25 °C determinadas neste trabalho são confrontadas com resultados da literatura determinados para o comprimento de onda de 632,5 nm (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Fatores de contraste em função da fração mássica do componente 1 (Tolueno e isobutilbenzeno) na temperatura de 25°C (Dados \pm desvio padrão).

Sistema	w_I	$(\partial n / \partial w_I)_{P,T}$		$(\partial n / \partial T)_{P,w_I} / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	
		Este trabalho	Literatura	Este Trabalho	Literatura
Tol-nC6	0,262	0,1041 \pm 0,0009	0,1024 ^a	-5,456 \pm 0,011	-5,457 ^a
	0,517	0,1200 \pm 0,0002	0,1202 ^a	-5,504 \pm 0,018	-5,500 ^a
	0,762	0,1382 \pm 0,0008	0,1372 ^a	-5,528 \pm 0,014	-5,564 ^a
	0,953	0,1510 \pm 0,0006	0,1505 ^a	-5,620 \pm 0,034	-5,628 ^a
IBB-nC12	0,100	0,0540 \pm 0,0005	0,0536 ^b	-4,370 \pm 0,016	-4,36 ^b
	0,300	0,0585 \pm 0,0002	0,0577 ^b	-4,412 \pm 0,025	-4,44 ^b
	0,500	0,0628 \pm 0,0008	0,0625 ^b	-4,544 \pm 0,019	-4,56 ^b
	0,700	0,0687 \pm 0,0007	0,0680 ^b	-4,670 \pm 0,013	-4,67 ^b
	0,900	0,0744 \pm 0,0003	0,0741 ^b	-4,806 \pm 0,015	-4,82 ^b

a – LI *et al.*(1994);

b – GEBHARDT *et al.*(2013).

Os desvios para $(\partial n / \partial w_I)_{P,T}$ em relação aos dados da literatura permaneceram na faixa de 0,17 a 1,6 %. Os desvios observados no fator de contraste de concentração podem ser oriundos de duas fontes de erro distintas. A primeira fonte é relativa às

incertezas combinadas do refratômetro e da balança analítica. A segunda, e possivelmente a maior fonte de erro, é devido à diferença de comprimentos de onda utilizados na determinação de $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$, que segundo a literatura (MEZQUIA *et al.*, 2014, SECHENY *et al.*, 2013, CARMERINI-OTERO *et al.*, 1974), pode causar desvios de 0,5 a 1,0%. Para corroborar essa afirmação, o sistema IBB-nC12 a 25 °C pode ser utilizado como exemplo, uma vez que valores de $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$ para diferentes comprimentos de onda podem ser obtidos da literatura. GEBHARDT *et al.* (2013) reportou valores de $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$ para os comprimentos de onda de 405 e 633 nm. Os autores encontraram valores de $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$, iguais a 0,0758 para o comprimento de onda de 405 nm e 0,0625 para o comprimento de onda de 633 nm (mistura com fração mássica igual a 50%). É importante ressaltar que, neste trabalho, o componente com maior massa específica foi utilizado como referência (tolueno e hexano), o que explica a diferença de sinal no valor de $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$ comparado com o valor original do trabalho de GEBHARDT *et al.* (2013). SECHENYH *et al.* (2013) reportaram valores de $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$ em dois comprimentos de onda distintos (670 e 925 nm) para a mistura IBB-nC12 com fração mássica igual a 50%, encontrando respectivamente os valores 0,0652 e 0,0591. É possível observar que para comprimentos de onda próximos (633 e 670 nm), o desvio obtido foi de apenas 4%. Tal desvio é advindo de múltiplas fontes de erro, tais como diferentes metodologias, comprimentos de onda utilizados e erros experimentais diversos. Para o sistema Tol-nC6, um desvio médio no entorno de 0,75% foi observado quando os dados obtidos neste trabalho são comparados com a literatura. Devido aos baixos desvios observados e pelo fato dos valores de $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$ determinados neste trabalho estarem na faixa de valores encontrada na literatura, os resultados aqui obtidos, bem como a metodologia para determinação dos fatores de contraste de concentração podem ser consideradas válidas.

Os fatores de contraste de temperatura das misturas binárias IBB e n-alcenos foram determinados utilizando uma metodologia diferente do que é empregada na literatura (MEZQUIA *et al.*, 2014, GEBHARDT *et al.*, 2013, KÖNINGER *et al.*, 2010). Uma vez que a precisão necessária para obtenção de $(\partial n/\partial T)_{P,w_I}$ é uma ordem de grandeza menor do que a fornecida pelo refratômetro (refratômetro é 10^{-5} enquanto a necessária é 10^{-6}), $(\partial n/\partial T)_{P,w_I}$ foi determinado como um novo parâmetro a ser estimado utilizando as curvas de deflexão. Para efeitos de elucidação, uma incerteza de apenas $\pm 10^{-5}$ em $(\partial n/\partial T)_{P,w_I}$ pode causar um erro de $\pm 18\%$ em S_T para o sistema Tol-nC6. Este tipo de abordagem para determinação de $(\partial n/\partial T)_{P,w_I}$ só é possível devido a primeira

porção da deflexão do laser ser uma função fortemente dependente de $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$, da difusividade térmica da mistura (α) e do caminho percorrido pelo laser. Assim, a primeira deflexão observada guarda informações importantes para uma determinação precisa do valor de $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$. Outro fator que merece destaque é que o tempo característico de difusão mássica (τ_D) é muito maior que o tempo característico de difusão de energia (τ_T), mostrados nas Equações 3.27 e 3.28. Em outras palavras, isso significa que as flutuações instantâneas observadas na posição do laser, quando o sistema está no estado estacionário, advém basicamente das flutuações na temperatura do líquido, que também contém informação acerca de $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$.

$$\tau_D = \frac{h^2}{\pi^2 D_{12}} \quad (3.27)$$

$$\tau_T = \frac{h^2}{\pi^2 \alpha} \quad (3.28)$$

Utilizando a solução numérica do sistema mostrado na Equação 3.8, nas condições dadas na seção 3.1.2.5, foi possível reproduzir a curva de deflexão do laser em função do tempo, sendo reproduzido, inclusive, o *overshoot* na posição do laser causado pelo *overshoot* na temperatura (dados de deflexão mostrados e discutidos na seção 3.2.5). A metodologia empregada foi validada pela comparação dos resultados estimados para $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$ com os valores encontrados na literatura (Tabela 3.6). Os valores determinados de $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$ para o sistema IBB-nC12 mostraram um desvio máximo em relação aos dados experimentais igual a 0,65%. Para efeitos de comparação, KÖNINGER *et al.* (2009) reportaram valores de $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$ iguais a $(4,56 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ para o sistema IBB-nC12 na fração mássica de 50%. A incerteza observada por KÖNINGER *et al.* (2009), $\pm 0,02 \cdot 10^{-4}$, é próxima ao desvio encontrado quando se comparam os dados obtidos neste trabalho e os do trabalho de KÖNINGER *et al.* (2009). Para o sistema Tol-nC6 foi observado um baixo desvio entre os dados experimentais obtidos e os dados da literatura. As mesmas observações realizadas para o sistema IBB-nC12 são válidas para o sistema Tol-nC6. Devido à proximidade dos 9 resultados experimentais encontrados para $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$ e $(\partial n/\partial wI)_{P,T}$, foi possível considerar válida a metodologia para determinação dos fatores de contraste empregada neste trabalho. Os fatores de contraste das misturas binárias de IBB e n-alcanos (nC6,

nC8 e nC10) são mostradas na Tabela 3.7. Os dados de $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$ foram utilizados na determinação dos coeficientes de difusão (D_{I2}), termodifusão (D_T) e Soret (S_T).

Tabela 3.7 – Fatores de contraste em função da concentração para os sistemas IBB(1) – n-alcano (2) na temperatura de 25°C (Dados \pm desvio padrão).

Sistema	w_I	$(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$	$(\partial n/\partial T)_{P,c}/10^{-4} \text{ K}^{-1}$
IBB-nC6	0,100	0,0916 \pm 0,0002	-5,382 \pm 0,010
	0,300	0,1012 \pm 0,0004	-5,257 \pm 0,005
	0,500	0,1112 \pm 0,0007	-5,137 \pm 0,012
	0,700	0,1213 \pm 0,0005	-5,036 \pm 0,004
	0,900	0,1317 \pm 0,0008	-4,925 \pm 0,003
IBB-nC8	0,100	0,0744 \pm 0,0003	-4,807 \pm 0,018
	0,300	0,0805 \pm 0,0004	-4,819 \pm 0,007
	0,500	0,0876 \pm 0,0005	-4,820 \pm 0,006
	0,700	0,0957 \pm 0,0003	-4,849 \pm 0,017
	0,900	0,1048 \pm 0,0006	-4,885 \pm 0,013
IBB-nC10	0,100	0,0617 \pm 0,0004	-4,543 \pm 0,018
	0,300	0,0672 \pm 0,0008	-4,600 \pm 0,007
	0,500	0,0733 \pm 0,0002	-4,657 \pm 0,010
	0,700	0,0800 \pm 0,0004	-4,722 \pm 0,005
	0,900	0,0873 \pm 0,0005	-4,829 \pm 0,015

3.2.5 – Validação da unidade experimental e coeficientes de transporte obtidos

Os coeficientes de difusão, termodifusão e de Soret (D_{I2} , D_T e S_T) foram determinados utilizando-se a unidade experimental descrita ao longo da Seção 3.1.2. A unidade foi validada pela comparação dos coeficientes de transporte de misturas padrão (IBB-nC12 e Tol-nC6) com resultados disponíveis na literatura. Os valores de D_{I2} , D_T e S_T para os sistemas Tol-nC6 são mostrados nas Tabelas 3.8 e nas Figuras 3.10 e 3.11.

Os desvios encontrados quando D_{I2} , S_T e D_T são comparados com os valores encontrados na literatura variaram de próximos a zero até um valor máximo de 8,6%. Os desvios máximos encontrados foram 4,4% para D_{I2} , 5,0% para S_T e 8,6% para D_T . Uma vez que a dispersão de dados presentes na literatura é comparável aos valores encontrados nesse trabalho, apresentando baixos desvios a depender da referência utilizada, os dados obtidos podem ser considerados válidos. Isso é possível de ser notado nas Figuras 3.10 e 3.11, que mostram a concordância dos dados aqui determinados com os obtidos da literatura.

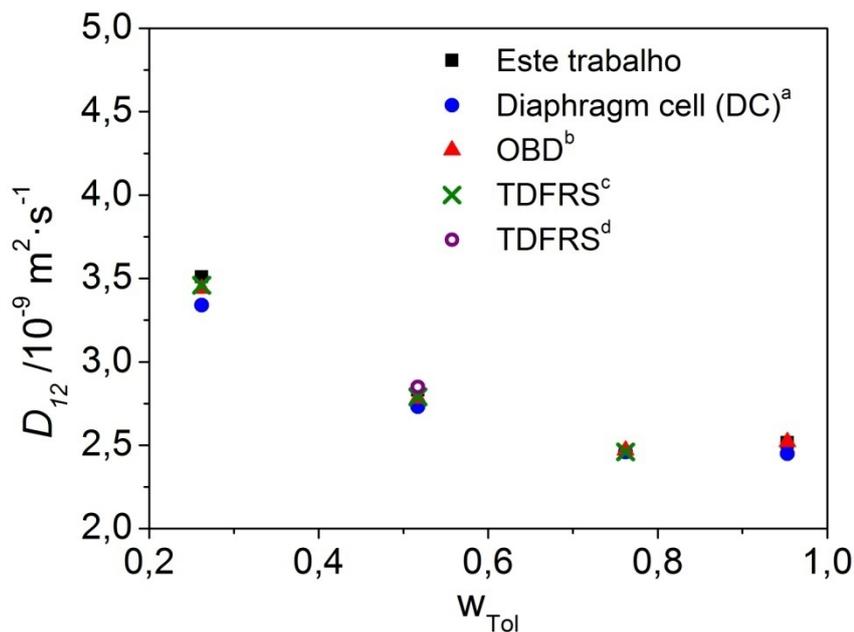


Figura 3.10 – Coeficientes de difusão D_{12} do sistema tolueno(1) – n-hexano(2) a 25°C e comparadas com valores experimentais da literatura. Metodologias: OBD – *Optical Beam Deflection*, TDFRS – *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*. Referências: a – GHAI e DULLIEN (1978); b - ZHANG *et al.* (1996); c - KÖHLER e MÜLLER (1995); d - MEZQUIA *et al.* (2014).

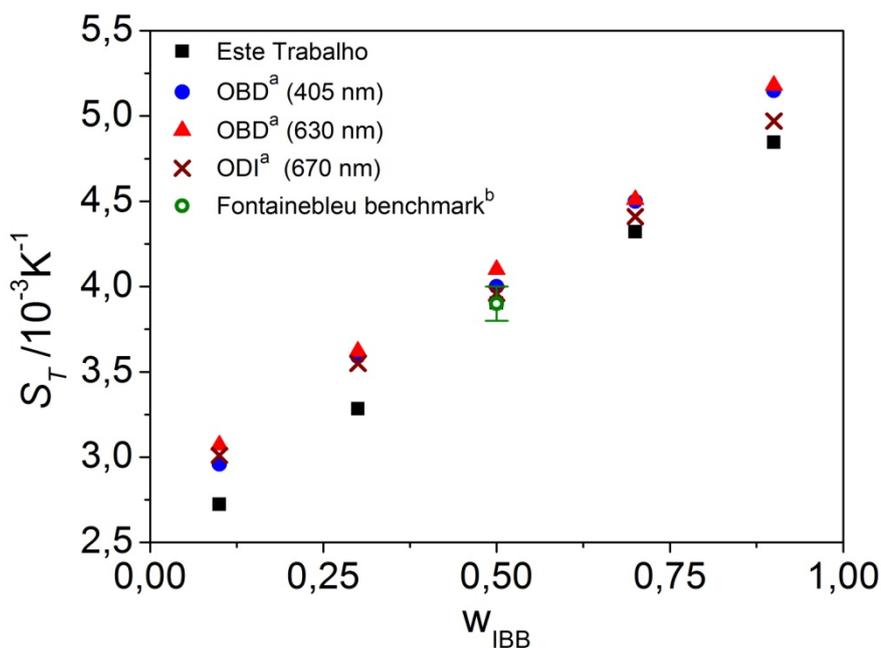


Figura 3.11 - Coeficientes de Soret S_T do sistema tolueno(1) – n-hexano(2) a 25°C comparados com valores experimentais encontrados na literatura. Metodologias: OBD – *Optical Beam Deflection*; TDFRS – *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*; TGC – *Thermogravitational column*. Referências: a - ZHANG *et al.* (1996); b – BOU-ALI *et al.* (1998); c - KÖHLER e MÜLLER (1995); d - MEZQUIA *et al.* (2014).

Tabela 3.8 – Coeficientes de difusão (D_{I2}), termodifusão (D_T) e Soret (S_T) da mistura Tolueno – n-hexano a 25°C e 1 atm, comparados com valores experimentais da literatura (Dados \pm desvio padrão).

w_I	D_{I2} / $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		S_T / 10^{-3} K^{-1}		D_T / $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$	
	Este Trab.	Lit.	Este Trab.	Lit.	Este Trab.	Lit.
0,262	3,51 \pm 0,12	3,44 ^{b,1} 3,34 ^{e,2} 3,46 ^{c,3}	3,68 \pm 0,04	3,98 ^{b,1} 3,82 ^{d,5} 4,01 ^{c,3}	12,91 \pm 0,45	13,96 ^{a,b,1} 12,77 ^{d,4} 13,87 ^{a,c,3}
0,517	2,83 \pm 0,01	2,78 ^{b,1} 2,73 ^{e,2} 2,79 ^{c,3} 2,85 ^{c,4}	4,68 \pm 0,04	4,92 ^{b,1} 4,76 ^{d,5} 4,98 ^{c,2} 4,82 ^{a,c,4}	13,25 \pm 0,11	13,67 ^{a,b,1} 13,70 ^{d,4} 13,89 ^{a,c,3} 13,73 ^{c,4}
0,762	2,46 \pm 0,04	2,47 ^{b,1} 2,46 ^{e,2} 2,46 ^{c,3}	5,41 \pm 0,02	5,56 ^{b,1} 5,43 ^{d,5} 5,64 ^{c,3}	14,29 \pm 0,19	13,73 ^{a,b,1} 13,87 ^{a,c,3}
0,953	2,52 \pm 0,09	2,52 ^{b,1} 2,45 ^{e,2}	5,77 \pm 0,34	5,96 ^{b,1} 5,87 ^{d,5}	14,52 \pm 1,15	15,02 ^{a,b,1}

Metodologias: a – Calculado com a Equação 2.56 utilizando dados da referência em questão; b - OBD; c - TDFRS; d - TGC; e - DC – Diaphragm cell. Referências: 1 - ZHANG *et al.*(1996); 2 – GHAI e DULLIEN (1974); 3 – KÖHLER e MÜLLER (1995); 4 – MEZQUIA *et al.* (2014); 5 – BOU-ALI *et al.* (1998).

O sistema IBB-nC12 também foi utilizado para validação da unidade experimental. Os valores de D_{I2} , S_T e D_T obtidos são mostrados na Tabela 3.9.

O desvio absoluto médio para os valores de D_{I2} , S_T e D_T foram respectivamente iguais a 4,0; 5,5 e 3,7% para o sistema IBB-nC12 quando comparado com os valores encontrados na literatura. Os maiores desvios foram encontrados para a fração mássica de 0,100. No entanto, é importante observar que, para o sistema benchmark (IBB-nC12 com $w_I = 0,500$), utilizado para validação das unidades experimentais por diferentes laboratórios, um desvio de 4% foi observado para D_{I2} e D_T . Os desvios observados encontram-se na faixa aceitável para validação. Ainda, a dispersão reportada para a mistura benchmark é de $\pm 4,21\%$ para D_{I2} , $\pm 2,57\%$ para S_T e $\pm 5,41\%$ para D_T , o que permite uma variação total aceitável das propriedades de transporte de respectivamente 8,42; 5,13 e 10,81% e ainda serem considerados válidos os resultados.

A comparação dos resultados para o sistema IBB-nC12 é mostrada ainda nas Figuras 3.12 a 3.14. A uma primeira vista, têm-se a impressão de que a dispersão de D_{I2} é elevada. No entanto, este é um efeito da escala do gráfico, uma vez que os valores de

D_{12} são pouco dependentes da fração mássica. Outro ponto a ser observado é uma aparente dependência do coeficiente de difusão com a concentração. Este também não é o caso; uma vez que os valores de D_{12} se sobrepõem, quando se considera o erro experimental, sendo assim estatisticamente equivalentes.

Uma vez que os dados obtidos neste trabalho corroboram os resultados observados na literatura, tanto a metodologia empregada como a unidade experimental utilizada, podem ser consideradas validadas.

Tabela 3.9 – Coeficientes de difusão (D_{12}), termodifusão (D_T) e Soret (S_T) da mistura isobutilbenzeno(1) – n-dodecano (2) a 25 °C, comparados com dados experimentais da literatura (Dados \pm desvio padrão).

w_1	D_{12} / $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		S_T / 10^{-3} K^{-1}		D_T / $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$	
	Este Trab.	Lit. ^{1,2}	Este Trab.	Lit. ^{1,2}	Este Trab.	Lit. ^{1,2}
0.100	1.10 \pm 0.06	0.980	2.72 \pm 0.07	2.96	2.99 \pm 0.18	2.90
		0.994		3.07		3.05
		1.042		3.01		3.14
0.300	1.05 \pm 0.04	1.024	3.28 \pm 0.05	3.59	3.44 \pm 0.14	3.68
		1.027		3.62		3.72
		1.000		3.55		3.55
0.500	0.99 \pm 0.02	0.971	3.90 \pm 0.05	4.00	3.85 \pm 0.04	3.89
		0.973		4.10		3.99
		0.932		3.96		3.69
		0.95 \pm 0.04 ^a		3.9 \pm 0.1 ^a		3.7 \pm 0.2 ^a
0.700	0.98 \pm 0.01	0.983	4.32 \pm 0.06	4.50	4.26 \pm 0.07	4.43
		0.988		4.51		4.46
		0.959		4.41		4.23
0.900	1.01 \pm 0.03	0.991	4.85 \pm 0.09	5.15	4.88 \pm 0.14	5.11
		0.982		5.18		5.08
		0.961		4.97		4.78

a – Fontainebleau Benchmark; 1 – PLATTEN *et al.* (2003); 2 – GEBHARDT *et al.* (2013)

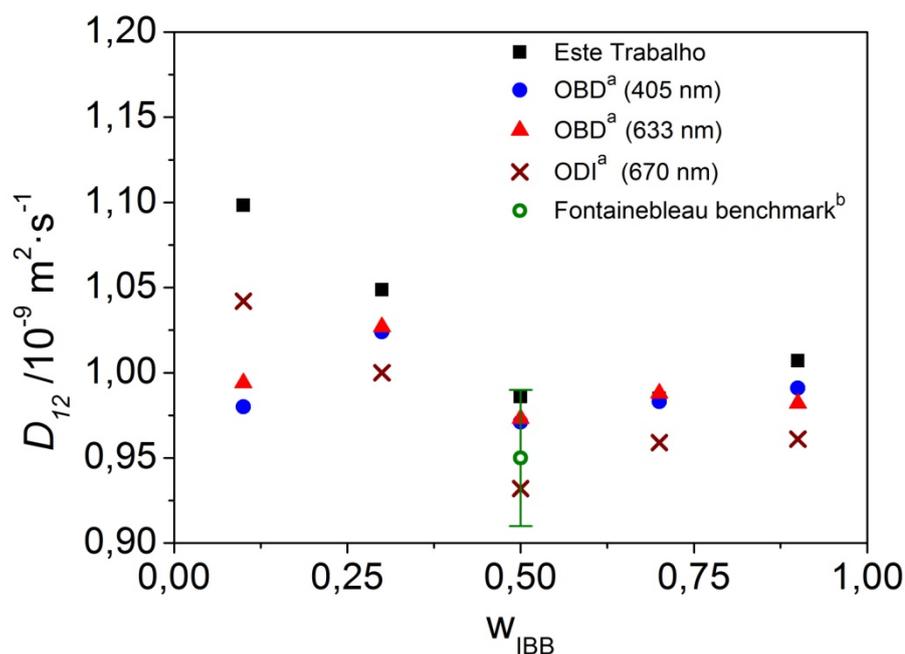


Figura 3.12 - Coeficientes de difusão D_{12} do sistema isobutilbenzeno(1) – n-dodecano(2) a 25 °C. Metodologias: OBD – *Optical Beam Deflection*; ODI – *Optical Digital Interferometry*. Referências: a– GEBHARDT *et al.* (2013); b- PLATTEN *et al.*(2003)

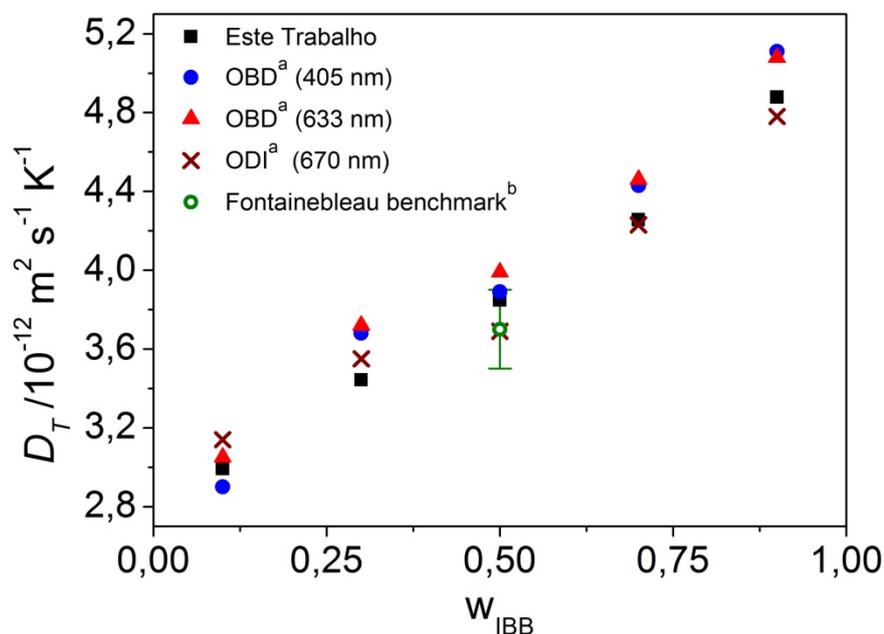


Figura 3.13 -Coeficientes de termodifusão D_T do sistema isobutilbenzeno(1) – n-dodecano(2) a 25 °C. Metodologias: OBD – *Optical Beam Deflection*; ODI – *Optical Digital Interferometry*. Referências: a – GEBHARDT *et al.* (2013); b – PLATTEN *et al.* (2003)

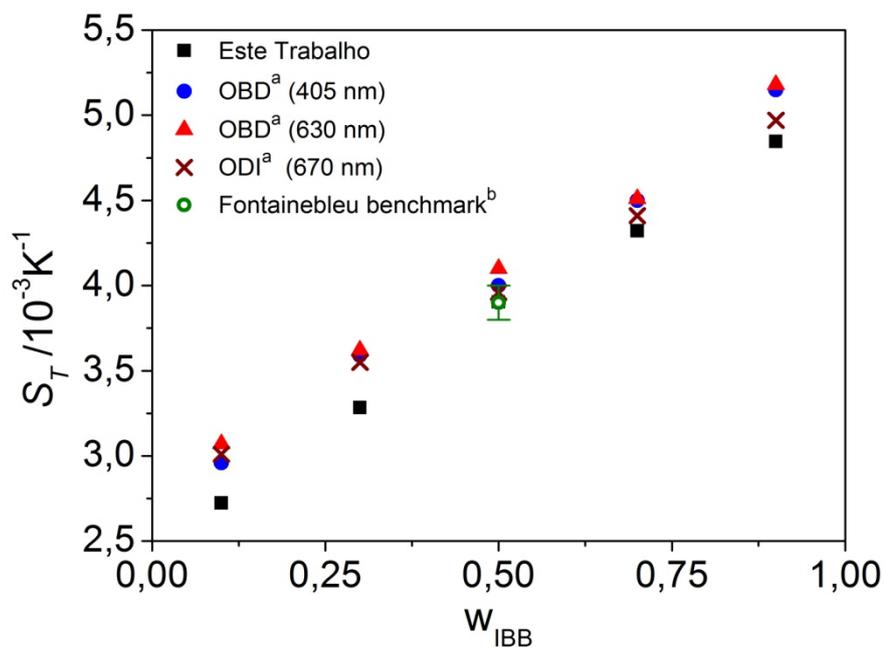


Figura 3.14 - Coeficientes de Soret S_T do sistema isobutilbenzeno(1) – n-dodecano(2) a 25 °C. Metodologias: OBD – *Optical Beam Deflection*; ODI – *Optical Digital Interferometry*. Referências: a– GEBHARDT *et al.* (2013); b- PLATTEN *et al.*(2003).

As propriedades de transporte D_{12} , D_T e S_T para os 3 sistemas binários inéditos (IBB-nC6, IBB-nC8 e IBB-nC10) em todas as frações mássicas estudadas são mostrados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Coeficientes de difusão (D_{12}), termodifusão (D_T) e Soret (S_T) da mistura isobutilbenzeno(1) – n-alceno(2) a 25 °C (Dados \pm desvio padrão).

Sistema	w_1	D_{12} / $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D_T / $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$
IBB-nC6	0,100	3,09 \pm 0,08	5,12 \pm 0,09	15,84 \pm 0,16
	0,300	2,57 \pm 0,02	5,77 \pm 0,03	14,81 \pm 0,07
	0,500	2,21 \pm 0,02	6,17 \pm 0,04	13,65 \pm 0,17
	0,700	1,93 \pm 0,00	6,34 \pm 0,03	12,27 \pm 0,08
	0,900	1,74 \pm 0,01	6,23 \pm 0,05	10,87 \pm 0,11
IBB-nC8	0,100	2,16 \pm 0,05	3,98 \pm 0,22	8,58 \pm 0,58
	0,300	1,77 \pm 0,02	4,69 \pm 0,04	8,31 \pm 0,10
	0,500	1,59 \pm 0,01	5,18 \pm 0,03	8,26 \pm 0,09
	0,700	1,47 \pm 0,01	5,54 \pm 0,02	8,13 \pm 0,05
	0,900	1,38 \pm 0,04	5,53 \pm 0,06	7,62 \pm 0,17
IBB-nC10	0,100	1,42 \pm 0,04	3,39 \pm 0,05	4,83 \pm 0,11
	0,300	1,30 \pm 0,04	3,99 \pm 0,05	5,20 \pm 0,13
	0,500	1,21 \pm 0,01	4,52 \pm 0,03	5,48 \pm 0,07
	0,700	1,15 \pm 0,00	4,98 \pm 0,02	5,74 \pm 0,03
	0,900	1,15 \pm 0,01	5,22 \pm 0,02	5,98 \pm 0,05

Uma análise visual da solução do sistema de equações formado pelas Equações 3.6 a 3.8, com os valores estimados para D_{12} , D_T e $(\partial n/\partial T)_{p,c}$, em comparação com os valores experimentais de deflexão para a mistura IBB-nC12 com fração mássica igual a 0,500 podem ser observados na Figura 3.15.

É possível observar que, mesmo visualmente, não há diferença entre as curvas do modelo e experimental. A diferença absoluta média entre valores preditos e observados foram menores do que 3 μm (i.e. da ordem da flutuação natural da posição do laser) para todos os casos analisados.

A deflexão do laser é uma contribuição dos gradientes de temperatura e fração mássica obtidas nos experimentos. Na Figura 3.16 são mostradas as contribuições do gradiente de temperatura e concentração na deflexão do laser ao longo do tempo, para o mesmo sistema abordado da Figura 3.15.

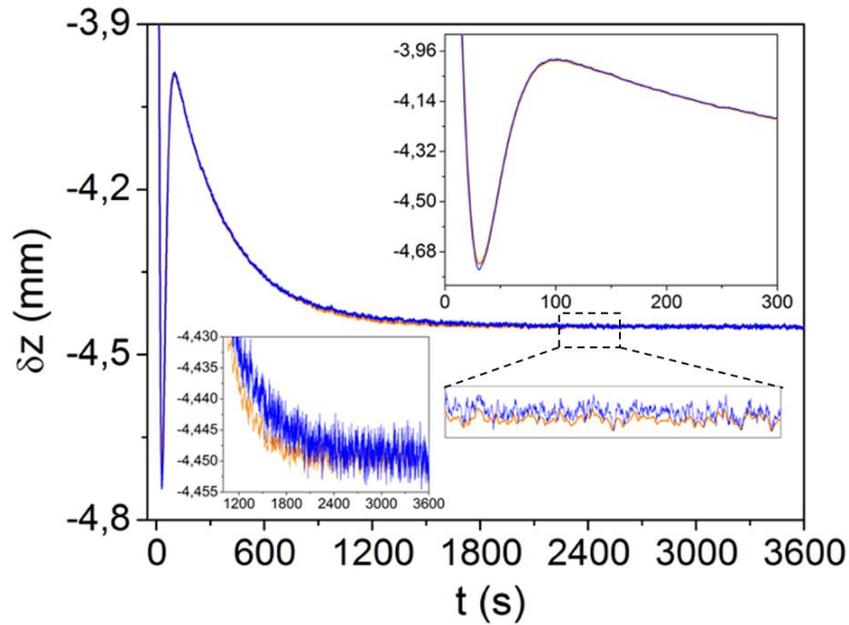


Figura 3.15 – Deflexão experimental do laser obtida experimentalmente (curva azul) em comparação com a determinada utilizando os parâmetros estimados (curva laranja). Os gráficos menores são regiões específicas em escala aumentada. Mistura de IBB-nC12 com fração mássica igual a 0,500 e temperatura de 25°C.

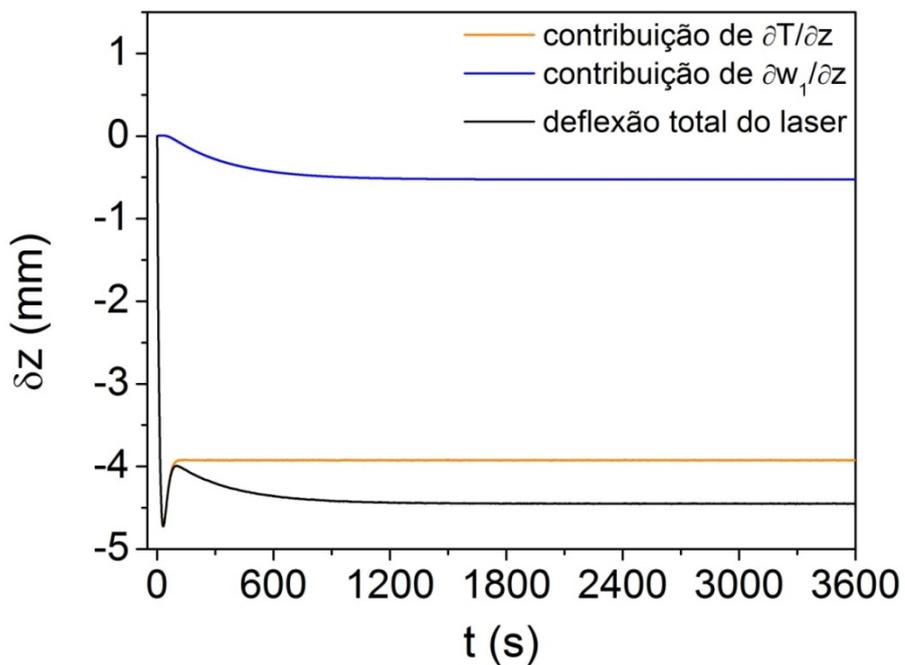


Figura 3.16– Deflexão causada pelo gradiente de temperatura (curva em laranja), deflexão causada pelo gradiente de concentração (curva azul) e deflexão total (curva preta) do laser. Mistura de IBB-nC12 com fração mássica igual a 0,500 e temperatura de 25°C.

Como esperado, o *overshoot* observado na temperatura é diretamente responsável pelo “*overshoot*” observado na deflexão do laser. Controladores PID modificados podem ser utilizados para suavizar o *overshoot* na temperatura. No entanto, tais procedimentos não foram estudados neste trabalho.

3.2.6 – Análise de Sensibilidade aos fatores de contraste

A influência de erros advindos da incorreta determinação dos fatores de contraste na determinação das propriedades de transporte foi estudada. Para isso os valores dos coeficientes de transporte do sistema IBB-nC6 foram determinados utilizando fatores de contraste com variação de $\pm 5\%$. Os parâmetros das Equações de 3.2 a 3.4 (com exceção de $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$, que agora é dado pelo valor determinado neste trabalho com uma variação de $\pm 5\%$) foram determinados utilizando o mesmo esquema apresentado nas seções anteriores. A influência dos parâmetros na determinação das propriedades de transporte é mostrada na Figura 3.17.

Como pode ser observado na Figura 3.17, o fator de contraste de concentração tem baixa influência no valor final obtido dos coeficientes de transporte, tendo efeito praticamente nulo na determinação do coeficiente de difusão D_{I2} . A influência de $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$, nos valores determinados de S_T e D_T mostrou-se praticamente linear, em que uma variação de 5% em $(\partial n/\partial w_I)_{P,T}$ causa uma variação próxima de 5% em D_T e S_T . Em contrapartida, $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$ tem efeito expressivo na determinação dos coeficientes de transporte utilizando a técnica de deflexão de feixe óptico. De acordo com os resultados mostrados nos gráficos da Figura 3.17, o efeito de $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$ é mais pronunciado nos extremos de concentração de IBB. Desvios próximos a 100% do valor real obtido foram observados para todos os coeficientes de transporte quando um desvio de apenas 5% é aplicado a $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$. Isso mostra que um erro experimental de apenas $\pm 5\%$ no valor de $(\partial n/\partial T)_{P,wI}$ causariam erros de $\pm 100\%$ no valor final do coeficiente de transporte que se deseja obter. Um indicativo observado para detectar possíveis fatores de contraste errôneos, foi o valor da função objetivo obtida quando um conjunto de fatores de contraste, que não apresentam valores próximos aos reais, é utilizado. Nesses casos, a função objetivo atingiu valores que ultrapassam 100 vezes o valor da função objetivo quando são utilizados valores de fatores de contraste mais próximos aos reais. Tais observações mostram o cuidado necessário na obtenção dos fatores de contraste de concentração e temperatura, uma vez que estes podem ser os responsáveis pela falha ou

sucesso da metodologia utilizando deflexão de feixe de laser. Assim, confirma-se o exposto na Seção 3.2.4, não sendo possível a utilização de um refratômetro para determinação de $(\partial n/\partial T)_{P,wl}$.

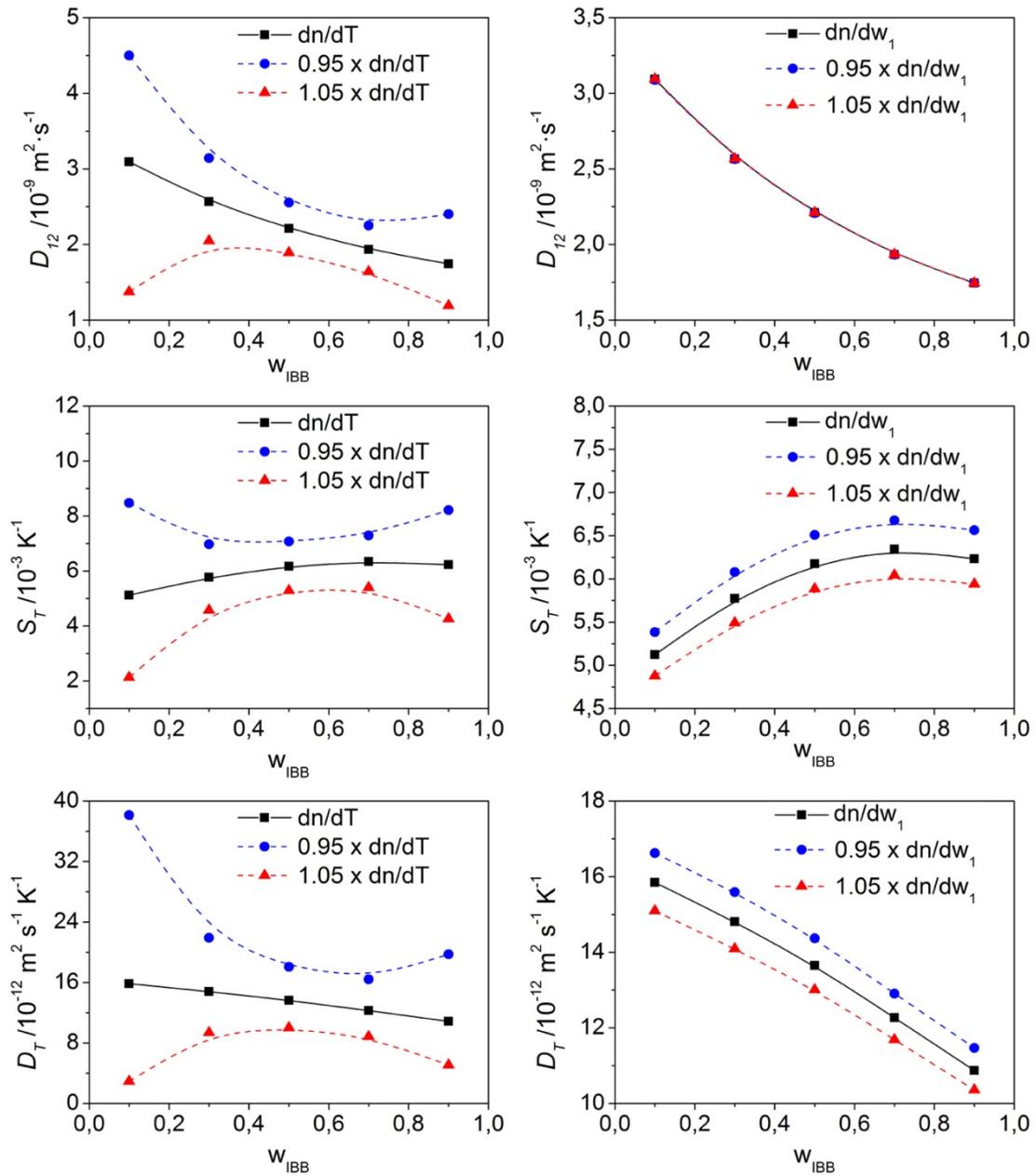


Figura 3.17 – Gráficos de análise de sensibilidade dos coeficientes de difusão (D_{12}), termodifusão (D_T) e Soret (S_T) aos valores dos fatores de contraste $(\partial n/\partial T)_{P,wl}$ e $(\partial n/\partial w_1)_{P,T}$ com desvios de $\pm 5\%$ do valor real determinado. Mistura avaliada: IBB-nC6 a 25°C e 1 atm.

3.2.7 – Efeito do Tamanho de Cadeia nos Coeficientes de Difusão e Termodifusão

Estudos anteriores, realizados por diferentes autores na literatura, mostraram que existe uma relação inversa entre o aumento do tamanho de cadeia de um n-alcano e a mobilidade. Foi mostrado que, com o aumento do número de carbonos em uma cadeia linear (i.e. aumentando-se a massa molar do alceno), ocorre a diminuição do coeficiente de autodifusão desse alceno, enquanto a viscosidade dinâmica da substância é aumentada, indicando um decréscimo na mobilidade da molécula (LEAHY-DIOS, 2008, LEAHY-DIOS e FIROOZABADI, 2007, KRAMERS e BROEDER, 1948, VAN GEET e ADAMSON, 1965).

Para avaliar o efeito da mobilidade nos coeficientes de Difusão e termodifusão, foi avaliado como os coeficientes D_{12} e D_T variam com a massa molar do n-alceno normalizada pela massa molar do isobutilbenzeno (MW_n) nas concentrações estudadas.

Os dados de D_{12} em função de MW_n são mostrados na Figura 3.18, podendo ser correlacionados, para cada concentração, com um ajuste do tipo lei de potência.

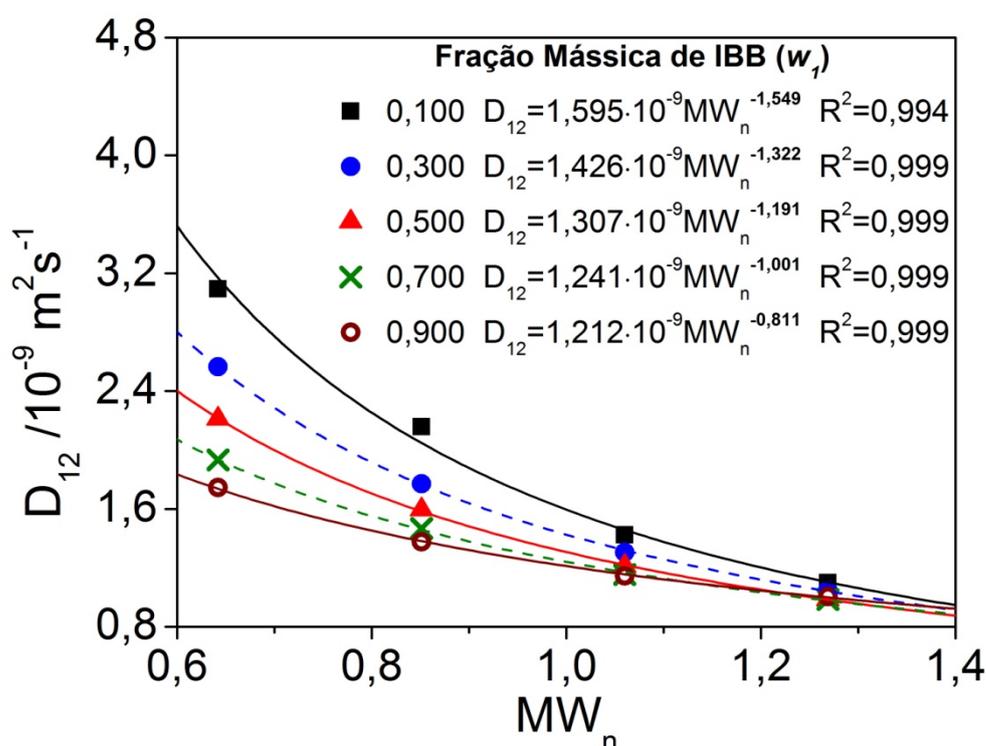


Figura 3.18 – Coeficiente de difusão (D_{12}) em função da massa molar do n-alceno normalizada pela massa molar do isobutilbenzeno MW_n . As diferentes curvas representam dados para uma mesma concentração. (As linhas tracejadas são utilizadas meramente para melhora da visualização).

Na Figura 3.18 pode-se observar uma diminuição no valor de D_{I2} com o aumento de MW_n . O comportamento observado pode ser explicado analisando-se a mobilidade do sistema, que é função do coeficiente de autodifusão e da viscosidade de cada n-alcano utilizado como solvente. Se os fatores que contribuem para mobilidade forem comparados (i.e. viscosidade dinâmica e coeficiente de autodifusão do solvente), é possível observar uma ordem decrescente do coeficiente de autodifusão $D_{nC6} > D_{nC8} > D_{nC10} > D_{nC12}$ (dados obtidos de VAN GEET e ADAMSON, 1965), enquanto a viscosidade dinâmica aumenta com o número de carbonos na cadeia $\eta_{nC6} < \eta_{nC8} < \eta_{nC10} < \eta_{nC12}$ (dados obtidos de YAWLS, 2009). Isso significa que a mobilidade do sistema é diminuída com o aumento do tamanho de cadeia do n-alcano, fazendo com que a velocidade de deslocamento das moléculas diminua, contribuindo para uma diminuição do valor de D_{I2} . Este fator foi exatamente o observado experimentalmente, quando a fração mássica de n-alcano é fixada e o tamanho de cadeia do n-alcano é variada. Outro ponto a ser destacado é a convergência dos coeficientes de difusão para um único valor quando o tamanho de cadeia é aumentado.

O efeito de similaridade foi avaliado utilizando-se as mesmas diretrizes observadas na literatura (LEAHY-DIOS e FIROOZABADI, 2007), que consiste na comparação dos dados de difusão para diferentes misturas aromático-alcano e alcano-alcano. Na Figura 3.19 é mostrada uma comparação entre dados experimentais encontrados na literatura para D_{I2} , e os determinados neste trabalho, como função da massa molar do n-alcano. Os sistemas representados na Figura 3.19 consistem de misturas de tolueno (Tol), 1-metilnaftaleno (MN), isobutilbenzeno (IBB) e n-decano (nC10); com diferentes n-alcenos, na fração mássica de 0,50 e temperatura de 25 °C.

O coeficiente de autodifusão e viscosidade dinâmica a 25 °C e 1 atm dos solventes das misturas mostradas na Figura 3.19 podem ser ordenados como segue: $D_{Tol} > D_{nC10} \approx D_{IBB} > D_{MN}$ (D_{Tol} obtido de HARRIS *et al.*, 1993; D_{nC10} obtido de VAN GEET e ADAMSON, 1965) e $\eta_{Tol} < \eta_{IBB} < \eta_{nC10} < \eta_{MN}$ (viscosidades dinâmicas obtidas de YAWLS, 2009). Essa observação indica que a mobilidade do sistema contendo tolueno deve ser a maior observada, enquanto a menor mobilidade se dá no sistema contendo 1-metilnaftaleno. Os coeficientes de autodifusão do IBB e MN foram estimados utilizando a Equação de Stokes-Eintein (Equação 3.27)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (3.27),$$

em que k_B é constante de Boltzmann, η é a viscosidade dinâmica do solvente e r é o raio da esfera com mesmo volume da molécula, que foi calculado utilizando o método de contribuição de grupos proposto por ZHAO *et al.* (2003) para o cálculo do volume de van der Waals de uma molécula.

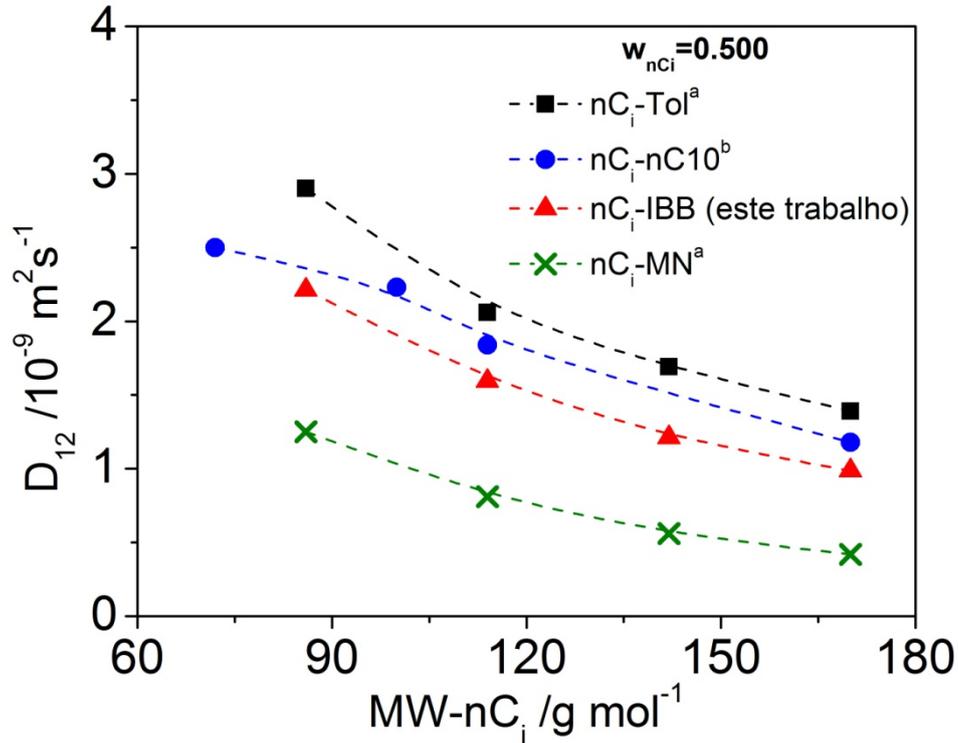


Figura 3.19 – Coeficientes de difusão (D_{12}) de misturas binárias contendo n-alcenos numa fração mássica igual a 0,500 como função da massa molar do n-alceno ($MW-nC_i$). As linhas tracejadas indicam ajustes do tipo spline cúbico. a – LARRAÑAGA *et al.* (2015); b – LEAHY-DIOS e FIROOZABADI (2007). (Linhas são ajustes do tipo spline cúbico)

Analisando-se somente a mobilidade do sistema, os coeficientes de difusão (D_{12}) para os sistemas mostrados na Figura 3.19 devem ser $D_{nC_i-Tol} > D_{nC_i-nC10} > D_{nC_i-IBB} > D_{nC_i-MN}$, que é exatamente o que pode ser observado na Figura 3.19. Apesar das moléculas de n-alcenos exibirem uma maior similaridade com moléculas de nC10 do que com tolueno, os valores dos coeficientes de difusão (D_{12}) das misturas contendo tolueno foram maiores do que os das misturas nCi-nC10. Essa observação sugere que a mobilidade pode ser suficiente para explicar o comportamento dos coeficientes de difusão. Esta conclusão foi a mesma observada na literatura (LEAHY-DIOS e FIROOZABADI, 2007), podendo ser aplicada a este trabalho.

É mostrado na Figura 3.20 os valores obtidos neste trabalho para o coeficiente de termodifusão em função da massa molar normalizada do n-alcano. Para as misturas estudadas, os valores de D_T decrescem com o aumento de MW_n , o que indica que D_T aumenta quando a *mobilidade* do sistema é aumentada. O mesmo comportamento foi observado por outros autores na literatura (LARRAÑAGA *et al.*, 2015, LEAHY-DIOS e FIROOZABADI, 2007, KRAMERS e BROEDER, 1948, HARRIS *et al.*, 1993; POLYAKOV e WIEGAND, 2006).

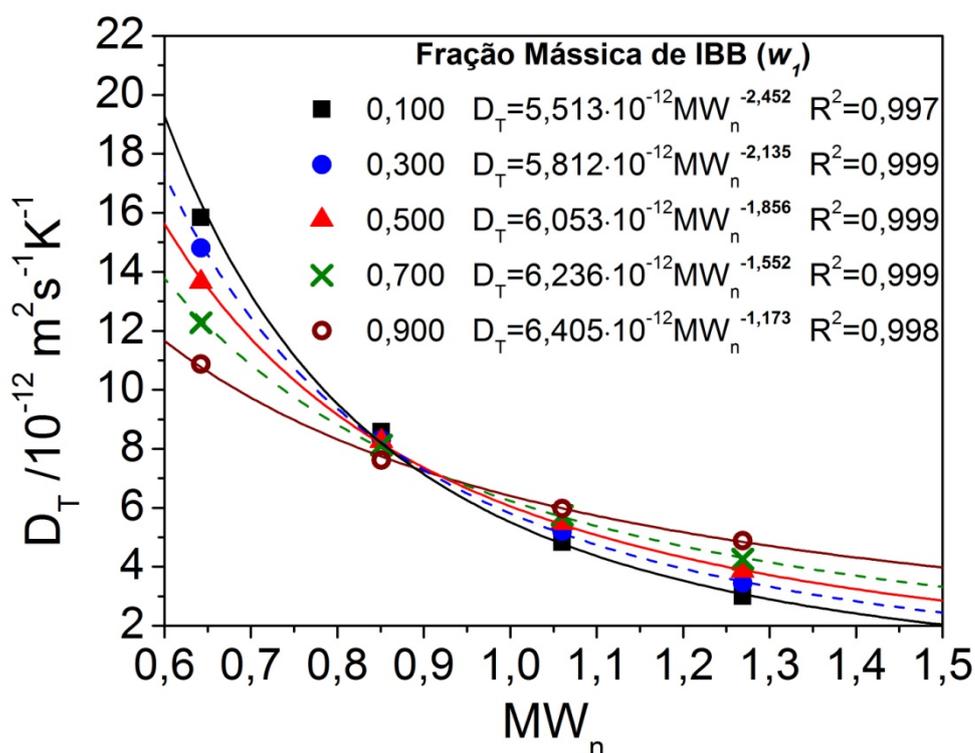


Figura 3.20 – Coeficientes de difusão térmica (D_T) em função da massa molar do n-alcano normalizada pela massa molar do isobutilbenzeno. (Linhas tracejadas são utilizadas com o propósito de uma melhor visualização)

Os resultados obtidos para as misturas IBB-nCi podem ser descritas por um ajuste do tipo lei de potência. Este comportamento foi observado anteriormente para misturas de MN-nCi e Tol-nCi (LARRAÑAGA *et al.*, 2015, LEAHY-DIOS e FIROOZABADI, 2007); e misturas de benzeno-nCi (POLYAKOV e WIEGAND, 2006). Estes resultados sugerem que a variação de D_T com a massa molar normalizada de sistemas binários aromático-n-alcano podem sempre ser representadas por um ajuste do tipo lei de potência. Até então, no melhor do meu conhecimento, nenhum outro trabalho na literatura mostrou comportamento distinto ao citado.

Enquanto um aumento na mobilidade do sistema faz com que os valores de D_{12} e D_T sejam aumentados, aumentar a similaridade pode causar um efeito completamente diferente. Uma vez que moléculas semelhantes respondem de maneira similar a uma dada força motriz, uma mistura de moléculas similares responderia fracamente ao gradiente de temperatura aplicado, o que contribui para diminuição de D_T . LEAHY-DIOS e FIROOZABADI (2007) sugeriram que, para misturas de MN-nCi, a similaridade tende a aumentar com o aumento da massa molar do alceno, contribuindo para diminuição do valor de D_T . Não foi possível na época os autores verificarem a validade da sugestão. A afirmação anterior só foi verificada em momentos posteriores por LEAHY-DIOS *et al.* (2008), que mostraram que a *disparidade* (o inverso da similaridade) decresce com o aumento da massa molar normalizada para misturas MN-nCi. É importante ressaltar que podem existir diversas maneiras de se caracterizar similaridade, sendo a diferença entre as “energias líquidas de transporte” (DENBIGH, 1952, SHUKLA e FIROOZABADI, 1998) utilizadas pelos autores.

O efeito da similaridade e da mobilidade nos coeficientes de termodifusão obtidos neste trabalho foram avaliados como descrito na Seção 3.1.2.6. Valores de ΔQ^* e D_{12}^{MS} , com $(\partial \ln f_1 / \partial \ln x_1)_{T,P}$ calculados via equação de estado de Peng-Robinson e teoria de soluções regulares são mostrados na Figura 3.21

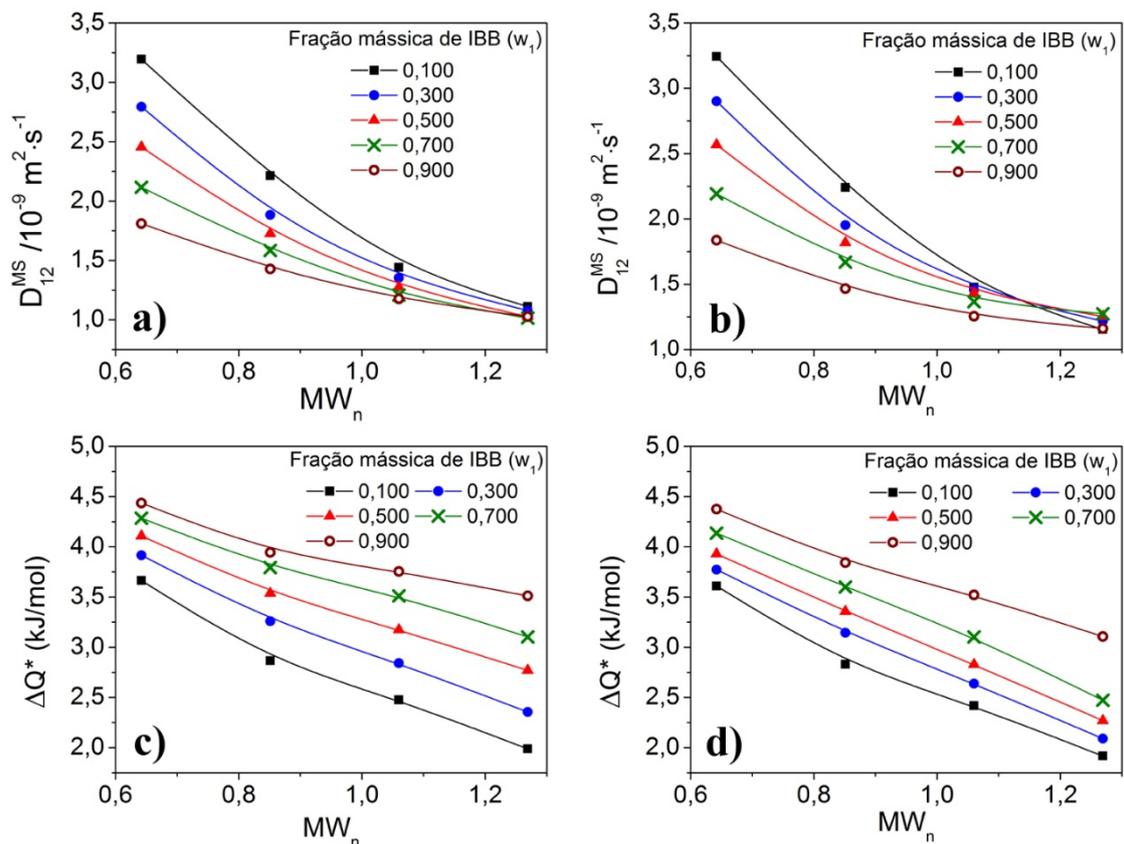


Figura 3.21 – Diferença entre os calores de transporte (ΔQ^*) e D_{12}^{MS} em função da massa molar do n-alceno normalizada pela massa molar do isobutilbenzeno. Gráficos “a” e “c” utilizam $(\partial \ln f_i / \partial \ln x_i)_{T,P}$ calculados com a teoria de soluções regulares; gráficos “b” e “d” utilizam $(\partial \ln f_i / \partial \ln x_i)_{T,P}$ calculados com equação de estado de Peng-Robinson. (Linhas são ajustes do tipo spline cúbico)

Pela análise dos gráficos da Figura 3.21, é possível afirmar que a mobilidade, retratada pelo coeficiente de Maxwell-Stefan aumenta com a diminuição do número de carbonos na cadeia do n-alceno, o que ocasiona um aumento no coeficiente de termodifusão. Uma vez que, quanto maior o valor de ΔQ^* , maior o coeficiente de termodifusão e que moléculas similares respondem responderiam fracamente a força motriz da termodifusão, ΔQ^* acaba sendo uma medida da disparidade entre as espécies químicas no meio. Quando o valor de ΔQ^* tende a zero, tem-se o caso em que as moléculas seriam exatamente iguais, o que geraria um valor de $1/\Delta Q^*$ tendendo ao infinito, apontando a elevada semelhança. Dessa maneira, é possível afirmar que, para as misturas estudadas, a similaridade aumenta com o aumento da massa molar do n-alceno. A diminuição da similaridade (aumento da disparidade) causa o aumento do coeficiente de termodifusão para todas as misturas estudadas. Isso pode ser observado pela análise da Figura 3.21. Em última análise é possível afirmar que mobilidade e

similaridade agem com efeitos opostos no valor final obtido do coeficiente de termodifusão, que aumenta com o aumento da mobilidade e diminui com o aumento da similaridade entre as espécies químicas. O mesmo comportamento foi observado para misturas de metilnaftaleno e n-alcenos (LEAHY-DIOS *et al.*, 2008). É importante observar que o comportamento qualitativo de ΔQ^* e D_{12}^{MS} não dependeu das metodologias escolhidas para o cálculo de $(\partial \ln f_1 / \partial \ln x_1)_{T,P}$. No entanto, é de amplo conhecimento que a descrição da atividade de um componente em uma mistura líquida a baixas pressões e temperaturas é mais bem representado por modelos de coeficientes de atividade do que por equações de estado (EoS – *Equations of State*). Isso se dá pela concepção das EoS, que representam melhor o comportamento de substâncias quando a temperatura reduzida é igual ou maior que 0,7.

Outra informação relevante a ser destacada acerca da Figura 3.20 é o aparecimento de um ponto de *crossover* para MW_n no entorno de 0,9. Esta observação é parte da discussão apresentada na Seção 3.2.8.

3.2.8 – Dependência dos coeficientes de difusão e termodifusão com a concentração

É mostrado na Figura 3.22 a dependência de D_{12} com a fração mássica de isobutilbenzeno, que pode ser ajustada por um polinômio de grau 2. É possível perceber que o aumento da fração mássica de IBB causa um decréscimo em D_{12} para os sistemas IBB-nC6 e IBB-nC8. Este comportamento pode ser parcialmente explicado pelo aumento de viscosidade da mistura com o aumento da fração mássica de IBB, uma vez que a viscosidade dinâmica do IBB é maior que a viscosidade dinâmica do nC6 e nC8. Para os sistemas IBB-nC10 e IBB-nC12, D_{12} apresenta valores praticamente constantes em toda faixa de concentrações.

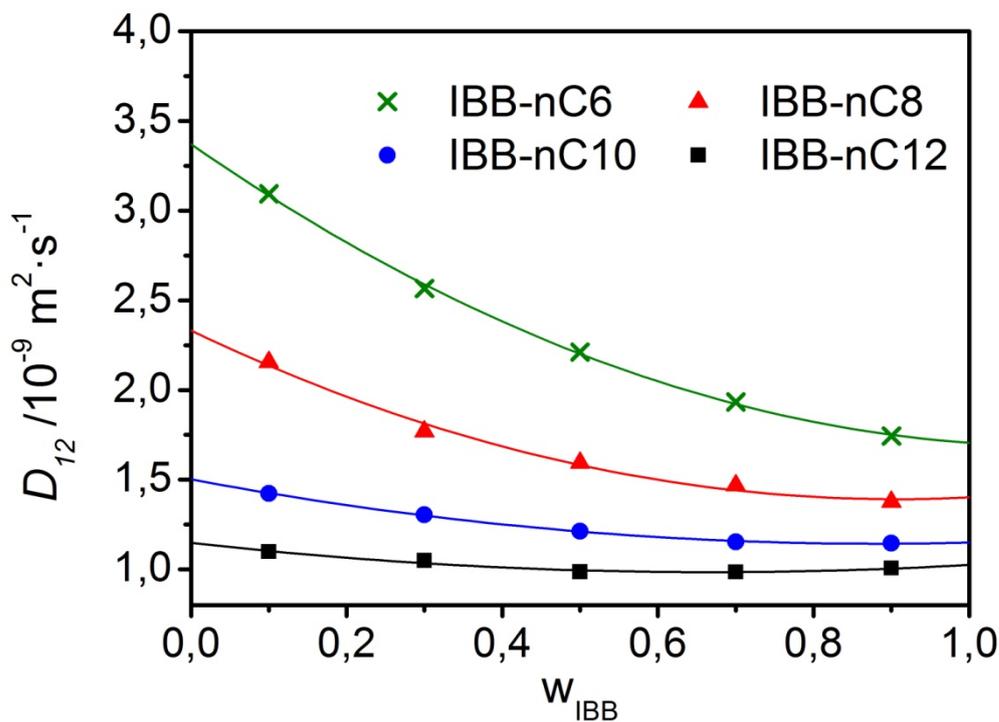


Figura 3.22 – Coeficiente de difusão (D_{12}) de misturas isobutilbenzeno(1)-n-alcano(2) a 25 °C como função da fração mássica de IBB.

Analisando-se a Figura 3.20, da Seção 3.2.7, é possível observar um ponto de *crossover* em MW_n próximo a 0,9. Após o ponto de *crossover*, D_T passa a aumentar com o aumento da concentração, marcando um ponto de inversão no comportamento de D_T . É mostrado na Figura 3.23 a dependência de D_T com a concentração para os sistemas estudados.

É possível observar um comportamento linear entre D_T e fração mássica de IBB. A mesma inversão observada na Figura 3.20 pode ser vista mais claramente na Figura 3.23, em que as inclinações positivas e negativas das curvas indicam as variações positivas e negativas do coeficiente de termodifusão com a concentração. A redução do valor absoluto da inclinação das curvas $w_1 \times D_T$ sugerem que a inclinação da curva, da mistura cujo n-alcano apresenta MW_n no entorno de 0,9, é próxima a zero. Assim, é esperado que a mistura IBB-nC9 (MW_n igual a 0,96) apresente um coeficiente de termodifusão praticamente constante, variando entre $6,09 \cdot 10^{-12}$ e $6,72 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ na faixa de concentrações estudadas.

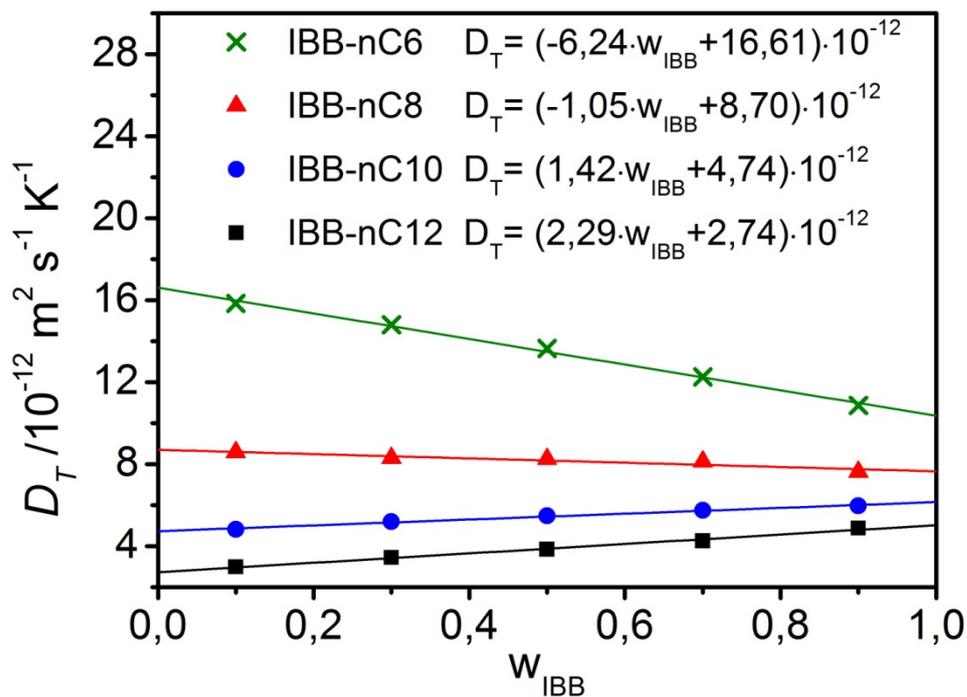


Figura 3.23 –Coeficiente de termodifusão (D_T) em função da fração mássica de isobutilbenzeno para diferentes sistemas IBB(1)-n-alcanos(2) a 25°C.

A inclinação das curvas mostradas na Figura 3.23 aumenta continuamente com o aumento da massa molar do n-alcano. Este comportamento sugere uma possível inversão de sinal para D_T caso n-alcanos de elevadas massas molares sejam utilizados. Este comportamento é similar ao observado por LARRAÑAGA *et al.* (2016) para misturas binárias envolvendo um componente aromático e um n-alcano.

O ponto de *crossover* pode ser explicado pela dependência de ΔQ^* e D_{12}^{MS} com a composição, mostrado na Figura 3.24. A teoria de soluções regulares foi utilizada para construção dos gráficos da Figura 3.24.

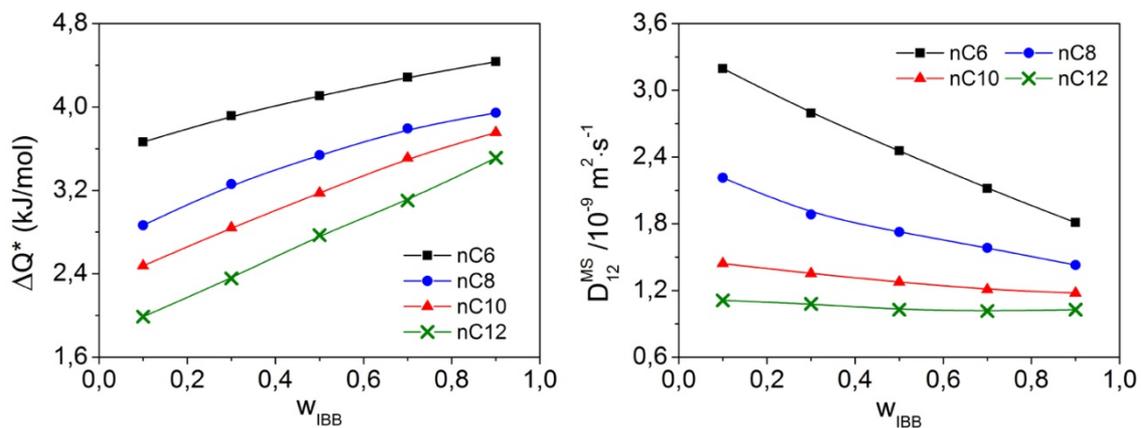


Figura 3.24 – Variação de ΔQ^* e D_{12}^{MS} com a fração mássica de IBB para sistemas IBB(1)-n-alcano(2). $(\partial \ln f_i / \partial \ln x_i)_{T,P}$ foi calculado utilizando a teoria de soluções regulares. (Linhas são ajustes do tipo spline cúbico)

De acordo com a Equação 3.18, o coeficiente de termodifusão (D_T) é descrito como o produto da disparidade entre as moléculas (ΔQ^*) e da mobilidade do sistema molecular (D_{12}^{MS}), dividido por uma constante (RT^2). Pela análise dos gráficos da Figura 3.24 é possível perceber que enquanto a disparidade aumenta com a concentração de isobutilbenzeno, a mobilidade diminui. Assim, a inversão do coeficiente angular das curvas presentes na Figura 3.23 pode ser explicada por diferentes razões de variação de ΔQ^* e D_{12}^{MS} com w_1 para os diferentes alcanos. Enquanto a disparidade (ΔQ^*) aumenta com a elevação de w_1 para todos os alcanos, a mobilidade (D_{12}^{MS}) diminui sua dependência com a concentração conforme o número de carbonos do n-alcano é aumentado. Isso faz com que o comportamento do produto ($\Delta Q^* \cdot D_{12}^{MS}$) produza variações distintas para cada mistura IBB-nCi. Dessa forma, as diferenças no coeficiente angular das curvas da Figura 3.23, e conseqüentemente o ponto de *crossover* visto na Figura 3.20, são resultado do efeito combinado da competição entre aumento da disparidade com o aumento da concentração e redução da dependência da mobilidade com a concentração conforme o número de carbonos na cadeia do n-alcano é aumentada. Isso mostra que a similaridade e a mobilidade, analisadas isoladamente, não conseguem explicar o ponto de crossover.

Os coeficientes de termodifusão (D_T) reportados neste trabalho, levando em consideração o IBB como componente de referência, apresentaram somente valores positivos. Um valor positivo para um dado componente em uma mistura binária indica que este se acumula na porção fria do experimento, sendo classificado como componente termofóbico. Contrariamente ao que é observado para misturas binárias de

n-alcenos (LEAHY-DIOS, 2008, MEZQUIA *et al*, 2014), o componente com maior massa molar não necessariamente se acumula na porção mais fria do sistema. Nos experimentos conduzidos neste trabalho, IBB acumulou-se sempre na porção fria do sistema, mesmo para misturas binárias contendo substâncias com maior massa molar.

3.3 – Conclusões Parciais

Neste trabalho, a técnica de deflexão de feixe de laser (OBD – *Optical Beam Deflection Technique*) foi utilizada para determinar os coeficientes de difusão de Fick (D_{12}), termodifusão (D_T) e de Soret (S_T) para 4 sistemas binários contendo 2 tipos distintos de moléculas, uma aromática (IBB) e um n-alceno (nC6, nC8, nC10 e nC12). Os coeficientes de transporte foram obtidos em 5 diferentes frações mássicas e na temperatura de 25 °C. O aparato experimental foi validado pela comparação dos resultados obtidos para os sistemas IBB-nC12 e Tol-nC6, em que resultados comparáveis com os encontrados na literatura foram obtidos.

Os valores de D_{12} e D_T mostraram-se decrescentes com o aumento da massa molar do n-alceno em todas as concentrações estudadas. Este efeito pode ser explicado pela redução da mobilidade da mistura, que diminui com o aumento do número de átomos de carbono dos n-alcenos. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a mobilidade é suficiente para descrever o comportamento dos coeficientes de difusão (D_{12}) das misturas binárias estudadas. No entanto, este não é o caso para elucidar o comportamento de D_T . Contrariamente ao que foi observado para D_{12} , o comportamento de D_T frente à concentração de isobutilbenzeno é função da mistura estudada, em que, para os sistemas IBB-nC10 e IBB-nC12 os valores de D_T aumentam com o aumento da concentração; enquanto para os sistemas IBB-nC6 e IBB-nC8 D_T diminui com o aumento da concentração. Esse comportamento foi avaliado analisando-se conjuntamente as contribuições da mobilidade e da disparidade do sistema em função da fração mássica de isobutilbenzeno.

Os sistemas estudados compostos por IBB e diferentes n-alcenos apresentaram comportamento inverso a sistemas binários constituídos apenas de n-alcenos. Enquanto em misturas binárias de n-alcenos o componente com a maior massa molar acumula-se na porção fria do sistema, nos estudos envolvendo as misturas IBB-n-alceno, o isobutilbenzeno comportou-se como termofóbico. Este comportamento sugere uma

contribuição da similaridade, que se dá devido a diferenças na estrutura molecular e propriedades físico-químicas.

No melhor do meu conhecimento, 3 dos sistemas binários apresentados neste trabalho (IBB-nC6, IBB-nC8 e IBB-nC10) não haviam sido estudados em ampla faixa de concentrações. Os novos dados, aqui obtidos, fazem-se valiosos para delimitação de experimentos envolvendo misturas ternárias e para o aumento do conhecimento do comportamento de misturas binárias aromático-alceno. Os novos dados ainda podem ser utilizados no desenvolvimento ou aprimoramento de modelos matemáticos para previsão de D_T , que podem ser aplicados em casos práticos, como na gradação composicional de reservatórios de petróleo.

Capítulo 4 – Um novo algoritmo para determinação de coeficientes de transporte utilizando dinâmica molecular

Na primeira parte deste capítulo é mostrado o desenvolvimento de um novo algoritmo de simulação molecular em não equilíbrio capaz de gerar gradientes de temperatura em uma caixa de simulação. Os resultados obtidos pelo algoritmo proposto são comparados com os resultados obtidos utilizando-se outros algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio.

Na segunda parte deste capítulo, é avaliado como os parâmetros de uma simulação molecular podem afetar propriedades de transporte mais complexas, como o coeficiente de Soret.

É importante ressaltar que este capítulo é composto por resultados obtidos em diferentes estágios do trabalho de simulação, comportando resultados publicados na literatura em períodos de tempo distintos.

4.1 – Proposta de Algoritmo de Não equilíbrio Para Dinâmica Molecular

Foi apresentado na Seção 2.3.3.4 o problema em relação à variação de energia total e de temperatura do sistema durante as simulações por dinâmica molecular. Tal problema foi contornado na literatura pelo acoplamento de um termostato ao sistema, que obedecesse às restrições: não alterar a direção dos vetores velocidade das partículas e ser utilizado um “valor elevado” para o período de acoplamento. No entanto, a presença de um termostato, mesmo com constantes de acoplamento elevadas e que respeite as restrições impostas acima, irá modificar a dinâmica do sistema nas regiões intermediárias da caixa de simulação. Assim, um algoritmo que produza menores taxas de variação não-física de energia e, conseqüentemente, menor taxa de variação de temperatura do sistema ao longo da simulação, possibilitaria abolir o uso de um termostato para conter o aumento artificial de energia.

Os algoritmos tipo PeX convencionais aplicam uma troca de velocidades entre as partículas selecionadas a cada período de tempo; dessa forma, uma grande quantidade de energia é transferida em um único passo de tempo. Além disso, após uma troca não-física de energia, o novo conjunto de posições dos átomos que participam da troca não respeitam as posições definidas pela integração das equações do movimento de Newton. Esta infração faz com que a energia do passo anterior não seja conservada no passo seguinte, uma vez que há estiramentos de ligações químicas, estiramentos de ângulos, estiramentos de diedros e sobreposição de átomos. Tal fato é agravado com o aumento do passo de tempo utilizado.

Uma forma de sobrepujar esta desvantagem dos métodos diretos seria realizar a mesma troca de energia de maneira gradativa, ou seja, ao invés de trocar energia a cada certo número de passos, uma fração seria trocada em passos intermediários. Dessa forma é possível transferir uma pequena quantidade de energia a cada passo de integração do sistema ou quantidades fixas de energia a cada período de tempo. Outro ponto a ser avaliado é a diferença na direção e magnitude dos vetores momento linear dos átomos que participam da troca nos momentos antes e após esta troca de energia. Tal diferença deve ser minimizada, o que diminuiria sobremaneira efeitos de estiramento e sobreposição. Assim, é proposto um algoritmo que segue as orientações descritas neste parágrafo.

O algoritmo proposto é apresentado a seguir.

Critério para realização de uma troca de energia: *realizar o transporte de uma quantidade de energia cinética ΔE exata e determinada pelo usuário, de uma partícula i para uma partícula j , enquanto sejam conservados a energia e o momento linear total do sistema. Deve-se ainda causar a menor alteração possível na magnitude e direção no vetor de momento linear.*

Na idealização do algoritmo, duas restrições são diretamente impostas, sendo elas a conservação de energia e momento linear total do sistema. A primeira vista, desenvolver um algoritmo capaz de transferir uma quantidade conhecida de energia parece ser uma tarefa trivial. No entanto, a depender das restrições impostas ao sistema, a tarefa pode demandar esforço, sendo necessário realizar considerações adicionais. O algoritmo aqui proposto realiza duas restrições adicionais às formadoras, totalizando quatro restrições, que serão mostradas no decorrer do desenvolvimento.

Antes da realização da transferência de energia cinética, os momentos das partículas i e j bem como suas energias cinéticas podem ser descritas pelas Equações 4.1 a 4.3.

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_i^0 + \mathbf{p}_j^0 \quad (4.1)$$

$$E_i^0 = \frac{\|\mathbf{p}_i^0\|^2}{2m_i} \quad (4.2)$$

$$E_j^0 = \frac{\|\mathbf{p}_j^0\|^2}{2m_j} \quad (4.3)$$

Os subscritos i e j fazem referência às partículas i e j , o sobrescrito “0” representa a propriedade da partícula no instante antes da troca de energia. Nas Equações 4.1 a 4.3, E é a energia cinética; m a massa de cada partícula e \mathbf{p} o vetor de momento linear, que sem índices faz referência ao momento linear total.

Em um dado instante, uma quantidade ΔE de energia cinética é transferida da partícula i para a partícula j . Deve-se observar que a partícula i deverá possuir energia cinética suficiente para ceder à partícula j , resultando em uma terceira restrição imposta pelo algoritmo, expressa como:

$$\Delta E \leq E_i^0 \quad (4.4)$$

Após a transferência, a energia cinética de cada partícula e o momento linear total do sistema é descrito pelas Equações 4.5 a 4.7, que representam as restrições inicialmente idealizadas (formadoras) do algoritmo.

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j \quad (4.5)$$

$$p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2 = 2m_i(E_i^0 - \Delta E) \quad (4.6)$$

$$p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2 = 2m_j(E_j^0 + \Delta E) \quad (4.7)$$

Definindo-se novas variáveis $R_i^2 = 2m_i(E_i^0 - \Delta E)$ e $R_j^2 = 2m_j(E_j^0 + \Delta E)$, e substituindo-as nas Equações 4.6 e 4.7, obtêm-se as Equações 4.8 e 4.9 para o sistema de duas partículas quaisquer i e j . Note que a dependência do momento linear da partícula j é suprimida pela restrição inicialmente imposta, expressa na Equação 4.5.

$$p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2 = R_i^2 \quad (4.8)$$

$$(p_{ix} - p_x)^2 + (p_{iy} - p_y)^2 + (p_{iz} - p_z)^2 = R_j^2 \quad (4.9)$$

As Equações 4.8 e 4.9 definem esferas no espaço de fase de momentos lineares da partícula i . A Equação 4.8 descreve uma esfera centrada na origem com raio $R_i = \|\mathbf{p}_i\|$ e a Equação 4.9 descreve uma esfera centrada nas coordenadas descritas pelo momento linear total das duas partículas (p_x, p_y, p_z) com raio $R_j = \|\mathbf{p}_j\|$. Assim sendo, após ocorrer uma troca de energia, o vetor da partícula i deve estar na circunferência formada pela interseção das esferas de raio R_i e R_j . Esta condição é expressa na Figura 4.1, sendo a esfera vermelha descrita pela Equação 4.8 e a esfera amarela descrita pela Equação 4.9. A circunferência resultante da interseção das esferas, destacada em preto, representa todas as possíveis escolhas de momento linear da partícula i após a troca de energia que conserva momento linear e energia total do sistema. O vetor destacado na

cor verde representa uma das possíveis escolhas do momento linear da partícula i que satisfazem as condições impostas pelo algoritmo e o vetor em preto, parcialmente encoberto pelo vetor em azul, representa o somatório dos momentos lineares das partículas i e j .

É possível perceber por esta análise que a obtenção de um novo vetor \mathbf{p}_i só não será possível quando as esferas estiverem demasiadamente afastadas ou no interior uma da outra, casos em que não há interseção. Esta condição dá origem à quarta restrição do algoritmo, descrita pela Equação 4.10.

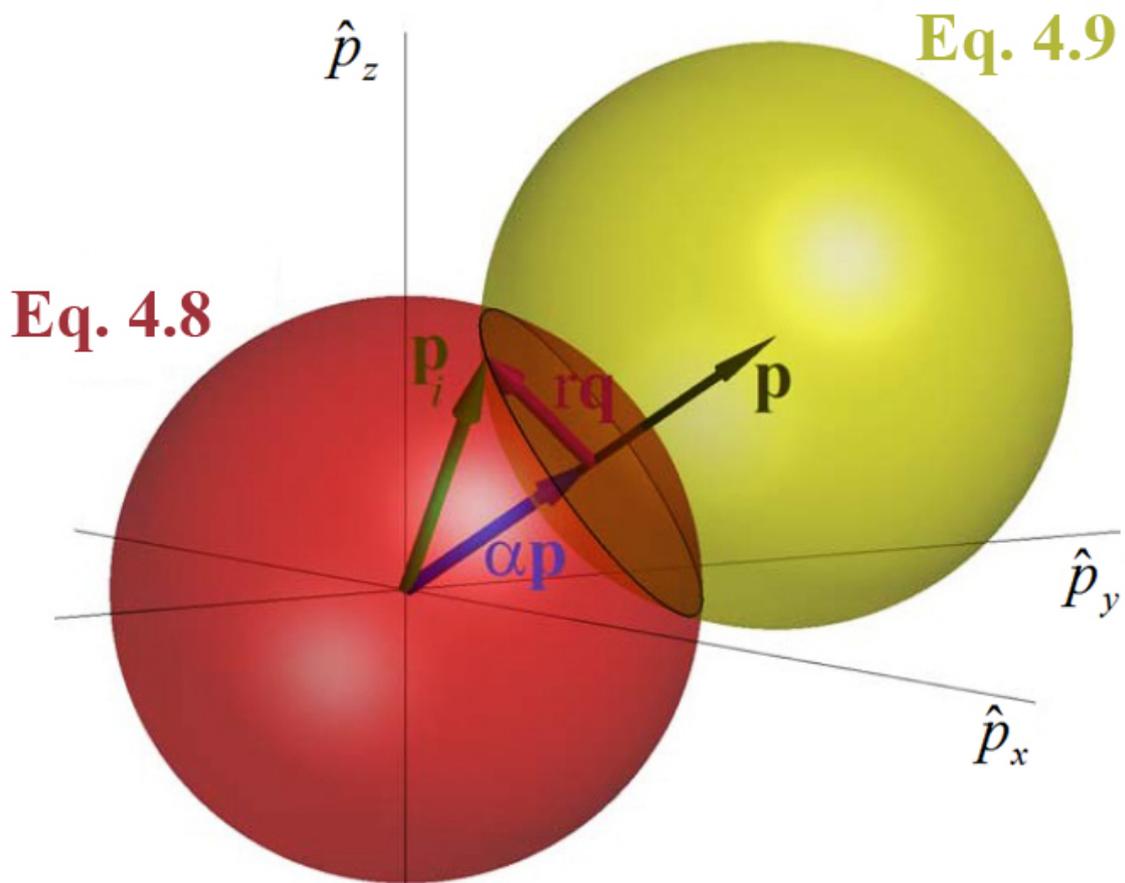


Figura 4.1—Interpretação geométrica do algoritmo proposto. A esfera vermelha representa todos os possíveis vetores \mathbf{p}_i após a transferência de energia de uma partícula i para uma partícula j . A circunferência resultante da interseção das esferas amarela e vermelha representa todos os possíveis vetores \mathbf{p}_i que satisfazem as restrições de conservação de momento linear e energia cinética. O vetor \mathbf{p}_i é o vetor formado pela combinação linear dos vetores $r\mathbf{q}$ e $\alpha\mathbf{p}$ ($\mathbf{p}_i = \alpha\mathbf{p} + r\mathbf{q}$) que satisfaz o critério de mínima perturbação no sistema. Os valores de α , r e \mathbf{q} são calculados utilizando-se, respectivamente, as Equações 4.18, 4.21 e 4.29.

$$(R_i - R_j)^2 < \|\mathbf{p}\|^2 < (R_i + R_j)^2 \quad (4.10)$$

A Equação 4.10 é uma restrição válida somente quando todas as restrições anteriores também o são, uma vez que é uma relação que deriva das considerações previamente realizadas. É possível observar também que a Equação 4.10 depende apenas da quantidade de energia cinética a ser trocada e das propriedades das partículas (massa, energia cinética e momento linear) antes que a troca de energia cinética seja dada.

Após a transferência de energia, o vetor do momento da partícula \mathbf{p}_i deverá partir da origem até a borda da circunferência formada pela intersecção das esferas formadas pelos momentos da partícula i e j depois da troca de energia. Isso só será possível se a restrição expressa na Equação 4.10 for satisfeita.

Em notação vetorial é possível reescrever as equações das duas esferas como:

$$\|\mathbf{p}_i\|^2 = R_i^2 \quad (4.11)$$

$$\|\mathbf{p}_i - \mathbf{p}\|^2 = \|\mathbf{p}_i\|^2 - 2\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_i + \|\mathbf{p}\|^2 = R_j^2 \quad (4.12)$$

Substituindo a Equação 4.11 na Equação 4.12 é possível definir o plano em que é formada a circunferência dada pela intersecção das esferas, sendo a equação do plano mostrada na Equação 4.13.

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_i = \frac{R_i^2 + \|\mathbf{p}\|^2 - R_j^2}{2} \quad (4.13)$$

Seja a projeção escalar do vetor \mathbf{p}_i sobre o vetor \mathbf{p} definida por:

$$\text{comp}_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}_i) = \|\mathbf{p}_i\| \cos \theta = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_i}{\|\mathbf{p}\|} \quad (4.14),$$

em que $comp_p$ (a projeção escalar) é também denominado a componente de um dado vetor na direção do vetor \mathbf{p} e θ é o ângulo entre os vetores \mathbf{p}_i e \mathbf{p} , cujo cosseno é positivo para $0 < \theta < \pi/2$ e negativo para $\pi/2 < \theta < \pi$.

O vetor resultante da projeção de \mathbf{p}_i em \mathbf{p} ($proj_p \mathbf{p}_i$) pode ser obtido pela multiplicação da projeção escalar pelo vetor unitário de \mathbf{p} , como mostrado na Equação 4.15.

$$proj_p \mathbf{p}_i = comp_p(\mathbf{p}_i) \frac{\mathbf{p}}{\|\mathbf{p}\|} = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_i}{\|\mathbf{p}\|} \frac{\mathbf{p}}{\|\mathbf{p}\|} = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_i}{\|\mathbf{p}\|^2} \mathbf{p} \quad (4.15)$$

O vetor da projeção de \mathbf{p}_i em \mathbf{p} pode também ser definido por $\alpha \mathbf{p}$, uma vez que o vetor projetado está sobre o vetor \mathbf{p} . Assim,

$$\alpha \mathbf{p} = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_i}{\|\mathbf{p}\|^2} \mathbf{p} \quad (4.16),$$

em que α é uma constante de proporcionalidade. Dessa forma, utilizando a Equação 4.16, é obtida uma relação para o valor de α .

$$\alpha \|\mathbf{p}\|^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_i \quad (4.17)$$

Substituindo a Equação 4.17 na Equação 4.13 obtém-se:

$$\alpha = \frac{R_i^2 + \|\mathbf{p}\|^2 - R_j^2}{2\|\mathbf{p}\|^2} \quad (4.18)$$

O centro da circunferência gerada pela intersecção das esferas estará no vetor $\alpha \mathbf{p}$, sendo os pontos da circunferência representados por:

$$\mathbf{p}_i = \alpha \mathbf{p} + r \mathbf{q} \quad (4.19),$$

em que r é o raio da circunferência e \mathbf{q} um vetor unitário ortogonal ao vetor \mathbf{p} .

Substituindo a Equação 4.19 na Equação 4.11, é obtida a Equação 4.20.

$$\|\alpha\mathbf{p} + r\mathbf{q}\|^2 = \alpha^2\|\mathbf{p}\|^2 + 2\alpha r\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} + r^2\|\mathbf{q}\|^2 = R_i^2 \quad (4.20)$$

Como \mathbf{q} é um vetor unitário e ortogonal a \mathbf{p} , $\|\mathbf{q}\|=1$ e $\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}=0$, então:

$$r = \sqrt{R_i^2 - \alpha^2\|\mathbf{p}\|^2} \quad (4.21)$$

É possível observar que o raio da circunferência bem como a constante α são funções apenas das condições iniciais das partículas i e j , estando relacionadas com as condições posteriores à troca de energia pelas restrições de conservação impostas na concepção do algoritmo. Porém, ainda é necessário definir o vetor de momento \mathbf{p}_i e o vetor unitário \mathbf{q} . Uma vez definidos esses vetores, as velocidades das partículas após a ocorrência da troca de energia cinética pode ser obtida.

Para que a menor perturbação possível seja causada ao sistema deve-se escolher um vetor \mathbf{p}_i que seja o mais semelhante possível ao vetor de momento da partícula i antes da troca de energia cinética (\mathbf{p}_i^0), ou seja, a menor distância entre \mathbf{p}_i e \mathbf{p}_i^0 . Seja d a distância entre os dois vetores considerados, dada por:

$$d^2 = \|\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i^0\|^2 = \|\alpha\mathbf{p} + r\mathbf{q} - \mathbf{p}_i^0\|^2 = \|\alpha\mathbf{p} - \mathbf{p}_i^0\|^2 + r^2\|\mathbf{q}\|^2 + 2r\alpha\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} - 2r\mathbf{p}_i^0 \cdot \mathbf{q} \quad (4.22)$$

Uma vez que $\|\mathbf{q}\|=1$ e $\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}=0$, a Equação 4.22 é reescrita por:

$$d^2 = \|\alpha\mathbf{p} - \mathbf{p}_i^0\|^2 + r^2 - 2r\mathbf{p}_i^0 \cdot \mathbf{q} \quad (4.23)$$

Na Equação 4.23, o único termo não constante é $-2r\mathbf{p}_i^0 \cdot \mathbf{q}$. Pela análise da Equação 4.23, para que a distância seja a menor possível deve-se maximizar o produto escalar entre o vetor \mathbf{p}_i^0 e o vetor \mathbf{q} . Pode-se aplicar o método dos multiplicadores de Lagrange para definir a função objetivo $f(\mathbf{q})$, sujeita às restrições $\|\mathbf{q}\|=1$ e $\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}=0$, como expresso na Equação 4.24.

$$f(\mathbf{q}) = \mathbf{p}_i^0 \cdot \mathbf{q} + \Omega_1 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{q} - 1) + \Omega_2 \mathbf{p} \cdot \mathbf{q} \quad (4.24)$$

Fazendo-se o gradiente da função f em relação ao vetor unitário \mathbf{q} e igualando-se o resultado a zero ($\nabla_{\mathbf{q}} f = \mathbf{0}$), obtêm-se:

$$\nabla_{\mathbf{q}} f = \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} = \mathbf{p}_i^0 + 2\Omega_1 \mathbf{q} + \Omega_2 \mathbf{p} = \mathbf{0} \quad (4.25)$$

Isolando \mathbf{q} na Equação 4.25:

$$\mathbf{q} = \frac{-(\mathbf{p}_i^0 + \Omega_2 \mathbf{p})}{2\Omega_1} \quad (4.26)$$

Realizando o produto escalar com o vetor \mathbf{p} em ambos os lados da Equação 4.26 e dado que $\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} = 0$, obtêm-se a expressão para Ω_2 .

$$\Omega_2 = -\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_i^0}{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}} \quad (4.27)$$

Utilizando o fato de que o vetor \mathbf{q} é unitário ($\|\mathbf{q}\| = 1$), é possível utilizar a Equação 4.26 para obter uma expressão para Ω_1 em função de Ω_2 .

$$\Omega_1 = \pm \frac{1}{2} \|\mathbf{p}_i^0 + \Omega_2 \mathbf{p}\| \quad (4.28)$$

Substituindo as Equações 4.27 e 4.28 na Equação 4.26 são obtidas as possíveis soluções para o vetor \mathbf{q} .

$$\mathbf{q} = \frac{\pm \mathbf{Q}}{\|\mathbf{Q}\|} \quad \therefore \quad \mathbf{Q} = \mathbf{p}_i^0 - \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_i^0}{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}} \mathbf{p} \quad (4.29)$$

Dessa forma, deve-se selecionar \mathbf{Q} de modo que o produto $\mathbf{p}_i^0 \cdot \mathbf{q}$ seja maximizado. Analisando a Equação 4.29, a solução que maximiza o produto $\mathbf{p}_i^0 \cdot \mathbf{q}$ é

aquela que mantém o produto $\mathbf{p}_i^0 \cdot \mathbf{Q}$ positivo, gerando duas soluções distintas para \mathbf{Q} na forma:

$$\mathbf{q} = \begin{cases} \frac{\mathbf{Q}}{\|\mathbf{Q}\|} & \text{se } \mathbf{p}_i^0 \cdot \mathbf{Q} \geq 0 \\ -\frac{\mathbf{Q}}{\|\mathbf{Q}\|} & \text{se } \mathbf{p}_i^0 \cdot \mathbf{Q} \leq 0 \end{cases} \quad (4.30)$$

Uma vez definido o vetor unitário \mathbf{q} , que minimiza a distância entre os vetores de momento da partícula i antes e após a troca de energia, o algoritmo fica definido.

Uma sistematização pode ser obtida como segue:

1. Define-se a quantidade de energia cinética (ΔE) a ser transferida por passo de simulação ou a cada certo número de passos;
2. Seleciona-se uma partícula na região quente da caixa de simulação que receberá energia de uma partícula selecionada na região fria;
3. Testa-se as restrições expressas nas Equações 4.4 e 4.10, caso uma das restrições não seja satisfeita, retorna-se ao passo 2;
4. Calcula-se os valores de α e raio da circunferência de intersecção das esferas formadas no espaço de fase do vetores de momento linear (r) com as propriedades das partículas antes da transferência de energia;
5. Determina-se o vetor \mathbf{q} ;
6. Determina-se \mathbf{p}_i pela Equação 4.19 e \mathbf{p}_j pela Equação 4.5.

É importante salientar que o algoritmo aqui proposto ainda pode ser utilizado para moléculas que apresentem restrições internas (ligações, ângulos e diedros fixos) ou que sejam rígidas. Como o algoritmo limita-se a realizar a troca de energia entre dois corpos quaisquer, tais corpos podem ser, por exemplo, duas moléculas. A modificação de BEDROV e SMITH (2000) pode ser utilizada em conjunto com o algoritmo aqui proposto para tratar moléculas rígidas ou com restrições.

Outro fato a ser destacado são as condições para que o algoritmo realize uma transferência de energia bem sucedida, $(R_i - R_j)^2 \leq \|\mathbf{p}\|^2 \leq (R_i + R_j)^2$ e $\Delta E \leq E_i^0$. Tais

condições refletem os limites físicos para transferência de uma dada quantidade de energia sem que ocorra alteração do momento linear total do sistema.

O algoritmo proposto neste trabalho é similar ao algoritmo NIVS proposto por KUANG e KEZELTER (2010), com duas distinções básicas principais. Primeiramente, causar um menor distúrbio ao sistema é o principal critério utilizado na formulação do algoritmo aqui proposto, em que o novo conjunto de vetores de momento linear deve ser escolhido de um espaço contínuo de infinitas possibilidades; tal fato é critério secundário no método NIVS. Um segundo ponto é a simplicidade na formulação do algoritmo aqui proposto, não sendo necessária a resolução de funções de quarto grau, como no caso do método NIVS. Um último ponto a ser destacado, é que o algoritmo NIVS foi originalmente desenvolvido para realizar transferências entre grupos de átomos de uma dada região, enquanto a formulação aqui proposta utiliza um par de partículas. Esta última observação não configura uma diferença real, uma vez que cada um dos algoritmos pode ser facilmente reformulado para lidar tanto com grupos de átomos, quanto com moléculas rígidas ou ainda pares de átomos.

4.2 – Metodologia

4.2.1 – Avaliação do algoritmo proposto

O algoritmo proposto neste trabalho foi comparado com o algoritmo de MÜLLER-PLATHE (1997) e NIETO-DRAGHI e AVALOS (2003) na determinação da condutividade térmica de n-octano a 300K (1 atm), água a 323 K (1 atm) e argônio próximo ao ponto triplo. Diferentes campos de força foram empregados para avaliar a propriedade de conservação de energia do algoritmo proposto frente a diferentes características dos graus de liberdade internos das moléculas. Visando avaliar o efeito da rigidez da ligação química no aumento de energia, o n-octano foi modelado utilizando os campos de força NERD (*Nath, Escobedo and de Pablo Revised Force Field*) (NATH *et al.*, 1998) e OPLS-UA flex, que corresponde ao modelo OPLS-UA (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*) modificado para considerar ligações químicas e ângulos flexíveis (JORGENSEN *et al.*, 1984, JORGENSEN *et al.*, 1996, HUANG *et al.*, 2008). Água foi utilizada para avaliar o comportamento de sistemas em que interações eletrostáticas estejam presentes, sendo modelada utilizando o campo de força SPC/Fw (WU *et al.*, 2006), com graus de liberdade internos totalmente flexíveis.

Argônio foi utilizado com o intuito de avaliar a variação não-física de energia quando graus de liberdade internos não estão presentes, sendo modelado utilizando o potencial de Lennard-Jones.

Para verificar as características do algoritmo proposto frente aos outros estudados neste trabalho, são utilizados os mesmos critérios para escolha dos átomos que irão trocar energia: o átomo com maior energia cinética na camada fria da caixa de simulação e o átomo com menor energia cinética na camada quente. É importante perceber que essa escolha de átomos em que o algoritmo vai ser aplicado é o pior cenário para avaliação da variação não-física de energia. Isso se dá devido à perturbação causada ao sistema estar localizada em pontos específicos (os átomos que participam da troca de energia e seus entornos) ao invés da energia ser igualmente distribuída entre todas as moléculas de uma dada camada da caixa de simulação (o que causaria menores perturbações). Para avaliação do algoritmo proposto, foi estudado como os parâmetros da simulação afetam a variação não física de energia. Estes parâmetros incluem períodos de trocas de energia, passo de tempo de integração empregado, seleção de átomos segundo suas massas e diferentes interações intra e intermoleculares. Para uma comparação mais justa entre os algoritmos empregados, o mesmo fluxo médio de energia foi utilizado.

O coeficiente de Soret foi determinado para uma mistura equimolar de n-decano e n-pentano a 298 K e 1 atm utilizando o algoritmo de NIETO-DRAGHI e ÁVALOS (2003). Nessas simulações o campo de forças TraPPE-UA (*Transferable Potentials for Phase Equilibria – United Atoms*) (MARTIN e SIEPMANN, 1998) foi utilizado para modelar n-pentano e n-decano. Foram avaliadas as características da simulação que pudessem causar interferência na determinação do coeficiente de Soret. Estas consistiram em diferentes períodos de troca de energia, tamanho do sistema, passo de tempo de integração e acoplamento de um termostato ao sistema.

Os campos de força utilizados e detalhes das simulações tais como: construção da caixa de simulação, obtenção de configurações iniciais, determinação de gradientes de temperatura e concentração são descritos detalhadamente na seção 4.2.3.

4.2.2 – Parâmetros para avaliação dos algoritmos

Para avaliação da variação de energia causada pelos algoritmos e consequentemente a variação de temperatura decorrente, foram definidos dois

parâmetros distintos a serem contabilizados. O primeiro parâmetro (ξ_{var}) contabiliza a variação de energia total do sistema entre o início e o final da simulação, sendo definido na Equação 4.31. O segundo parâmetro (ΔT_{var}) contabiliza a variação de temperatura entre o início e o final da simulação, sendo definido na Equação 4.32.

$$\xi_{var} = \frac{\langle E_T \rangle_f - \langle E_T \rangle_0}{\langle E_T \rangle_0} \quad (4.31),$$

$$\Delta T_{var} = \langle T \rangle_f - \langle T \rangle_0 \quad (4.32),$$

em que $\langle \rangle_0$ e $\langle \rangle_f$ denotam médias de uma dada propriedade do sistema utilizando um número finito de configurações, obtidas respectivamente no início e no final da simulação. E_T é a energia total do sistema e T é a temperatura média da caixa de simulação.

Uma vez que o algoritmo proposto impõe restrições para realização da troca de energia, é esperado que nem todas as tentativas sejam bem sucedidas. Dessa forma, definiu-se um parâmetro (β) que contabiliza a fração de trocas realizadas com sucesso, podendo ser calculado para cada simulação de acordo com a Equação 4.33.

$$\beta(\%) = \frac{E_T^{exch}}{E_T^{max}} \times 100 \quad (4.33),$$

em que E_T^{exch} é a energia total efetivamente trocada em toda a simulação e E_T^{max} é a energia trocada caso todas as tentativas de transferir energia obtivessem sucesso.

4.2.3 – Detalhes da simulação

Todas as simulações foram realizadas em um cluster de computadores baseados em GPU (“*Graphic Processor Unit*”) utilizando o software LAMMPS – “*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*” (PLIMPTON, 1995, BROWN *et al.*, 2011, BROWN *et al.*, 2012). As equações do movimento foram integradas utilizando o algoritmo “*velocity-verlet*” (ALLEN e TILDESLEY, 1989). A relação entre as dimensões das caixas de simulação utilizadas diferiram para cada simulação. Em todos

os casos, a caixa de simulação foi utilizada com condições de contorno periódicas em todas as direções. O conjunto estatístico utilizado (ensembles NVE, NVT ou NPT) foi diferente para cada objetivo nesse trabalho, e serão discutidos em detalhes nas seções subsequentes.

4.2.3.1 – Campos de força utilizados

Em uma simulação por dinâmica molecular, é necessário especificar a energia de interação e a força exercida por cada corpo (átomo ou conjunto de átomos) no meio formado pelos outros corpos formadores do sistema. Assim, a energia potencial de um dado conjunto de átomos e/ou moléculas pode ser obtida como uma combinação das contribuições energéticas de cada tipo de interação presente no sistema. Tais interações podem ser ainda divididas em interações de átomos ligados e não-ligados. As interações de átomos ligados incluem as energias potenciais de: vibração de ligações ($E_{stretch}$), vibração de ângulos (E_{bend}), torções de diedros ($E_{torsion}$) e vibrações de ângulos impróprios ($E_{improper}$). As interações de van der Waals e eletrostáticas do tipo 1-2, 1-3 e 1-4 (entre os átomos 1 e 2, 1 e 3, 1 e 4) não foram consideradas. A Equação 4.34 descreve a energia potencial do sistema, que é função da posição \mathbf{r} dos N corpos (átomos ou pseudo-átomos) formadores do sistema.

$$E_{pot}(\mathbf{r}_{1\dots N}) = E_{torsion}(\mathbf{r}_{1\dots N}) + E_{bend}(\mathbf{r}_{1\dots N}) + E_{stretch}(\mathbf{r}_{1\dots N}) + E_{non-bonded}(\mathbf{r}_{1\dots N}) + E_{improper}(\mathbf{r}_{1\dots N}) \quad (4.34),$$

em que E_{pot} é a energia potencial do sistema em uma dada configuração.

Neste trabalho, diferentes campos de força foram utilizados para modelar as interações intra e intermoleculares dos sistemas estudados. Os n-alcenos foram modelados utilizando os campos de força TraPPE-UA (MARTIN e SIEPMANN, 1998), NERD (NATH *et al.*, 1998) e OPLS-UA flex (JORGENSEN *et al.*, 1984, JORGENSEN *et al.*, 1996, HUANG *et al.*, 2008), que consideram cada grupo CH_2 e CH_3 como um único sítio de interação, ou seja, considera cada um desses grupos como um único corpo, ou pseudo átomo. Enquanto o campo de força NERD considera em sua origem que as vibrações das ligações químicas oscilam em torno de um comprimento de equilíbrio, podendo ser modelada com potenciais harmônicos de vibração; o campo de força TraPPE-UA considera tais ligações como possuindo um comprimento fixo e não

oscilatório. No entanto, os próprios desenvolvedores do campo de forças TraPPE ressaltam que o TraPPE pode ser utilizado considerando vibração de ligações se a constante de força para esta vibração for tomada de um outro campo de força capaz de modelar a molécula. Um exemplo é o trabalho de MAKRODIMITRI *et al.* (2011), em que os autores utilizaram o modelo harmônico para modelar a vibração de ligações, empregando constantes de força consistentes com outros campos de força. MAKRODIMITRI *et al.* (2011) determinaram o coeficiente de difusão e densidade de misturas de hidrocarbonetos pesados e moléculas pequenas, obtendo resultados considerados satisfatórios. Neste trabalho, a energia de vibração de ligação do campo de força TraPPE-UA foi modelado utilizando a constante de vibração do campo de forças NERD.

O campo de forças OPLS-UA foi originalmente proposto com valores de ângulos e comprimentos de ligação fixos. No entanto, foram utilizados modelos harmônicos para descrição do padrão de vibrações destas interações. As constantes foram obtidas das interações correspondentes do modelo OPLS-AA (AA equivale a *All Atoms*) que modela a interação de cada sítio de interação separadamente (JORGENSEN *et al.*, 1996).

Para água, o campo de força SPC/Fw (WU *et al.*, 2006), que considera ângulos e ligações flexíveis foi empregado. Dentre os sistemas estudados neste trabalho, a água é a única molécula que possui interações eletrostáticas (explicitadas nos campos de forças) entre os sítios de interação.

Para argônio próximo ao ponto triplo, o sistema foi modelado como um fluido de Lennard-Jones, utilizando-se o potencial 12-6.

As contribuições individuais de cada termo da Equação 4.34, para os campos de força utilizados, podem ser descritas pelas Equações 4.35 a 4.38. Vale ressaltar que nem todos os sistemas estudados apresentam todos os tipos de interação previstos. Por exemplo: hidrocarbonetos estudados apresentam todas as contribuições expostas nas Equações de 4.35 a 4.38; a água não apresenta interações de torção de diedros, uma vez que um mínimo de 4 átomos é necessário para configurar este tipo de interação; o fluido de Lennard-Jones (argônio) apresenta apenas interações de átomos não ligados (*E_{non-bonded}*).

$$E_{stretch} = \sum_{bonds} \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (4.35),$$

$$E_{bend} = \sum_{\text{angles}} \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (4.36),$$

$$E_{torsion} = \sum_{\text{dihedrals}} \{c_0 + c_1 [1 + \cos \varphi] + c_2 [1 - \cos(2\varphi)] + c_3 [1 + \cos(3\varphi)]\} \quad (4.37),$$

$$E_{non-bonded} = \sum_{\text{pairs}} \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} & \text{para } r_{ij} < r_c \\ \text{correções de longa distância} & \text{para } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (4.38),$$

em que k_r e k_{θ} são, respectivamente, as constantes de força de vibração de ligação e de ângulo, modeladas como potenciais harmônicos; c_0 , c_1 , c_2 e c_3 são as constantes para o modelo de torção de diedros, φ é o ângulo formado pela projeção do respectivo diedro em um plano; r_{ij} é a distância entre os átomos i e j , r_{eq} é a distância de equilíbrio entre dois átomos ligados; θ e θ_{eq} são respectivamente os ângulos formados por 3 átomos consecutivos ligados e o ângulo de equilíbrio entre eles. ε_{ij} e σ_{ij} são respectivamente os parâmetros de energia e de tamanho no modelo de Lennard-Jones; q_i e q_j são as cargas dos átomos i e j ; r_c é o raio de corte.

Os valores para os parâmetros cruzados de energia e tamanho (ε_{ij} e σ_{ij}) foram obtidos pela regra de combinação de Lorentz-Berthelot, definida como:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (4.39)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (4.40)$$

Os raios de corte utilizados foram selecionados tomando como base os valores utilizados nas publicações originais dos campos de força utilizados, sendo iguais a 1,4 nm para os n-alcanos (MARTIN e SIEPMANN, 1998, NATH *et al.*, 1998, JORGENSEN *et al.*, 1984, JORGENSEN *et al.*, 1996, HUANG *et al.*, 2008), 0,9 nm para água (WU *et al.*, 2006) e 3σ para argônio. A soma de Ewald com precisão de 10^{-5} foi utilizada para integração das forças eletrostáticas a distâncias maiores que o raio de corte, enquanto correções de longa distância (*tail corrections*) foram utilizadas para

pressão e energia em todas as simulações (ALLEN e TILDESLEY, 1989, FRENKEL e SMITH, 2002).

Os parâmetros do campo de força SPC/Fw, utilizados para modelar as moléculas de água são mostrados na Tabela 4.1 em conjunto com os parâmetros de Lennard-Jones do Argônio. Os parâmetros para os campos de força NERD, TraPPE-UA e OPLS-UA flex são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Parâmetros dos campos de força: SPC/Fw e parâmetros de Lennard-Jones para Argônio.

Tipo de Interação	Grupo	Parâmetros	
Vibração de ligação	H – O	k_r/k_B (K / Å ²)	r_{eq} (Å)
		SPC/Fw	
		532992	1,012
Vibração de ângulo	H – O – H	k_θ/k_B (K/rad ²)	θ_{eq} (°)
		SPC/Fw	
		38194	113,24
Interações de van der Waals (Lennard-Jones)	Tipo de átomo	ε_{ii}/k_B (K)	σ_{ii} (Å)
	SPC/Fw		
	H	0,000	0,801
	O	78,007	3,165
Interações Eletrostáticas (Coulomb)	Tipo de átomo	q_i (e)	
	H	0,41	
	O	-0,82	
Interações de van der Waals (Lennard-Jones)	Tipo de átomo	ε_{ii} (kJ/mol)	σ_{ii} (Å)
	Lennard-Jones		
	Ar	1,000	3,405

Tabela 4.2- Parâmetros dos campos de força: NERD, TraPPE-UA e OPLS-UA flex.

Tipo de Interação	Grupo	Parâmetros			
		k_r/k_B (K / Å ²)		r_{eq} (Å)	
Vibração de ligação	C – C	TraPPE-UA e NERD			
		96500		1,540	
		OPLS-UA flex			
		312000		1.526	
Vibração de ângulo	C – C – C	k_θ/k_B (K/rad ²)		θ_{eq} (°)	
		62500		114,0	
		OPLS-UA flex			
		40260		109,5	
Torção de diedros	C – C – C – C	c_0/k_B	c_1/k_B	c_2/k_B	c_3/k_B
		(K)	(K)	(K)	(K)
		TraPPE-UA e NERD			
		0	355,03	-68,19	791,32
		OPLS-UA flex			
		0	355,00	-68,00	791,50
Interações de van der Waals (Lennard-Jones)	Tipo de átomo	ε_{ii}/k_B (K)		σ_{ii} (Å)	
		TraPPE-UA			
	CH ₂	46,0		3,950	
	CH ₃	98,0		3,750	
		NERD			
	CH ₂	45,8		3,930	
	CH ₃	104,0		3,910	
		OPLS-UA flex			
	CH ₂	46,0		3,950	
	CH ₃	98,0		3,750	

Outro ponto a ser observado, é o emprego de unidades reduzidas para a simulação de argônio. As Equações 4.41 a 4.45 relacionam grandezas como tempo, energia e comprimento com as respectivas grandezas em unidades reduzidas (ALLEN e TILDESLEY, 1989, FRENKEL e SMITH, 2002).

$$L^* = \frac{L}{\sigma} \quad (4.41),$$

$$\rho^* = \frac{N\sigma^3}{V} \quad (4.42),$$

$$E^* = \frac{E}{\varepsilon} \quad (4.43),$$

$$T^* = \frac{Tk_B}{\varepsilon} \quad (4.44),$$

$$t^* = t \left[\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{m\sigma^2} \right)} \right] \quad (4.45),$$

em que o sobrescrito “*” indica a variável em unidades reduzidas, T é a temperatura, t o tempo, E a energia, m a massa, L é um comprimento qualquer (e.g. distância entre partículas, lateral da caixa de simulação), N é o número de átomos do sistema, V é volume, σ e ε são as constantes do modelo de Lennard-Jones e ρ^* é densidade numérica.

4.2.3.2 – Determinação das massas específicas de substâncias puras

n-Alcanos puros: As densidades dos n-alcanos puros foram obtidas utilizando-se a mesma estratégia para todos os campos de força estudados (TraPPE-UA, NERD, OPLS-UA flex). Inicialmente, um dado número de moléculas dos componentes puros (i.e. 400 moléculas de n-octano; 800 moléculas de n-pentano, 800 moléculas de n-decano – note que a diferença entre o número de moléculas utilizado é devido a diferença cronológica entre as publicações que são resultado deste trabalho) foram empacotadas em uma caixa de simulação cúbica, com condições de contorno periódicas, de forma a obter uma massa específica entre 280 e 600 kg/m³. O software Packmol (MARTÍNEZ *et al.*, 2009) foi utilizado para empacotamento das moléculas. Em seguida, as equações do movimento de Newton foram integradas utilizando o algoritmo velocity-verlet com passo de tempo de 1 fs, nas condições descritas a seguir. Para evitar que o sistema ficasse aprisionado em uma configuração que representasse um mínimo local de energia total, o sistema foi aquecido da temperatura de 298 até 700 K em 25 ps (pico-segundos) utilizando um termostato de Nosé-Hoover com formulação de SHINODA *et al.* (2004) e intervalo de acoplamento de 100 fs. Após atingir a temperatura de 700 K, o sistema foi equilibrado por 2 ns (nano-segundos), a partir do qual foi resfriado até a temperatura de 300 K em 300 ps. Em seguida, um barostato de Nosé-Hoover foi acoplado ao sistema com pressão alvo de 1 atm, o que permitiu a variação do volume da caixa de simulação. O sistema foi equilibrado por 2 ns, tempo suficiente para que o volume da caixa de simulação flutuasse em torno de um volume de

equilíbrio, correspondente à condição de 300 K e 1 atm. Os 10 ns seguintes foram utilizados para determinação da massa específica.

Mistura pentano-decano: para a mistura equimolar de pentano-decano, o esquema utilizado foi exatamente o mesmo descrito para os n-alcenos, com exceção do número de moléculas utilizado, que foi igual a 1200 (i.e. 600 moléculas de cada espécie).

Água: para água, o esquema de tempos de simulação, termostato e barostato utilizados foram exatamente os mesmos descritos acima. Excepciona-se o fato de terem sido utilizadas 500 moléculas de água (284 moléculas a mais que no trabalho de WU *et al.*, 2006 para avaliação do campo de força SPC/Fw); temperaturas mínima e máxima de, respectivamente, 323 e 450 K; e massa específica inicial de 680 kg/m³.

Argônio próximo ao ponto triplo: pela simplicidade do argônio, o sistema foi simulado próximo ao seu ponto triplo, na temperatura de 83,7 K e massa específica de 1428,3 kg/m³. Dessa forma, não foi necessário determinar a massa específica dessa substância. Foram utilizados 3000 átomos de argônio.

4.2.3.3 – Obtenção das configurações iniciais

As configurações iniciais foram obtidas acondicionando-se um dado número de moléculas em caixas de simulação tetragonais, com condições de contorno periódicas, de modo que a massa específica, determinada de acordo com a seção 4.2.3.2, fosse atingida. Cada experimento computacional e suas particularidades (e.g. número de moléculas, esquemas para determinação dos gradientes de temperatura e concentração, temperatura média) são discutidos nas seções 4.2.4 e 4.2.5.

As caixas de simulação foram utilizadas com dimensões iguais a $L_z=3L_x=3L_y$ para os sistemas de hidrocarbonetos e argônio; e dimensões iguais a $L_z=2L_x=2L_y$ para o sistema de água. Para evitar que o sistema ficasse aprisionado em uma configuração de energia que representasse um mínimo local, o mesmo procedimento de aquecimento e resfriamento utilizado na obtenção das massas específicas foi empregado. Em seguida, foi realizada uma simulação por dinâmica molecular em equilíbrio (durante 2 ns) utilizando-se o termostato de Berendsen (BERENDSEN, 1984) para manter a temperatura desejada. A configuração final obtida foi utilizada em uma simulação utilizando o ensemble NVE (i.e. número de moléculas, volume e energia total constantes), sendo o sistema equilibrado por 5 ns. Em caráter de excepcionalidade,

Argônio foi simulado utilizando termostato de Berendsen na temperatura de 83,7 K e massa específica de 1428,3 kg/m³ por 10⁷ passos de tempo, sendo o sistema equilibrado em seguida no ensemble NVE por outros 10⁷ passos de tempo. O passo de tempo de integração utilizado foi igual a 12,6 fs.

As configurações obtidas ao final das etapas descritas acima foram utilizadas como configurações iniciais das simulações realizadas neste trabalho.

4.2.4 – Determinação da condutividade térmica

Para determinação da condutividade térmica, os seguintes campos de força foram utilizados para cada sistema: NERD e OPLS-UA flex para o n-octano, SPC/Fw para água, e o potencial 12-6 de Lennard-Jones para argônio. A caixa de simulação foi dividida ao longo do eixo z em 20 camadas de igual espessura. Em seguida, denominaram-se as camadas de número 1 e 11 respectivamente como as camadas fria e quente. Posteriormente, os algoritmos de Müller-Plathe (denominado daqui em diante como MP) ou Nieto-Draghi e Avalos (denominado daqui em diante como ND&A) foram empregados, com períodos uniformes de troca de energia, para transportar energia artificialmente da camada 1 (fria) para camada 11 (quente). O período de troca de energia (t_{exch}) está diretamente ligado ao fluxo de energia e obtenção de um perfil linear de temperatura na caixa de simulação, possibilitando o uso do formalismo da termodinâmica de não equilíbrio para determinação dos coeficientes de transporte. Portanto, t_{exch} está intrinsecamente ligado ao desempenho do algoritmo e, com o objetivo de avaliar os algoritmos, diferentes valores de t_{exch} foram utilizados. Para os métodos MP e ND&A, os períodos de troca de energia (t_{exch}) foram iguais a 500 e 1000 fs para n-octano; 200 e 500 fs para água; e 10 e 50 passos de tempo para o sistema de argônio. Os fluxos de energia obtidos com os algoritmos de MP e ND&A foram reproduzidos utilizando o algoritmo proposto neste trabalho, com valores de t_{exch} variando de 1 fs até o valor máximo de período de troca utilizado nos algoritmos de MP e ND&A.

O número de moléculas utilizadas para determinação da condutividade térmica foi de 400 para o n-octano, 812 para água e 3000 átomos para o argônio.

Diferentes passos de integração foram utilizados para o sistema de n-octano, sendo de 1 fs quando o campo de forças NERD é utilizado; e de 1 ou 2 fs, quando o campo de forças OPLS-UA flex é utilizado. Para água, o passo de tempo de integração

foi de 1 fs, enquanto para o argônio foi de $5,8 \cdot 10^{-3}$ em unidades reduzidas (equivalente a 12,6 fs em unidades reais).

O tempo total de simulação foi de 15 ns para os sistemas de n-octano e água, e $5 \cdot 10^6$ passos de tempo para o argônio (passo de tempo t^* igual a 0,005862 ou 12,6 fs; tempo total de simulação de 63 ns). Os primeiros 1 ns de simulação dos sistemas de n-octano e água, bem como os primeiros 10^5 passos de tempo do sistema de argônio foram excluídos para que apenas configurações no estado estacionário fossem utilizadas. A temperatura de cada camada de simulação foi amostrada a cada 100 fs para os sistemas de n-octano e água, e a cada 200 passos de tempo para o sistema de argônio.

Quando o sistema atinge o estado estacionário, o fluxo de energia J_z na direção do eixo z e a temperatura em cada camada da caixa de simulação podem ser determinadas de igual maneira para os três algoritmos aqui avaliados (MP, ND&A e o algoritmo proposto). Considerando que neste trabalho a caixa de simulação foi dividida ao longo do eixo z em 20 camadas de igual espessura e que excluiu-se o período transiente, as Equações 2.48, 2.49 (modificada) e 2.50 podem ser utilizadas para determinação da condutividade térmica λ .

$$T_{camada} = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^{Ncamada} m_i v_i^2 \right\rangle \quad (2.48),$$

$$J_z = \frac{1}{2tL_x L_y} \sum_{\text{número de trocas de energia}} \Delta E_i \quad (2.49),$$

$$\lambda = - \frac{J_z}{\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)} \quad (2.50),$$

em que ΔE_i é a energia média transferida a cada evento de troca em que o algoritmo é aplicado.

Note que, nas condições estudadas, só haverá fluxo de energia ao longo do eixo z , fazendo com que o problema seja unidimensional. Uma vez que o sistema siga o comportamento linear, previsto pela teoria da termodinâmica de não equilíbrio, o perfil de temperatura pode ser determinado por um simples ajuste linear das temperaturas de cada camada da caixa de simulação.

As camadas 1 e 11 da caixa de simulação (camadas em que ocorreram as trocas de energia) foram excluídas da determinação da condutividade térmica (λ), visando uma melhora da análise estatística. Os parâmetros ξ_{var} , ΔT_{var} e β foram determinados para todas as condições simuladas, permitindo a comparação entre os algoritmos de MP e ND&A com o algoritmo proposto neste trabalho.

4.2.5 – Determinação do coeficiente de Soret

O campo de forças TraPPE-UA foi utilizado para modelar uma mistura equimolar de n-pentano e n-decano a 298 K e 1 atm. Foi avaliada a variação artificial de energia na determinação do coeficiente de Soret quando o algoritmo de ND&A é empregado.

O esquema de divisão da caixa de simulação ao longo do eixo z , e as transferências de energia para desenvolvimento do fluxo térmico e perfil de temperatura na determinação do coeficiente de Soret, ocorreram de modo idêntico ao explicitado na seção anterior (4.2.4). Os sistemas equimolares de n-decano e n-pentano foram estudados utilizando diferentes números de moléculas, passos de tempo de integração e períodos de troca (t_{exch}).

As condições utilizadas para os sistemas equimolares (n-pentano – n-decano) consistiram de misturas contendo 600, 900 ou 1200 moléculas de cada espécie; períodos de troca de 300 e 400 fs; e passos de tempo de 1 e 2 fs. Para levar em conta a influência do termostato no coeficiente de Soret, o método também foi aplicado utilizando o termostato de Berendsen com constante de acoplamento de 50 ps utilizando um sistema equimolar com um total de 1200 moléculas e passo de tempo de integração igual a 2 fs. A constante de acoplamento foi selecionada visando minimizar a influência do termostato no sistema, seguindo resultados previamente encontrados na literatura (ZHANG e MÜLLER-PLATHE, 2005, POLYAKOV *et al.* 2008). Isso torna possível avaliar a possibilidade do termostato produzir alguma alteração no sistema, mesmo que as velocidades sejam apenas reescaladas e constantes de acoplamento elevadas sejam utilizadas. Os períodos de troca para os sistemas em que se utilizou o termostato foram os mesmos dos sistemas não termostatizados. O passo de tempo de integração de 2 fs foi selecionado seguindo estudos previamente publicados na literatura (SIMON *et al.*, 1998, PERRONACE *et al.*, 2002, ZHANG e MÜLLER-PLATHE, 2005, POLYAKOV *et al.*, 2008). O tempo total de simulação de cada um dos sistemas foi igual a 48 ns.

A cada período de tempo igual a t_{exch} , o átomo com a menor velocidade na camada quente (camada 11) e o átomo com maior velocidade na camada fria (camada 1) foram selecionados para aplicação do algoritmo de ND&A. Desta forma, energia cinética foi transferida da camada fria para camada quente. Dependendo do valor de t_{exch} utilizado, o sistema irá evoluir para o estado estacionário apresentando perfil de temperatura linear nas regiões intermediárias da caixa de simulação. Assim, o gradiente de temperatura induz um fluxo mássico pela termodifusão que é contrabalanceado por um fluxo mássico difusivo (tipo Fick ou Maxwell-Stefan) na direção oposta. Quando o sistema atinge o estado estacionário, o fluxo mássico líquido de cada componente é igual a zero e perfis de concentração e temperatura estarão estabelecidos no domínio do sistema. Caso ambos os perfis de concentração e temperatura obtidos sejam lineares, o formalismo da termodinâmica de não equilíbrio se verifica, e a Equação 2.56 pode ser utilizada de maneira direta para determinar o coeficiente de Soret.

$$S_T = \frac{D_T}{D_{12}} = -\frac{1}{x_1 x_2} \frac{\partial x_1}{\partial z} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^{-1} \quad (2.56)$$

No trabalho de FURTADO *et al.* (2015), foi mostrado que a fração molar local na caixa de simulação (i.e. fração molar de um dado componente em cada camada da caixa de simulação) é uma grandeza que apresenta elevado desvio padrão. Tendo esta observação como base, duas abordagens possíveis podem ser utilizadas na contabilização do gradiente de concentração na caixa de simulação.

A primeira abordagem determina a concentração local pela contagem dos centros de massa de cada molécula no interior da caixa de simulação. Esta abordagem utiliza apenas a posição do centro de massa para localizar uma determinada molécula e contabilizar sua contribuição para a concentração local. No entanto, uma molécula longa, como n-decano, pode estar distribuída ao longo de diversas camadas da caixa de simulação. Caso isso se verifique, a molécula será expressa em apenas um ponto de interação, porém ocupando espaço físico no interior de outras camadas da caixa de simulação. Tal fato impede que porções de moléculas ocupem uma dada região, gerando situações em que o valor correto de massa que ocupa uma dada camada não seja contabilizado. Devido à mobilidade do sistema, é esperado que ocorram grandes oscilações devido à movimentação dos centros de massa das moléculas e conseqüente

ocupação de outras regiões não contabilizadas para computo da concentração local. No entanto, mesmo com as elevadas flutuações, é esperado que o sistema evolua para um valor médio de gradiente de concentração, como mostrado em FURTADO *et al.* (2015).

Devido a isso, é proposta uma segunda abordagem para a contabilização do gradiente de concentração. Tal abordagem baseia-se na contribuição de cada átomo formador da molécula para a determinação da fração mássica no interior de uma dada camada de simulação. Para isso, contabiliza-se a contribuição da massa de todos os átomos de um dado tipo de molécula que estejam em uma determinada camada da caixa de simulação, e divide-se o resultado pela massa total de átomos encontrados naquela camada. O valor obtido corresponde à fração mássica da molécula selecionada. Seja uma molécula de um tipo i qualquer e j os diferentes tipos de átomos da molécula i que estão presentes na camada k da caixa de simulação. A Equação 4.46 pode ser utilizada para determinar a fração mássica de moléculas do tipo i na caixa de simulação.

$$w_i(k) = \frac{\sum_j m_{ijk}}{\sum_{i,j} m_{ijk}} \quad (4.46),$$

\sum_j todos os tipos de átomos j da molécula do tipo i na camada k
 $\sum_{i,j}$ todos os tipos de átomos j todos os tipos de moléculas i presentes na camada k

em que m_{ijk} é a massa do átomo do tipo j da molécula i , na camada k da caixa de simulação.

As amostragens da composição e temperatura de cada camada ocorreram em intervalos de 20 fs. Os valores dos perfis de temperatura e composição foram obtidos a partir do ajuste linear das concentrações e temperaturas médias de cada camada da caixa de simulação. Excluiu-se do computo as camadas em que ocorrem as trocas de momento e energia (1 e 11). A abordagem por contribuição atômica vem sendo testada e não representou grandes ganhos.

4.2.6 – Determinação das incertezas

O explicitado aqui pode ser encontrado em diferentes livros texto de dinâmica molecular e análise de dados (HAILE, 1992, ALLEN e TILDESLEY, 1989, FRENKEL e SMITH, 2002, BEVINGTON e ROBINSON, 2003).

As incertezas relativas às grandezas físicas determinadas por dinâmica molecular foram obtidas utilizando-se dados descorrelacionados da grandeza em questão. Os dados descorrelacionados foram identificados pela análise da função de correlação temporal, definida na Equação 4.47.

$$C(t) = \frac{\sum_l^Z (\chi(t_l) - \langle \chi \rangle)(\chi(t_l + t) - \langle \chi \rangle)}{\sum_l^Z (\chi(t_l) - \langle \chi \rangle)^2} \quad (4.47),$$

em que o índice l indica um tempo específico e Z é o número total de passos de integração utilizados na simulação. O valor da função $C(t)$ da Equação 4.47 é uma medida de como uma grandeza χ em um tempo t_l+t está correlacionada com a mesma grandeza χ em um tempo t_l . O denominador da Equação 4.47 é um fator de normalização, que força o valor de $C(t)$ ser igual a 1 quando $t = 0$. Posteriormente ao tempo $t = 0$, a média temporal de $\langle \chi \rangle$ é subtraída de cada $\chi(t)$ para “forçar” $C(t)$ tender a zero enquanto o sistema é integrado no tempo. Dessa forma, após certo número de passos de integração, é esperado que o valor de $C(t)$ aproxime-se de zero, indicando que o tempo decorrido desde o início da simulação até este ponto, é o tempo necessário para obtenção de dados descorrelacionados. O valor de $C(t)$ também informa o tempo de relaxação do sistema, tempo este necessário para perda da “memória” de um distúrbio que tenha causado variação em uma dada grandeza. Em outras palavras, significa dizer que, após decorrido um intervalo de tempo tal que $C(t)$ seja igual ou próximo de zero, a configuração atual não depende mais da perturbação aplicada, sendo este o intervalo de tempo que os dados de uma simulação devem ser amostrados para obtenção de dados descorrelacionados.

Uma vez que, em dinâmica molecular, configurações consecutivas do sistema são obtidas por integração temporal, tais configurações consecutivas estarão necessariamente correlacionadas. Assim, é necessário obter configurações descorrelacionadas para que a média dessas configurações represente o valor da propriedade no ensemble desejado. Isto permite a obtenção do desvio padrão da propriedade em relação à trajetória média do sistema, que corresponde à incerteza obtida analisando-se um número finito de configurações no dado ensemble.

Após determinação do tempo de correlação, é obtido um número n de seguimentos de tempo, indicando o número de configurações descorrelacionadas. Em seguida obtém-se a média da grandeza χ em cada um destes seguimentos, originando n valores de $\bar{\chi}$, que são considerados descorrelacionados. Obtém-se assim o valor de $\langle\chi\rangle$ pela média dos valores de $\bar{\chi}$, podendo-se aplicar a Equação 4.48 para determinação da incerteza.

$$v_{\langle\chi\rangle} = \frac{v_{\chi}}{\sqrt{n}} \quad (4.48),$$

em que v_x é o desvio padrão de x em relação a $\langle x \rangle$ e $v_{\langle\chi\rangle}$ é o desvio padrão de $\langle\chi\rangle$ em relação à trajetória média do sistema.

A Equação 4.49 foi utilizada para os casos em que foi necessário propagar o erro de uma dada variável $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ para uma variável f qualquer, dependente de χ (e.g. os erros nos gradientes de temperatura e composição na direção z , para a condutividade térmica ou coeficiente de Soret).

$$v_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial \langle\chi_1\rangle}\right)^2 v_{\langle\chi_1\rangle}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \langle\chi_2\rangle}\right)^2 v_{\langle\chi_2\rangle}^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial \langle\chi_n\rangle}\right)^2 v_{\langle\chi_n\rangle}^2} \quad (4.49)$$

4.3 – Resultados e Discussão

4.3.1 – Determinação das Massas Específicas

As massas específicas dos componentes puros e misturas foram determinadas no ensemble NPT, como descrito na Seção 4.2.3.2. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.3, comparados com dados experimentais.

Os valores de ρ obtidos via dinâmica molecular reproduziram os resultados experimentais observados por outros autores, apresentando desvios percentuais absolutos em relação ao dado experimental entre 0,16 e 2,35%. A única exceção foi a massa específica obtida utilizando-se o modelo OPLS-UA flex, cujo desvio em relação ao dado experimental foi de 5,44%. O modelo OPLS-UA flex não foi reparametrizado após a inclusão de forças relativas à vibração de ângulos e ligações químicas, podendo

ser esta a causa dos desvios observados. Dessa forma, o modelo OPLS-UA flex foi apenas utilizado para avaliar como a rigidez de uma dada ligação química (retratada pela constante de força do potencial harmônico) afeta a variação artificial de energia quando um algoritmo do tipo BD-NEMD é utilizado.

Tabela 4.3 - Massas específicas (ρ) obtidas via simulação por dinâmica molecular em equilíbrio em diferentes temperaturas (T) e comparadas com valores experimentais.

Sistemas	T (K)	Campos de força	ρ (kg/m ³)	
			Simulado	Experimental
n-C5	298	TraPPE-UA	622	621 ^a
n-C8	300	OPLS-UA flex	736	698 ^a
	300	NERD	688	
n-C10	298	TraPPE-UA	734	730 ^a
n-C5 + n-C10	298	TraPPE-UA	694	693 ^c
Água	323	SPC/Fw	1004	996 ^b

a – DREISBACH (1959); b – PERRY *et al.* (1997); c – massa específica considerando mistura ideal

Vale ressaltar que os valores de massa específica do n-pentano obtido pelos autores que propuseram o campo de forças TraPPE-UA (MARTIN e SIEPMANN, 1998) foi igual a 623 kg/m³, o que representa uma diferença irrisória quando comparado ao valor obtido neste trabalho. Para água, a massa específica a 298 K reportada pelos autores do artigo original do campo de forças SPC/Fw foi de 1012 kg/m³. Neste trabalho, um valor mais próximo ao experimental foi observado, o que pode ser devido ao uso de um maior número de moléculas na caixa de simulação ou ainda devido à possibilidade do campo de forças SPC/Fw representar água mais acuradamente em temperaturas maiores que 298 K.

4.3.2 – Avaliação do algoritmo proposto na determinação da condutividade térmica

As condições de simulação e sistemas estudados para determinação da condutividade térmica e avaliação do algoritmo proposto frente aos outros encontrados na literatura são descritas na seção 4.2.4. Para facilitar a análise dos resultados obtidos pelos diferentes algoritmos utilizados nesse trabalho, é introduzida uma notação capaz de identificar as condições utilizadas em cada algoritmo de BD-NEMD. Para os algoritmos de Müller-Plathe e Nieto-Draghi e Avalos, as letras MP e ND&A seguidas

pelo período de troca de energia correspondente foi utilizado. Por exemplo, ND&A500 corresponde ao algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos com um período de troca de energia t_{exch} de 500 fs. Neste trabalho, todos os períodos de troca serão expressos em femtosegundos (fs), excepcionando-se o argônio, em que os períodos representam o número de passos de integração. Para o algoritmo proposto, a notação utilizada é PA (*proposed algorithm*) seguida pelo t_{exch} de uma simulação de referência (e.g. empregando os algoritmos de Müller-Plathe ou Nieto-Draghi e Avalos) utilizada para definir um fluxo de energia, seguido ainda pelo período de troca utilizado no algoritmo proposto. Por exemplo, PA1000-2 equivale a utilizar um t_{exch} de 2 fs que produz o mesmo fluxo de energia de uma simulação de referência (utilizando os algoritmos de MP ou ND&A) que empregou um período de troca de energia de 1000 fs.

4.3.2.1 – Sistema de n-octano a 300 K e 1 atm

Os valores de condutividade térmica do n-octano obtidos nas simulações por dinâmica molecular em não equilíbrio, empregando os campos de força NERD e OPLS-UA flex, são mostrados nas Tabelas 4.4 a 4.6. Os parâmetros de avaliação dos algoritmos, que são a variação de energia total entre início e fim da simulação (ξ_{var}), variação de temperatura entre início e fim da simulação (ΔT_{var}) e o percentual de trocas de energia efetuadas com sucesso (β) também são mostrados nas Tabelas 4.4 a 4.6. Em todas as simulações utilizando n-octano observou-se um aumento artificial da energia total do sistema.

É possível observar na Tabela 4.4 que, para o campo de forças NERD, o algoritmo proposto representou uma redução de mais de 50% na variação da energia total (ξ_{var}), quando a condição PA500-2 é comparada com a condição ND&A500. Para menores fluxos de energia, a condição PA1000-2 reduziu a variação de energia em torno de 75% quando comparado à condição ND&A1000, apresentando ainda uma variação de temperatura praticamente nula. É importante ressaltar que para o campo de forças NERD, apenas o passo de integração de 2 fs foi utilizado. Assim, as condições PA500-2 e PA1000-2 representam trocas de energia em todos os passos de integração.

Tabela 4.4 – Variação percentual global de energia (ξ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividade térmica (λ) do n-octano utilizando o campo de forças NERD para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2\cdot v$).

Algoritmo	t_{exch} (fs)	J_z (W/m ²)	λ (W/m·K)	ξ_{var} (%)	ΔT_{var} (K)	β (%)
ND&A 500	500	$2,07\cdot 10^9$	$0,096 \pm 0,001$	3,59	$3,61 \pm 0,57$	-
PA500-2	2	$2,07\cdot 10^9$	$0,096 \pm 0,001$	1,70	$1,47 \pm 0,28$	100,00
PA500-40	40	$2,07\cdot 10^9$	$0,096 \pm 0,001$	4,53	$4,58 \pm 0,40$	100,00
PA500-250	250	$2,07\cdot 10^9$	$0,097 \pm 0,001$	4,57	$4,40 \pm 0,37$	100,00
PA500-500	500	$1,27\cdot 10^9$	$0,095 \pm 0,001$	1,59	$1,84 \pm 0,38$	61,56
ND&A 1000	1000	$1,14\cdot 10^9$	$0,093 \pm 0,001$	0,89	$0,88 \pm 0,43$	-
PA1000-2	2	$1,14\cdot 10^9$	$0,095 \pm 0,001$	0,23	$0,00 \pm 0,33$	100,00
PA1000-40	40	$1,14\cdot 10^9$	$0,095 \pm 0,001$	1,39	$1,34 \pm 0,30$	100,00
PA1000-500	500	$1,14\cdot 10^9$	$0,096 \pm 0,001$	1,30	$1,00 \pm 0,45$	100,00
PA1000-1000	1000	$0,62\cdot 10^9$	$0,096 \pm 0,002$	0,34	$0,50 \pm 0,48$	54,88
Referência	0,130 ^a					

a – YAWLS (2009).

É mostrado nas Tabelas 4.5 e 4.6 a utilização do campo de forças OPLS-UA flex utilizando passos de integração de 1 e 2 fs. Como pode ser observado nas Tabelas 4.5 e 4.6, o comportamento observado na utilização do campo de forças NERD não é verificado para o campo de forças OPLS-UA flex. A redução na variação total de energia quando o algoritmo proposto é utilizado na condição PA500-1 e PA1000-1 é de somente 8,9 e 11,3%, respectivamente. No entanto, quando se considera o erro em ΔT_{var} , os métodos podem ser tidos como equivalentes no que tange a diminuir a variação de temperatura durante a simulação.

Tabela 4.5 – Variação percentual global de energia (ξ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividade térmica (λ) do n-octano utilizando o campo de forças OPLS-UA flex com passo de tempo de 1 fs para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2\cdot\sigma$).

Algoritmo	t_{exch} (fs)	J_z (W/m ²)	λ (W/m·K)	ξ_{var} (%)	ΔT_{var} (K)	β (%)
ND&A500	500	$2,04\cdot 10^9$	$0,070 \pm 0,000$	9,43	$5,09 \pm 0,47$	-
PA500-1	1	$2,04\cdot 10^9$	$0,071 \pm 0,000$	8,59	$4,58 \pm 0,49$	100,00
PA500-40	40	$2,04\cdot 10^9$	$0,071 \pm 0,000$	11,22	$6,32 \pm 0,48$	100,00
PA500-250	250	$2,04\cdot 10^9$	$0,073 \pm 0,000$	10,40	$5,53 \pm 0,45$	100,00
PA500-500	500	$1,29\cdot 10^9$	$0,068 \pm 0,000$	4,95	$3,01 \pm 0,30$	63,36
ND&A1000	1000	$1,13\cdot 10^9$	$0,065 \pm 0,001$	3,88	$2,00 \pm 0,45$	-
PA1000-1	1	$1,13\cdot 10^9$	$0,062 \pm 0,001$	3,46	$1,73 \pm 0,38$	100,00
PA1000-40	40	$1,13\cdot 10^9$	$0,063 \pm 0,001$	5,07	$2,86 \pm 0,36$	100,00
PA1000-500	500	$1,13\cdot 10^9$	$0,064 \pm 0,001$	4,56	$2,34 \pm 0,27$	100,00
PA1000-1000	1000	$0,64\cdot 10^9$	$0,064 \pm 0,001$	1,66	$0,75 \pm 0,51$	56,81
Referência	$0,130^a$					

a – YAWS (2009).

Quando se avalia o campo de forças OPLS-UA flex com passo de integração de 2 fs, o aumento artificial de energia está entre os maiores observados para o n-octano (dados são mostrados na Tabela 4.6). A conclusão mais direta dessa observação é que o passo de tempo de integração de 2 fs pode não ser aplicável para sistemas com moléculas que apresentem ligações com elevadas constantes de força, como é o caso do n-octano modelado pelo campo de forças OPLS-UA flex. A constante de força de ligação do campo de forças OPLS-UA flex é 3,2 vezes maior que a do campo de forças NERD. Adicionalmente, é possível classificar as simulações em ordem crescente de variação artificial de energia total, segundo os campos de força e passos de tempo utilizados. Dessa forma, o campo de forças NERD apresentou a menor variação artificial de energia total, seguido pelo campo de forças OPLS-UA flex com passo de integração de 1 fs, seguido pelo OPLS-UA flex com passo de integração igual a 2 fs. Estas últimas observações sugerem que o problema de variação artificial de energia em simulações que empregam algoritmos do tipo BD-NEMD estão intimamente ligados a deformações de ligações química, ângulos e diedros de moléculas que participam do

evento de transferência não-física de energia. Isso se dá devido ao estiramento desses graus de liberdade internos, em que o passo seguinte de integração não respeita localmente as equações do movimento de Newton.

Tabela 4.6 -Variação percentual global de energia (ξ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividades térmicas (λ) do n-octano utilizando o campo de forças OPLS-UA flexcom passo de tempo de 2 fs para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2\cdot v$).

Algoritmo	t_{exch} (fs)	J_z (W/m ²)	λ (W/m·K)	ξ_{var} (%)	ΔT_{var} (K)	β (%)
ND&A500	500	$2,13\cdot 10^9$	$0,074 \pm 0,001$	38,79	$21,95 \pm 0,42$	-
PA500-2	2	$2,13\cdot 10^9$	$0,071 \pm 0,001$	41,36	$23,25 \pm 0,61$	100,00
PA500-40	40	$2,13\cdot 10^9$	$0,074 \pm 0,001$	46,69	$26,35 \pm 0,70$	100,00
PA500-250	250	$2,13\cdot 10^9$	$0,074 \pm 0,001$	43,21	$24,17 \pm 0,72$	100,00
PA500-500	500	$1,25\cdot 10^9$	$0,068 \pm 0,001$	19,78	$11,34 \pm 0,34$	58,70
ND&A1000	1000	$1,15\cdot 10^9$	$0,064 \pm 0,001$	16,14	$9,05 \pm 0,62$	-
PA1000-2	2	$1,15\cdot 10^9$	$0,064 \pm 0,001$	16,29	$9,30 \pm 0,57$	100,00
PA1000-40	40	$1,15\cdot 10^9$	$0,066 \pm 0,001$	20,04	$11,32 \pm 0,34$	100,00
PA1000-500	500	$1,15\cdot 10^9$	$0,067 \pm 0,001$	18,32	$10,29 \pm 0,50$	100,00
PA1000-1000	1000	$0,63\cdot 10^9$	$0,061 \pm 0,001$	6,85	$3,74 \pm 0,46$	55,03
Referência	$0,130^a$					

a – YAWS (2009).

Outro ponto a ser destacado é taxa de sucessos de troca de energia ($\beta \approx 50\%$) obtida pelo algoritmo proposto quando elevados valores de t_{exch} são utilizados (condições PA500-500 e PA1000-1000). Isso se dá pelas restrições impostas à metodologia. Tais restrições são baseadas na necessidade de haver intersecção de duas esferas no espaço de fases de momentos lineares dos átomos, cujos raios e coordenadas dependem da quantidade energia que se deseja transferir e da energia cinética de cada átomo que participa da troca não-física de energia. Quando uma quantidade elevada de energia deve ser transferida em único passo de tempo, pode não haver intersecção entre as esferas formadas pelas coordenadas de momento das partículas. Nesses casos, uma transferência de energia que preserve o momento linear e energia total do sistema não existe para os átomos selecionados, não ocorrendo a pretendida transferência. Como

resultado da falha em se transferir energia em todas as tentativas, os gradientes de temperatura para as condições PA500-500 e PA1000-1000 foram menores do que em todas as outras condições estudadas. Por conta disso, a redução na variação artificial de energia apresentada nestas condições não pode ser considerada um ganho real do algoritmo.

Para avaliar possíveis transições de fase, os gradientes de temperatura e massa específica ao longo do eixo z da caixa de simulação foram avaliados. ZHANG *et al.* (2005) avaliaram as temperaturas da camada quente e fria da caixa de simulação, bem como o gradiente de massa específica na caixa de simulação, observando valores que permaneceram entre os pontos de fusão e ebulição dos componentes ou misturas. Neste trabalho, as temperatura das camadas fria e quente (1 e 11) da caixa de simulação permaneceram, respectivamente, em torno de 40 K acima do ponto de fusão experimental e em torno de 40 K abaixo do ponto de ebulição experimental do n-octano, um indicativo que nenhum ponto de transição de fase deveria ser encontrado. O perfil de massa específica ao longo do eixo z da caixa de simulação é mostrado na Figura 4.2 para a condição PA500-2 utilizando o campo de forças NERD. Os perfis de temperatura do n-octano ao longo do eixo z , nas condições que produziram as menores variações artificiais de energia total ao longo da simulação são mostrados na Figura 4.3. Devido à simetria do sistema, as camadas da caixa de simulação de número 2 e 18, 3 e 17, 4 e 16, e assim sucessivamente, são estatisticamente equivalentes, sendo utilizadas para obterem-se médias de temperatura e massa específica. A utilização das médias de camadas equivalentes promove uma melhora estatística na determinação dos gradientes de temperatura e massa específica.

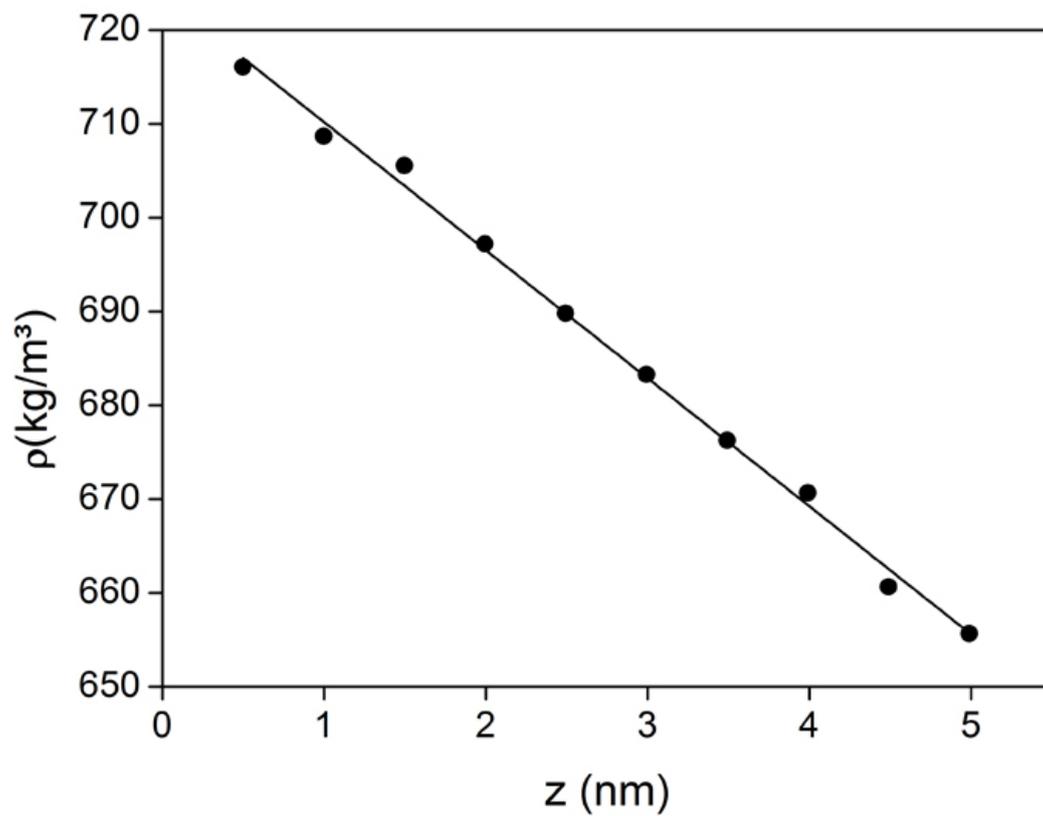


Figura 4.2 - Perfil de massa específica do n-octano no interior da caixa de simulação, modelado com o campo de força NERD para uma condição de troca de energia PA200-2.

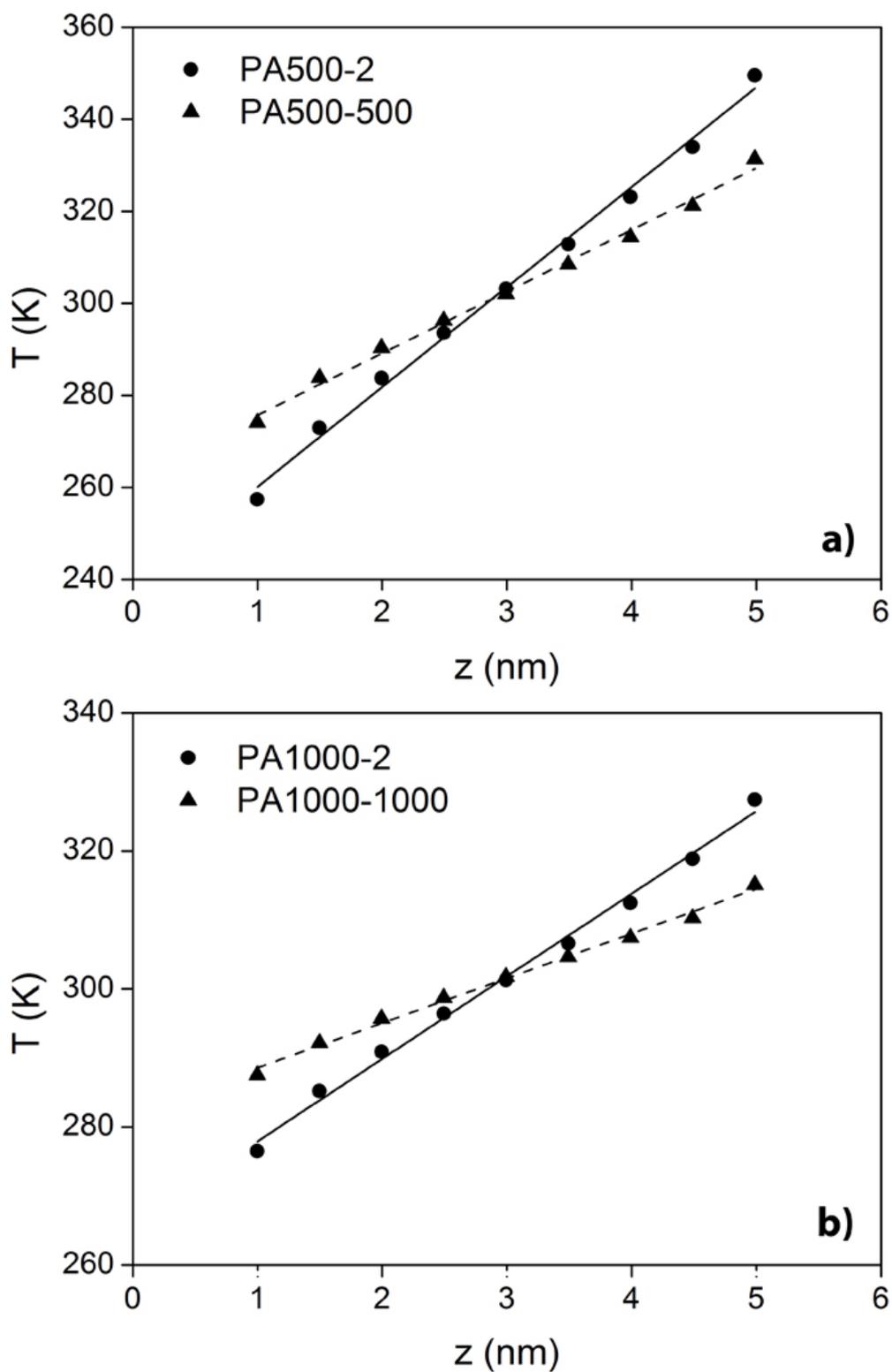


Figura 4.3- Perfis de temperatura para n-octano que produziram as menores variações artificiais de energia para o campos de força NERD. a) Fluxo de energia equivalente ao algoritmo ND&A com t_{exch} de 500 fs; b) Fluxo de energia equivalente ao algoritmo ND&A com t_{exch} de 1000 fs.

Os perfis de massa específica obtidos para o n-octano apresentaram comportamento linear para todas as simulações realizadas nesse trabalho. Além disso, os valores de massa específica em cada camada da caixa de simulação apresentaram valores equivalentes a de um líquido. Todos os perfis de temperatura apresentaram comportamento linear, com coeficiente de determinação R^2 maior que 0,994, um indicativo de que o sistema está no regime linear.

Os valores de condutividade térmica determinados com os algoritmos avaliados apresentaram um baixo desvio entre si. Isto prova que o algoritmo proposto pode ser utilizado para determinação da condutividade térmica de maneira tão segura quanto os algoritmos presentes na literatura, com a vantagem de produzir uma menor variação artificial de energia. Observou-se um desvio de 25% entre os valores obtidos por simulação molecular e experimentais quando utiliza-se o campo de forças NERD, enquanto desvios entre 43 e 53% foram observados para o campo de forças OPLS-UA flex. Os elevados desvios encontrados para o campo de força OPLS-UA flex podem ser explicados pela não reparametrização do campo de forças para contabilizar as vibrações de ângulo e ligação química. Dessa maneira, o campo de forças OPLS-UA flex, da maneira como foi utilizado neste trabalho, não é aplicável caso o objetivo seja obter valores de condutividade térmica que se aproximem do valor real, sendo no entanto válido para avaliação de como a rigidez de uma ligação química pode influenciar no aumento artificial de energia. Apesar de um desvio de 25% poder ser considerado elevado em alguns casos, é importante salientar que outros autores reportaram desvios da mesma magnitude para coeficientes de transporte determinados utilizando dinâmica molecular (ZHANG *et al.*, 2005, MUTORU *et al.*, 2013), sendo este um problema intrínseco do campo de forças utilizado. Os campos de forças utilizados neste trabalho foram originalmente concebidos para previsão de propriedades de equilíbrio líquido-vapor e/ou propriedades de líquidos como massa específica e entalpia de vaporização. Assim, não foram levadas em consideração propriedades de transporte em suas parametrizações. A literatura (MONDELLO e GREEST, 1997, MUTORU *et al.*, 2013) mostra que coeficientes de transporte como o coeficiente de autodifusão podem ser determinados com maior precisão quando o campo de forças AUA (*Anisotropic United Atoms*) de TOXVAERD (1997) é utilizado, sendo este uma possível escolha para futuros trabalhos.

Comparativamente aos algoritmos de BD-NEMD encontrados na literatura, os resultados obtidos para n-octano sugerem que o algoritmo proposto pode diminuir

drasticamente a variação artificial de energia quando sistemas de moléculas com baixa constante de força de ligação são estudados. A redução nessa variação artificial de energia é menos pronunciada para casos em que as moléculas apresentem interações de ligações químicas com elevadas constantes de força.

4.3.2.2 – Sistemas de água a 323 K e 1 atm

Sistemas de água com 812 moléculas foram estudados para avaliar o algoritmo proposto quando interações eletrostáticas estão presentes. Dois esquemas de transferência de energia entre átomos foram empregados. O primeiro realizando transferência de energia entre quaisquer átomos de água (oxigênio e/ou hidrogênio); e o segundo realizando transferências apenas entre átomos de oxigênio. Para avaliar o algoritmo proposto frente aos encontrados na literatura, o algoritmo de ND&A foi utilizado no primeiro estudo de caso, enquanto o algoritmo de Müller-Plathe (MP) foi utilizado no segundo caso.

Os valores de condutividade térmica (λ) e parâmetros de avaliação dos algoritmos (ξ_{var} , ΔT_{var} e β) para o sistema de água utilizando os dois esquemas de transferência de energia explicados acima são mostrados nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Pela análise dos resultados da Tabela 4.7 é possível observar que o algoritmo proposto teve um desempenho ruim na conservação de energia do sistema, sendo pior, inclusive, que o algoritmo de ND&A para todos os casos estudados. Isso se dá pela elevada diferença de massa entre os átomos de hidrogênio e oxigênio. Uma vez que o algoritmo proposto transfere quantidades fixas de energia (ΔE), átomos com menores massas tendem a acelerar ou desacelerar em demasia caso participem do evento de transferência de energia. Este ato de acelerar ou desacelerar em demasia acaba por impor ainda mais perturbações ao sistema. Estas perturbações são amplificadas quando elevados valores de t_{exch} são utilizados, aumentando a variação artificial de energia, de maneira similar ao observado para o n-octano. No entanto, para o caso da água e transferências de energia considerando quaisquer tipos de átomos, este efeito é observado mesmo para valores de t_{exch} mínimos, como por exemplo, de 1 fs. Apesar da variação de velocidade em cada evento de transferência de energia ser pequena, o número de passos de integração em que ocorrem tais transferências fazem com que distúrbios sejam adicionados constantemente ao sistema. Esses fatores mais do que compensam o efeito benéfico em se trocar pequenas quantidades de energia. Outro

ponto a ser avaliado é a forma como os átomos que participarão da transferência de energia são escolhidos. Neste estudo, os átomos com maior velocidade na camada fria (camada 1) e os de menor velocidade na camada quente (camada 11) são escolhidos. Desta maneira, é possível que os mesmo átomos sejam escolhidos sucessivamente ao longo da simulação, aumentando ainda mais as perturbações impostas no sistema. Deve ainda ser ressaltado a elevada rigidez da ligação hidrogênio-oxigênio, retratada pela elevada constante de força do campo de forças SPC/Fw. Tal fato, assim como no sistema de n-octano utilizando o campo de forças OPLS-UA flex, pode estar contribuindo para o aumento artificial de energia.

Tabela 4.7 - Variação percentual global de energia (ξ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividade térmica (λ) da água utilizando o campo de forças SPC/Fw, realizando trocas de energia entre quaisquer átomos para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2 \cdot v$).

Algoritmo	t_{exch} (fs)	J_z (W/m ²)	λ (W/m·K)	ξ_{var} (%)	ΔT_{var} (K)	β (%)
ND&A200	200	$8,77 \cdot 10^9$	$0,708 \pm 0,012$	-6,68	$18,03 \pm 0,31$	-
PA200-1	1	$8,77 \cdot 10^9$	$0,774 \pm 0,014$	-7,71	$20,50 \pm 0,35$	100,00
PA200-20	20	$8,77 \cdot 10^9$	$0,766 \pm 0,020$	-12,64	$34,14 \pm 0,43$	100,00
PA200-100	100	$5,07 \cdot 10^9$	$0,692 \pm 0,016$	-5,29	$14,39 \pm 0,31$	57,85
PA200-200	200	$4,78 \cdot 10^9$	$0,710 \pm 0,017$	-4,30	$11,34 \pm 0,30$	54,45
ND&A500	500	$3,53 \cdot 10^9$	$0,707 \pm 0,020$	-2,45	$6,05 \pm 0,31$	-
PA500-1	1	$3,53 \cdot 10^9$	$0,792 \pm 0,025$	-2,85	$7,90 \pm 0,27$	100,00
PA500-20	20	$3,53 \cdot 10^9$	$0,797 \pm 0,033$	-5,96	$16,19 \pm 0,28$	100,00
PA500-250	250	$2,06 \cdot 10^9$	$0,730 \pm 0,036$	-2,53	$6,43 \pm 0,27$	58,35
PA500-500	500	$1,93 \cdot 10^9$	$0,712 \pm 0,036$	-1,62	$4,43 \pm 0,33$	54,56
Referência	$0,618^a$					

a – DAVID (2010)

Tabela 4.8 - Variação percentual global de energia (ζ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividade térmica (λ) da água utilizando o campo de forças SPC/Fw, realizando trocas de energia entre átomos de oxigênio para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2\cdot v$).

Algoritmo	t_{exch} (fs)	J_z (W/m ²)	λ (W/m·K)	ζ_{var} (%)	ΔT_{var} (K)	β (%)
MP200	200	$10,76 \cdot 10^{10}$	$1,003 \pm 0,012$	-0,65	$1,95 \pm 0,23$	-
PA200-1	1	$10,76 \cdot 10^{10}$	$1,110 \pm 0,051$	21,38	$-57,40 \pm 0,63$	100,00
PA200-20	20	$10,76 \cdot 10^{10}$	$1,014 \pm 0,012$	0,50	$-1,44 \pm 0,23$	100,00
PA200-100	100	$10,35 \cdot 10^{10}$	$1,029 \pm 0,013$	-0,72	$2,15 \pm 0,21$	96,13
PA200-200	200	$0,50 \cdot 10^{10}$	$0,998 \pm 0,026$	-0,37	$1,24 \pm 0,23$	46,73
MP500	500	$0,44 \cdot 10^{10}$	$0,986 \pm 0,028$	-0,45	$1,42 \pm 0,31$	-
PA500-1	1	$0,44 \cdot 10^{10}$	$1,043 \pm 0,040$	5,18	$-13,67 \pm 0,28$	100,00
PA500-20	20	$0,44 \cdot 10^{10}$	$1,028 \pm 0,030$	-0,08	$-0,17 \pm 0,24$	100,00
PA500-250	250	$0,44 \cdot 10^{10}$	$0,983 \pm 0,028$	-0,38	$0,64 \pm 0,27$	99,87
PA500-500	500	$0,21 \cdot 10^{10}$	$1,119 \pm 0,078$	-0,14	$0,29 \pm 0,31$	46,16
Referência	0,618 ^a					

a – DAVID (2010)

As considerações realizadas acima são corroboradas pelos resultados apresentados na Tabela 4.8, relativa às transferências de energia ocorrendo apenas entre átomos de oxigênio. A menor variação de energia (ζ_{var}), para transferências de energia envolvendo apenas átomos de oxigênio, ocorreu quando um t_{exch} de 20 fs é utilizado para o algoritmo proposto. A condição PA500-20 representou uma redução de 80% na variação artificial de energia quando comparado ao método de Müller-Plathe (MP500). De acordo com RAABE e RADUS (2012) o período de vibração da ligação oxigênio-hidrogênio na água é de cerca de 13 fs. Assim, 20 fs é tempo suficiente para que a energia transferida entre os átomos de oxigênio das camadas fria e quente seja dissipada nos átomos adjacentes. Dessa forma, o período de vibração completo é respeitado, reduzindo perturbações contínuas adicionadas ao sistema. Outro ponto a ser destacado é que, trocar energia a cada passo de tempo pode maximizar flutuações devido a correções de longa distância, principalmente em sistemas com interações eletrostáticas. Isso pode ser visto em ambos os esquemas de átomos participantes utilizados. Apesar das particularidades envolvendo os sistemas com correlações eletrostáticas, o algoritmo

proposto foi capaz de diminuir em até 80% a variação artificial de energia, praticamente zerando-a para a condição PA500-20. Esta afirmação é corroborada pela análise do parâmetro ΔT_{var} , que apresenta valores que podem ser estatisticamente iguais a zero.

Os perfis de massa específica e temperatura para os sistemas de água que apresentaram menor variação artificial de energia são mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5.

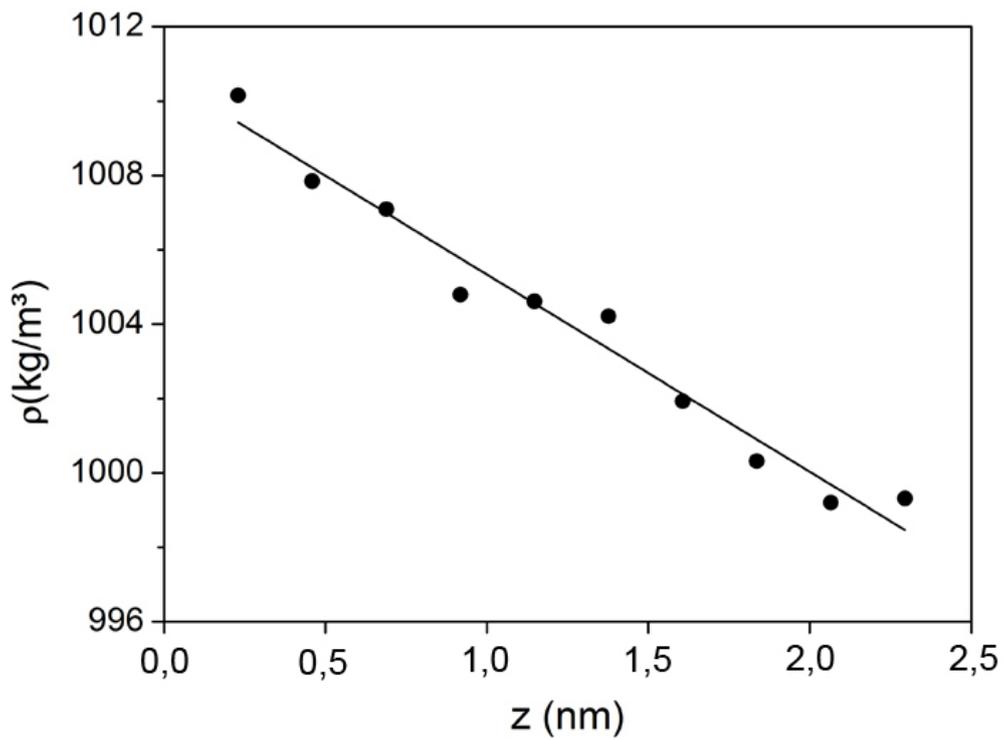


Figura 4.4 - Perfil de massa específica da água no interior da caixa de simulação, modelado com o campo de força SPC/Fw para uma condição de troca de energia MP200.

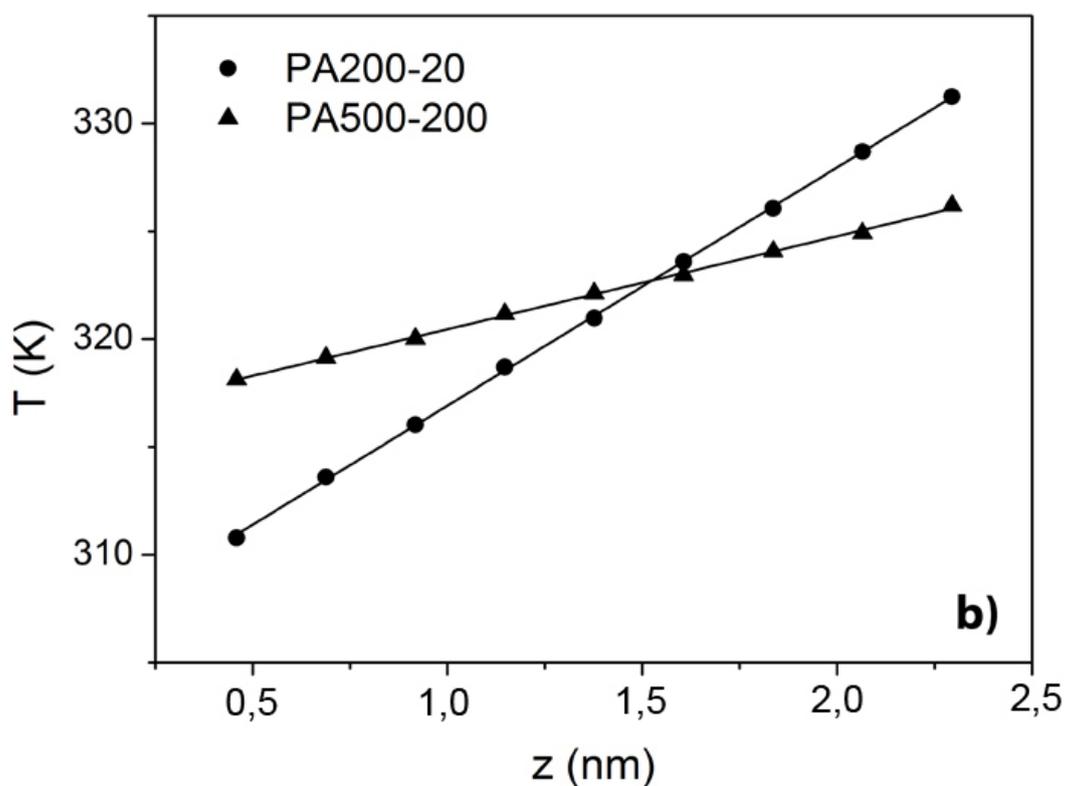
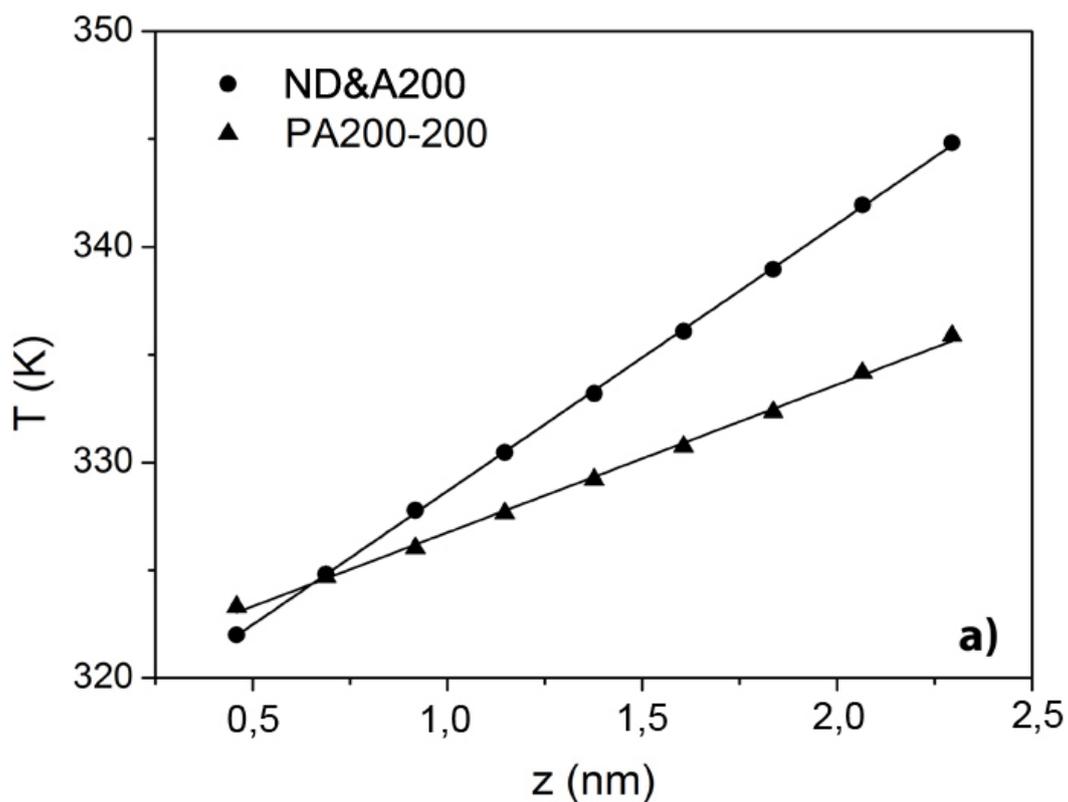


Figura 4.5 - Perfis de temperatura para água que produziram as menores variações artificiais de energia para o campos de força SPC/Fw. a) Trocas de energia considerando quaisquer átomos; b) Trocas de energia considerando apenas átomos de oxigênio.

O comportamento de líquido foi confirmado pelo perfil de massa específica do sistema na condição MP200, que apresentou valores próximos ao de líquido. Os perfis de temperatura obtidos em todas as simulações utilizando água foram lineares, com coeficiente de determinação superior a $R^2 = 0,998$, o que indicia que o sistema está operando no regime linear. As temperaturas máxima e mínima obtidas nas camadas da caixa de simulação foram quase todas acima do ponto de fusão e abaixo do ponto de ebulição experimental da água. A única exceção a esse caso foi na condição PA200-1, cujas temperaturas na camada fria e na camada quente aproximaram-se respectivamente das temperaturas de fusão e ebulição da água líquida.

Os valores de condutividade térmica determinados utilizando todos os algoritmos do tipo BD-NEMD empregados, apresentaram pouca discrepância quando comparados entre si. Isso mostra que, o algoritmo proposto é tão eficiente quanto os métodos encontrados na literatura, com a vantagem de produzir uma menor variação de energia em alguns casos.

4.3.2.3 – Sistema de argônio próximo ao ponto triplo

Um sistema contendo 3000 átomos de argônio, próximo ao ponto triplo ($\rho = 1428,3 \text{ kg/m}^3$ e $83,7 \text{ atm}$) foi estudado para avaliar o algoritmo proposto quando graus de liberdade internos (potenciais de ligação química, ângulos e diedros) não estão presentes. A condutividade térmica, bem como os parâmetros de avaliação do algoritmo proposto (ζ_{var} , ΔT_{var} e β), são mostrados na Tabela 4.9.

É possível observar, pelos resultados da Tabela 4.9, que a utilização do algoritmo proposto reduz em até 23% (na condição PA10-5) a variação artificial de energia em relação ao algoritmo de Müller-Plathe. No entanto, o comportamento de ζ_{var} determinado com diferentes períodos de troca (de 1 a 10 passos de tempo) foi diferente quando comparado aos sistemas de n-octano e água. Enquanto os sistemas de n-octano e água apresentaram um ponto de mínimo em ζ_{var} , o sistema de argônio mostrou uma redução gradual de ζ_{var} com o aumento de t_{exch} . Este comportamento, oposto aos outros sistemas, reforça a idéia de que a variação artificial de energia, promovida quando algoritmos do tipo BD-NEMD são utilizados, advém majoritariamente do estiramento de graus de liberdade internos e não de sobreposição de átomos. Esta afirmação é corroborada pelas condições utilizadas na simulação de argônio: elevada massa específica ($1428,3 \text{ kg/m}^3$), passo de tempo de integração (12,6 fs) e tempo total de

simulação para o sistema de Argônio (63 ns). A elevada massa específica aliada ao elevado valor de passo de integração proporcionariam uma alta probabilidade de sobreposição de átomos após um evento de troca de energia ocorrer. Uma simulação longa, como 63 ns, seria suficiente para perceber um elevado aumento de energia, o que não foi o caso. Nas simulações utilizando argônio, a maior variação percentual de energia foi de 5,83%, corroborando que para métodos tipo PeX, a variação artificial de energia está ligada ao estiramento de graus de liberdade internos.

Os valores de condutividade térmica determinados para argônio corroboraram os valores experimentais encontrados na literatura, apresentando um desvio máximo de 4%.

Tabela 4.9 Variação percentual global de energia (ξ_{var}), fluxo de energia (J_z), período de troca (t_{exch}), variação total de temperatura (ΔT_{var}), percentual de trocas de energia bem sucedidas (β) e condutividades térmicas (λ) do argônio modelado como fluido de Lennard-Jones, para os diferentes algoritmos de dinâmica molecular em não equilíbrio (Dados $\pm 2\cdot\upsilon$).

Algoritmo	t_{exch} (time steps)	J_z (W/m ²)	λ (W/m·K)	ξ_{var} (%)	ΔT_{var} (K)	β (%)
MP10	10	$1,67\cdot 10^9$	$0,127 \pm 0,000$	5,83	$-2,58 \pm 1,38$	-
PA10-1	1	$1,67\cdot 10^9$	$0,127 \pm 0,000$	5,48	$-1,69 \pm 1,16$	100,00
PA10-2	2	$1,67\cdot 10^9$	$0,131 \pm 0,000$	5,03	$-1,84 \pm 1,16$	100,00
PA10-5	5	$1,67\cdot 10^9$	$0,130 \pm 0,000$	4,49	$-1,18 \pm 1,00$	100,00
PA10-10	10	$1,01\cdot 10^9$	$0,133 \pm 0,000$	1,66	$-3,90 \pm 0,30$	60,50
MP50	50	$0,43\cdot 10^9$	$0,133 \pm 0,001$	0,28	$-0,61 \pm 0,12$	-
PA50-1	1	$0,43\cdot 10^9$	$0,131 \pm 0,001$	0,22	$-0,50 \pm 0,10$	100,00
PA50-2	2	$0,43\cdot 10^9$	$0,134 \pm 0,001$	0,22	$-0,50 \pm 0,13$	100,00
PA50-25	25	$0,43\cdot 10^9$	$0,133 \pm 0,001$	0,25	$-0,52 \pm 0,25$	100,00
PA50-50	50	$0,23\cdot 10^9$	$0,133 \pm 0,001$	0,05	$-0,08 \pm 0,11$	52,71
Referência	$0,132^a$ ($T^* = 0,70$, $\rho^* = 0,84$)					

a – DAVID (2010)

4.3.2.4 – Conclusões Parciais

O algoritmo do tipo BD-NEMD proposto neste trabalho, com a finalidade de gerar gradientes de temperatura no interior de uma caixa de simulação por dinâmica molecular, mostra-se promissor na determinação da condutividade térmica de

substâncias puras. O algoritmo promove um fluxo de energia artificial e estável, capaz de gerar um gradiente de temperatura constante, enquanto mantém momento linear total e energia total conservadas através das restrições impostas pelo método. Uma das principais vantagens observadas na utilização do algoritmo proposto foi a redução em até 80% da variação artificial de energia, quando o método é comparado com algoritmos encontrados na literatura (como os algoritmos de Müller-Plathe; e Nieto-Draghi e Ávalos).

Para os sistemas estudados na Seção 4.3.2, o algoritmo proposto foi avaliado nos casos em que a maior variação possível de energia seria observada. Uma vez que as transferências de energia ocorrem entre os átomos com a maior diferença de velocidade em magnitude, as maiores perturbações ao sistema são esperadas. Adicionalmente, nenhum critério quanto à direção dos átomos que participam da troca de energia foi selecionado, o que poderia melhorar ainda mais as questões de conservação de energia. Outro ponto a ser destacado é que as trocas de energia foram realizadas entre átomos ao invés de serem realizadas entre moléculas. Como sugerido pelos resultados obtidos nesse estudo, o estiramento de ligações e ângulos dos átomos das moléculas são os principais responsáveis pela variação artificial de energia. Assim, um esquema que seja capaz de transferir energia e dispersá-la em grupos de moléculas, ou em moléculas isoladas, reduziria o aumento artificial de energia, uma vez que graus de liberdade internos não seriam alterados. Uma opção seria transferir energia cinética dos centros de massa das moléculas, utilizando a formulação de BEDROV e SMITH (2000); uma formulação geral que pode ser utilizada em conjunto com o algoritmo proposto neste trabalho. De qualquer forma, uma redução de até 80% no aumento artificial de energia foi observada. Tal fato mostra a aplicabilidade do algoritmo proposto, o que reduz a necessidade do acoplamento de um termostato ao sistema.

As condutividades térmicas do n-octano, água e argônio estão de acordo com os valores experimentais encontrados na literatura e os valores obtidos por simulação para todos os algoritmos utilizados.

4.3.3 – Parâmetros que influenciam a determinação de S_T para o algoritmo PeX de Nieto-Draghi e Avalos

Os coeficientes de Soret para a mistura n-decano e n-pentano foram determinados para cada condição expressa na seção 4.2.5 utilizando-se a Equação 2.56.

Os primeiros 3 ns de simulação não foram contabilizados para o cálculo de propriedades de transporte, com o objetivo de diminuir a influência de perturbações decorrentes da porção transiente no início da simulação. Para cada simulação, dois valores distintos de gradiente de temperatura e composição foram obtidos das regiões intermediárias da caixa de simulação (9 camadas em cada região). Cada um destes valores, obtidos separadamente, foram utilizados para avaliar a metodologia de obtenção dos coeficientes de Soret. Na Tabela 4.10 são mostradas todas as condições das simulações para obtenção do coeficiente de Soret utilizando o campo de forças TraPPE-UA. São mostrados ainda os valores dos coeficientes de Soret obtidos em cada uma das regiões da caixa de simulação. Em que os sobrescritos “*upper*” e “*lower*” definem a região superior e inferior da caixa de simulação. Os erros no coeficiente de Soret foram determinados como sendo igual a duas vezes o desvio padrão calculado utilizando a Equação 4.48.

Tabela 4.10 - Condições utilizadas em cada simulação de misturas equimolares de n-decano(1) – n-pentano(2) a 298,15 K utilizando o algoritmo de ND&A; coeficientes de Soret determinados para as regiões superiores (S_T^{upper}) e inferiores (S_T^{lower}) da caixa de simulação ($S_T \pm 2\sigma$); e diferenças absolutas entre os coeficientes de Soret nas duas camadas ($|\Delta S_T| = |S_T^{upper} - S_T^{lower}|$).

Termostato	Número de moléculas	Passo de tempo (fs)	t_{exch} (fs)	S_T^{upper} ($10^{-3} \cdot K^{-1}$)	S_T^{lower} ($10^{-3} \cdot K^{-1}$)	$ \Delta S_T $ ($10^{-3} \cdot K^{-1}$)	
Ausente	1200	1	300	$2,655 \pm 0,364$	$2,775 \pm 0,379$	0,120	
			400	$2,317 \pm 0,561$	$2,576 \pm 0,508$	0,259	
		2	300	$1,921 \pm 0,360$	$2,336 \pm 0,364$	0,415	
			400	$2,291 \pm 0,406$	$1,801 \pm 0,413$	0,490	
	1800	1	300	$2,631 \pm 0,324$	$2,820 \pm 0,362$	0,189	
			400	$2,662 \pm 0,363$	$2,077 \pm 0,454$	0,585	
		2400	1	300	$2,677 \pm 0,383$	$2,335 \pm 0,309$	0,342
				400	$3,365 \pm 0,456$	$3,034 \pm 0,389$	0,331
Berendsen	1200	2	300	$2,454 \pm 0,341$	$2,620 \pm 0,373$	0,166	
			400	$2,100 \pm 0,417$	$2,283 \pm 0,391$	0,183	

As diferenças entre os valores dos coeficientes de Soret determinados para as regiões superior e inferior da caixa de simulação foram maiores para os sistemas com mais de 1200 moléculas. Notou-se ainda que a utilização de um passo de tempo de 2 fs também promoveu um elevado desvio entre os valores de S_T determinados para as

regiões inferior e superior da caixa de simulação. Quando o número de moléculas na caixa de simulação é aumentado, mantendo-se período de troca e massa específica constante, o fluxo que atravessa a direção z é diminuído. A diminuição do fluxo térmico provoca uma diminuição do gradiente de temperatura, que é força motriz para termodifusão, o que diminui a relação sinal-ruído e provoca maiores flutuações nos gradientes medidos. Levando-se em consideração as incertezas encontradas para o coeficiente de Soret, é possível afirmar que 1200 moléculas são suficientes para o estudo do sistema equimolar de *n*-pentano e *n*-decano. Será mostrado a seguir que o elevado erro relativo está associado às flutuações no gradiente de composição, gerando imprecisão no dado obtido. De acordo com a Equação 4.48, uma forma de diminuir o erro relativo à metade seria aumentando o tempo de simulação em 4 vezes.

De acordo com ZHANG e MÜLLER-PLATHE (2005), perturbações freqüentes no sistema (i.e. trocas de momento e energia mais freqüentes) reduzem as flutuações observadas no cálculo de propriedades de transporte utilizando métodos do tipo BD-NEMD. Isso se dá devido à formação de um fluxo de energia mais homogêneo durante a simulação. No entanto, caso valores elevados de frequência de troca de energia sejam utilizados, o fluxo de energia produzido aumenta, o que causa gradientes de temperatura elevados o suficiente para que ocorra mudança de fase em dadas porções do sistema (i.e. camadas da caixa de simulação).

O gradiente de temperatura, caso seja elevado, pode fazer com que o fluido comporte-se como um líquido sub-resfriado na camada mais fria do sistema, o que resultaria em baixa mobilidade das moléculas. Outro ponto a ser observado é a possibilidade da formação de perfis de temperatura não lineares. Por conseguinte, ainda há a possibilidade de variação da energia total, adicionada de maneira artificial pelo algoritmo de BD-NEMD. Esta variação faz com que a temperatura média da caixa de simulação seja gradualmente modificada, podendo fazer com que o sistema não atinja o estado estacionário, caso este possua forte dependência com a temperatura.

O efeito de dois períodos de transferência de momento/energia foram avaliados, sendo eles o de 300 e 400 fs. De acordo com os dados mostrados na Tabela 4.10, os maiores desvios entre os valores obtidos de coeficiente de Soret, determinados em diferentes regiões da caixa de simulação, se dão em geral nos sistemas com períodos de troca de 400 fs. Tal fato pode estar relacionado com o observado por ZHANG e MÜLLER-PLATE (2005), em que menores gradientes de temperatura no sistema geram maiores ruídos na propriedade medida, e portanto maiores desvios entre os coeficientes

de Soret determinados em cada região da caixa de simulação. No caso das simulações apresentadas nesse documento, isso pode ser explicado pelos baixos valores de gradientes de composição obtidos e pelas elevadas flutuações locais da composição, fato também observado por ZHANG e MÜLLER-PLATHE (2005).

No entanto, os perfis de temperatura e composição obtidos apresentaram bom comportamento linear, com coeficientes de determinação (R^2) melhores que 0,96 para o perfil de composição dos sistemas com passo de tempo igual a 1 fs; e entre 0,93 e 0,97 para os sistemas utilizando passo de integração igual a 2 fs. Para todos os sistemas o valor de R^2 para o perfil de temperatura foi maior que 0,99.

Na Figura 4.6 são mostrados os perfis de composição e temperatura para o sistema contendo um total de 1200 moléculas, com passo de tempo de 1 fs e período de troca de 300 fs.

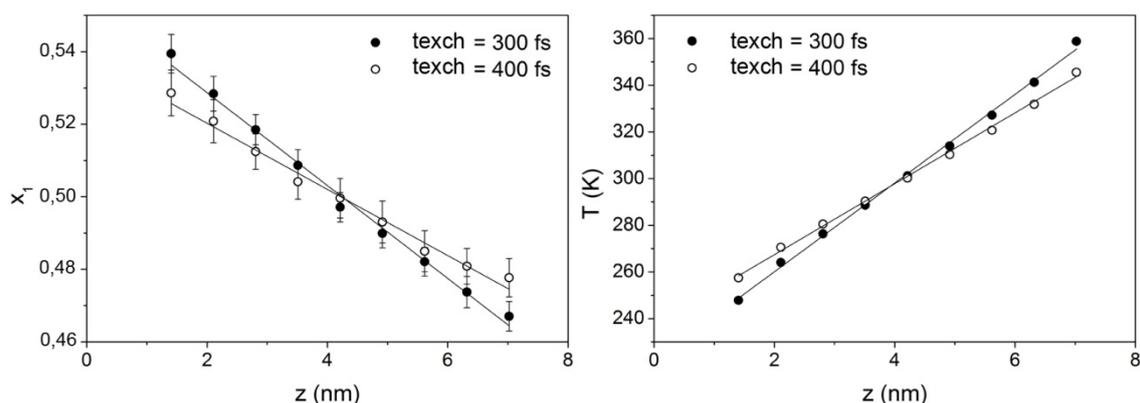


Figura 4.6 Perfis de composição e temperatura ao longo da caixa de simulação para o sistema equimolar de n-decano(1) + n-pentano(2). Total de 1200 moléculas com passo de tempo de integração igual a 1 fs (barras de erro indicam dado $\pm 2\sigma$).

Na Figura 4.6, as composições e temperaturas locais foram determinadas utilizando as camadas estatisticamente equivalentes das regiões superior e inferior da caixa de simulação. As barras de erro foram determinadas através de funções médias de autocorrelação para a composição e temperatura em cada camada da caixa de simulação. O tempo de correlação para temperatura foi igual a 200 ps e para composição foi próximo a 2000 ps. Os dados utilizados para calcular os erros foram médias de blocos de dados com tamanho de 2 ns tanto para temperatura quanto para composição. Uma vez que esses dados não estão correlacionados, o erro foi calculado utilizando-se a Equação 4.48. As barras de erro para temperatura não foram reportadas,

uma vez que o desvio na temperatura é baixo o suficiente para que elas não possam ser visualizadas.

De acordo com os dados obtidos nas simulações, existe uma elevada diferença entre as temperaturas das camadas imediatamente antes e depois da camada fria e da camada quente, que é causada pela elevada força motriz imposta. Esta diferença pode ser percebida analisando-se a Figura 4.6b, em que são mostrados os gradientes de temperatura obtidos em cada simulação. As diferenças de temperatura entre camada quente e fria estão no entorno de 140 e 110 K para períodos de 300 e 400 fs respectivamente.

Para análise das temperaturas atingidas nas camadas quente e fria do sistema foram utilizados os dados experimentais de ponto de fusão e ebulição dos componentes puros. Foi utilizada ainda a temperatura do ponto de bolha e de orvalho da camada da caixa de simulação com composição mais abundante em n-pentano. De acordo com dados experimentais, o ponto de ebulição do n-pentano e do n-decano são respectivamente iguais a 309,2 e 447,2 K (DREISBACH, 1959). Ainda, o ponto de bolha e de orvalho da camada que apresenta maior composição de n-pentano foi igual a, respectivamente, 328,6 e 420,4 K.

As temperaturas no estado estacionário atingiram valores de 235 K na camada fria e 370 K na camada quente para os sistemas com períodos de troca de 300 fs. Nas simulações com t_{exch} igual a 400 fs, a camada fria atingiu temperaturas de 243 K enquanto a camada quente atingiu temperaturas de 360 K. Dessa forma, é possível observar que a temperatura na camada quente do sistema atingiu temperaturas entre o ponto de bolha e o ponto de orvalho do sistema, o que indica que o sistema está em uma zona de equilíbrio líquido vapor. ZHANG e MÜLLER-PLATHE (2005) observaram um comportamento similar para misturas de benzeno e ciclohexano na temperatura média de 324 K e fração molar igual a 0,25 de benzeno, em que a temperatura na camada quente atingiu 360 K, sendo maior que o ponto de ebulição de ambas as substâncias (353,1 K para o benzeno e 353,7 K para o ciclohexano), indicando uma possível transição de fase. Para confirmar o estado líquido, ZHANG e MÜLLER-PLATHE (2005) avaliaram o perfil de massa específica no interior da caixa de simulação bem como determinaram o coeficiente de difusão mútua da mistura. Para os casos estudados neste trabalho, o sistema com 1200 moléculas e t_{exch} igual a 300 fs corresponde ao caso que gerou os maiores gradientes de temperatura. Para certificar que a massa específica do sistema em todas as camadas fosse relativa à massa específica de um líquido, o perfil

de massa específica foi calculado. Este perfil é mostrado na Figura 4.7, em que cada ponto é a média da densidade instantânea da camada em questão.

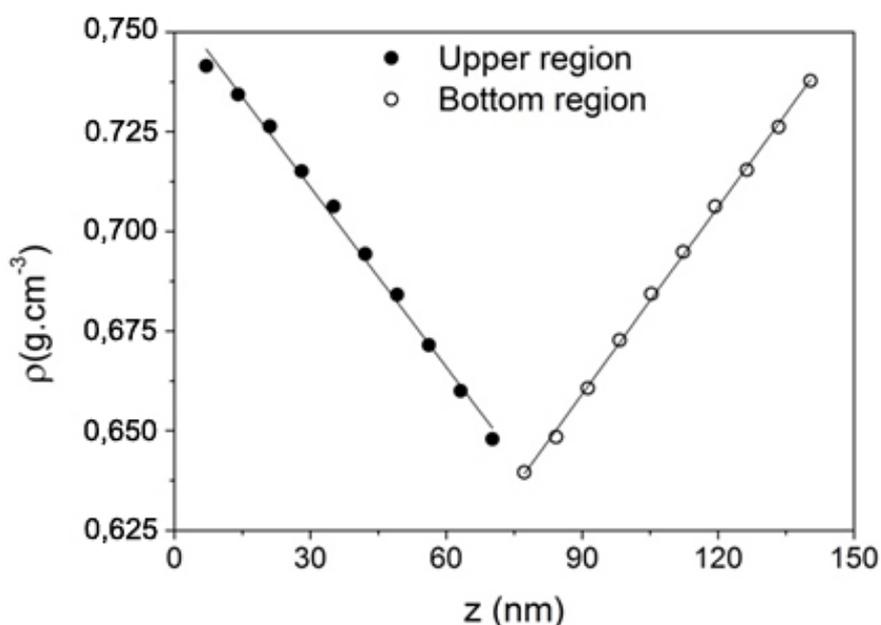


Figura 4.7- Perfil de massa específica para o sistema equimolar de n-decano(1)/n-pentano(2). Total de 1200 moléculas, passo de tempo de integração igual a 1 fs e período de troca de 300 fs.

Seguindo as conclusões obtidas por ZHANG e MÜLLER-PLATHE (2005), é possível afirmar que o sistema possui comportamento de líquido em todo o domínio do sistema, uma vez que a massa específica apresenta a mesma ordem de grandeza e valores das massas específicas dos líquidos em questão. Todavia, é importante ressaltar que as propriedades de mudança de fase previstas pelo modelo do campo de força utilizado (i.e. temperatura de fusão, ebulição, pontos de bolha e orvalho) não correspondem exatamente às temperaturas experimentais. Dessa forma, para garantir que nenhuma parte do sistema estivesse apresentando comportamento vítreo ou de gel, o coeficiente de intra difusão (também conhecido como coeficiente de difusão traçador ou coeficiente de autodifusão para misturas) foi determinado para as misturas de n-decano e n-pentano em questão. O coeficiente de difusão traçador foi determinado para cada componente da mistura utilizando-se a equação de Einstein (Equação 2.38), com média dos deslocamentos quadráticos realizada apenas considerando-se as moléculas de mesmo tipo. Os coeficientes de difusão traçador para o n-decano e n-pentano foram respectivamente iguais a $3,2 \cdot 10^{-9}$ e $5,2 \cdot 10^{-9}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, que correspondem aos coeficientes de

autodifusão determinados para os líquidos, evidenciando o comportamento de líquido do sistema. Uma possível causa para a não observação de um comportamento de vapor no domínio do sistema é o fato das simulações terem sido iniciadas com massa específica constante e igual à de líquido, utilizando o ensemble NVE ou NVT. Uma vez que a massa específica está fixada e que pequenas diferenças na massa específica local podem gerar um aumento considerável na pressão, este aumento pode ser suficiente para evitar uma transição de fase em camadas diferentes do sistema.

Nas simulações para determinação do coeficiente de Soret do sistema estudado, a temperatura da camada fria atingiu valores próximos a temperatura de fusão dos componentes puros. A temperatura de fusão para o n-pentano e para o n-decano são respectivamente iguais a 143,4 e 243,3 K (DREISBACH, 1959). Para avaliar se a mistura estava comportando-se como líquido sub-resfriado na camada fria, fazendo com que a mobilidade das moléculas fosse prejudicada na direção z , o coeficiente de difusão traçador foi determinado utilizando as componentes do deslocamento quadrático nas direções x e y e comparando-se com o coeficiente avaliado na direção z . Uma vez que existe um fluxo térmico na direção z , e o fato do fluxo mássico por termodifusão ser igual ao fluxo mássico por difusão com sentido oposto (i.e. estado estacionário), é esperado que exista ainda alguma diferença entre os coeficientes de autodifusão na direção x e y em relação à direção z . Dessa forma, o deslocamento quadrático médio foi monitorado em todas as simulações em não equilíbrio contendo 1200 moléculas (sistemas com maior gradiente de temperatura). Para os sistemas com 1200 moléculas e passo de tempo igual a 1 fs as diferenças foram entre 15 e 25% para t_{exch} igual a 300 fs e 15% para t_{exch} igual a 400 fs. Para os sistemas com 1200 moléculas e passo de tempo igual a 2 fs, as diferenças foram no entorno de 15 a 20 % para valores de t_{exch} iguais a 300 e 400 fs. Para avaliar se as diferenças observadas eram devido a diferenças naturais ou devido a algum nível de organização imposto pela termodifusão, um sistema em equilíbrio (i.e. sem utilização do algoritmo PeX) foi simulado com a mesma configuração inicial de um sistema contendo 1200 moléculas e com passo de tempo igual a 1 fs durante um tempo total de simulação de 48 ns. Os coeficientes de difusão traçador medidos nas direções x e y em relação à direção z , para o sistema em equilíbrio, apresentaram desvios entre 10 e 15%. Essas diferenças são praticamente as mesmas observadas para os sistemas em não equilíbrio. Os coeficientes de autodifusão determinados para ambos os tipos de sistema (equilíbrio e não equilíbrio) apresentaram a mesma ordem de grandeza que para um sistema líquido, confirmando o

comportamento de líquido da mistura em todas as direções. Mesmo com um elevado gradiente de temperatura, todos os sistemas apresentaram comportamento de líquido no senso da comparação dos coeficientes de autodifusão e do perfil de massa específica do sistema. No entanto, uma pequena variação pode ser observada em relação aos coeficientes de difusão traçador para o sistema em equilíbrio e para o sistema em não equilíbrio. Uma possível explicação seria o efeito de “organização” imposto pelo fenômeno de termodifusão.

A variação artificial da energia total (ζ_{var}) e temperatura (ΔT_{var}) foram avaliadas para o sistema contendo 1200 moléculas (o que apresentou as maiores variações). O aumento relativo de energia (ζ_E – Equação 4.49) ao longo da simulação é mostrado na Figura 4.8 para os sistemas com 1200 moléculas sem acoplamento do termostato de Berendsen.

$$\zeta_E(t) = \frac{E_T(t)}{\langle E_T \rangle_0} \quad (4.49),$$

em que E_T é a energia total instantânea do sistema em um dado tempo t . Os símbolos $\langle \rangle_0$ e $\langle \rangle_f$ denotam respectivamente médias tomadas nos primeiros e últimos 2 ns de simulação. Os valores de ζ_{var} e ΔT_{var} são mostrados na Tabela 4.11 para as simulações contendo 1200 moléculas.

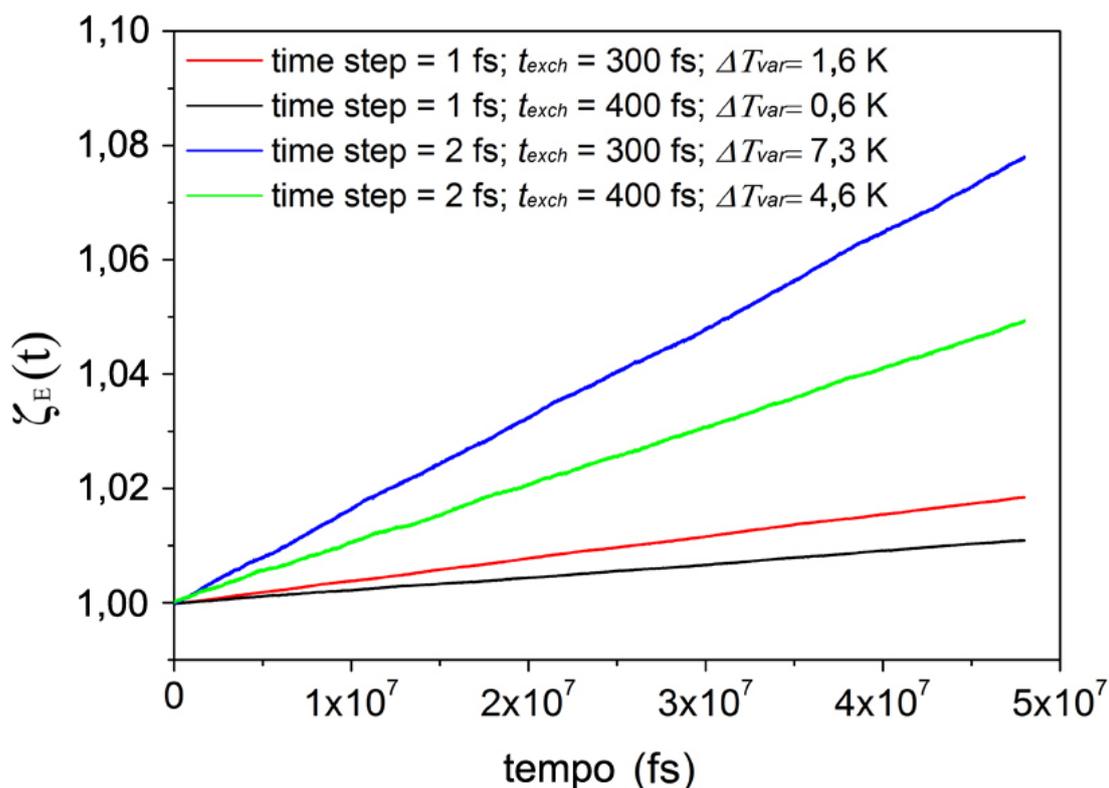


Figura 4.8 Aumento relativo de energia para uma mistura equimolar contendo 1200 moléculas de n-decano(1)/n-pentano(2) utilizando o algoritmo tipo PeX sem adição de um termostato

Tabela 4.11 - Aumento relativo na energia total do sistema (ξ_{var}), variação total de temperatura (ΔT_{var}) e período de troca (t_{exch}) para uma mistura equimolar de 1200 moléculas de n-decano(1)/n-pentano(2) utilizando diferentes condições de simulação (passo de tempo de integração e utilização de termostato).

Termostato	time-step (fs)	t_{exch} (fs)	ξ_{var} (%)	ΔT_{var} (K)
Nenhum	1	300	1,79	1,6
		400	1,06	0,6
	2	300	7,47	7,3
		400	4,68	4,6
Berendsen	2	300	-0,44	-0,1
		400	-0,06	0,0

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 4.11, os sistemas com passo de tempo igual a 2 fs e períodos de troca de 300 fs, foram os que sofreram o maior aumento de temperatura. Como já esperado, os sistemas em que o termostato de Berendsen foi utilizado não apresentaram variação significativa de temperatura. De

acordo com ZHANG (2006), a variação de energia total, que leva ao aquecimento ou resfriamento, é devido a erros de arredondamento. No entanto, quando uma perturbação é realizada utilizando o algoritmo tipo PeX, o passo seguinte dos átomos, cujas velocidades foram alteradas, fazem com que o Hamiltoniano do sistema não seja conservado. Uma vez que o Hamiltoniano do sistema é função da posição dos átomos, o passo de integração logo em seguida à troca de momento não é um passo definido pelo estado anterior do sistema. Isso faz com ocorram estiramentos de ângulos, ligações, diedros ou mesmo a sobreposição de átomos, como explicado na seção anterior. Essa observação pode ser corroborada pela comparação do aumento de energia dos sistemas mostrados na Figura 4.8. Para passos de tempo maiores, o deslocamento dos átomos pela integração das equações do movimento serão maiores, fazendo com que o estiramento de graus de liberdade internos sejam mais acentuados que em sistemas com passos de tempo menores. Além disso, perturbações (trocas de momento) mais frequentes geram maior aumento de temperatura, uma vez que os graus de liberdade internos são estirados um número maior de vezes. Esse pode ser um fator capaz de alterar os valores dos coeficientes de Soret determinados nas simulações, caso o sistema seja sensível a temperatura. Uma solução seria o acoplamento de um termostato com a menor constante de acoplamento possível ao sistema, de modo que as perturbações impostas na dinâmica do sistema sejam minimizadas. Dessa forma, termostatos como o de Berendsen produziriam os melhores resultados, uma vez que o mesmo apenas reescala as velocidades dos átomos, mantendo a direção dos vetores de momento inalterados. Assim, outros termostatos poderiam impor ainda mais perturbações ao sistema, alterando drasticamente a dinâmica do mesmo para o caso da utilização de um algoritmo do tipo PeX.

Para avaliar a utilização do termostato é necessário avaliar a convergência dos gradientes de composição e temperatura e dos valores obtidos para o coeficiente de Soret. É mostrado nas Figuras 4.9 e 4.10 a evolução temporal da componente z dos gradientes de composição e temperatura (as componentes x e y são nulas, uma vez que o fluxo térmico se dá na direção z) para os sistemas com 1200 moléculas. As linhas sólidas representam a média acumulada amostrada a cada 20 fs, após os primeiros 3 ns de simulação. Cada círculo foi calculado como a média de um bloco de 2 ns (tempo de correlação encontrado para as composições em cada camada da caixa de simulação) de dados amostrados em intervalos de 20 fs.

De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10 é possível concluir que os gradientes de temperatura alcançam um valor constante em um curto período de tempo comparado ao tempo total de simulação. No entanto, para os gradientes de composição, pelo menos 20 ns são necessários para que um platô seja atingido. Ainda é possível observar que as flutuações no gradiente de composição são elevadas, fazendo com que alguns grupos de dados tenham inclusive o sinal do gradiente invertido. Os resultados observados aqui corroboram os observados por PERRONACE *et al.* (2002). A linearidade dos gradientes de composição e temperatura foram avaliadas pelo valor do coeficiente de determinação R^2 utilizando os valores de composição e temperatura das camadas de simulação estatisticamente iguais para a regressão linear. Os valores de R^2 foram iguais a 0,96 e 0,99 respectivamente para composição e temperatura. Outra observação que deve ser levada em conta é que os coeficientes de determinação R^2 dos gradientes de composição (Figura 4.11) atingem valores aceitáveis (em torno de 0,96 ou maior) antes que um platô para o gradiente de concentração seja formado, subestimando os valores dos gradientes de composição, e por conseguinte, do coeficiente de Soret. Assim, é possível concluir que uma possível fonte de erro na determinação dos coeficientes de Soret pode estar ligada ao caráter oscilatório do gradiente de composição bem como um tempo de simulação insuficiente, de modo que o gradiente de composição não tenha atingido o valor do estado estacionário. A adição do termostato de Berendsen não mostrou alterações visíveis no comportamento das curvas das Figuras 4.9 e 4.10, sendo as observações realizadas acima aplicáveis aos sistemas que utilizam ou não o termostato.

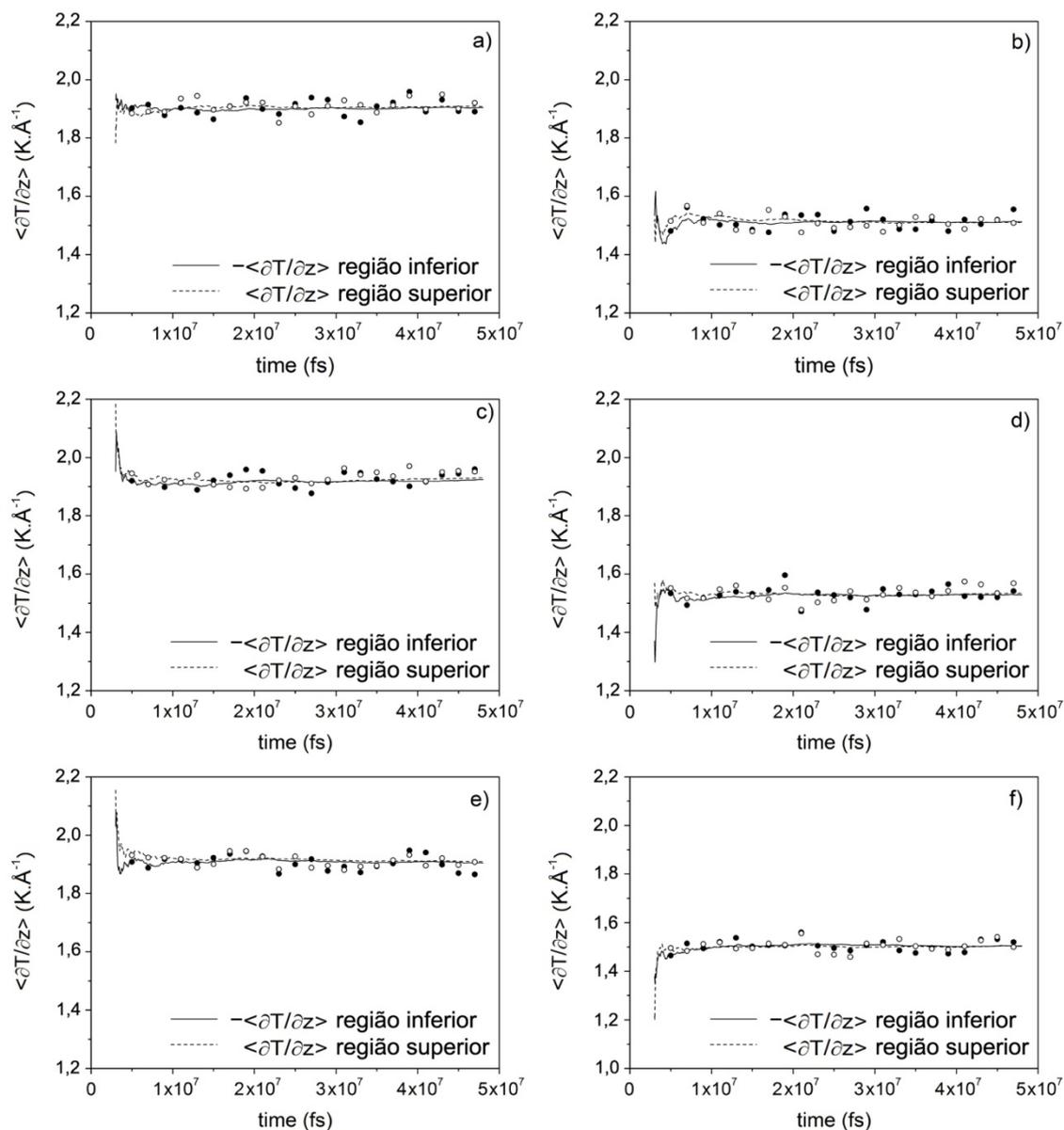


Figura 4.9 Linhas: Gradiente acumulado de temperatura no eixo z, medido nas regiões inferior (linha sólida) e superior (linha tracejada) da caixa de simulação; Círculos: média da componente z do gradiente de temperatura utilizando grupos de 2 ns de dados de simulação medidos nas regiões superior (círculos preenchidos) e inferior (círculos vazios) da caixa de simulação. a) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 1$ fs sem termostato; b) $t_{exch} = 400$ e $\Delta t = 1$ fs sem termostato; c) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 2$ fs sem termostato; d) $t_{exch} = 400$ e $\Delta t = 2$ fs sem termostato; e) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 2$ fs com termostato de Berendsen; f) $t_{exch} = 400$ e $\Delta t = 2$ fs com termostato de Berendsen.

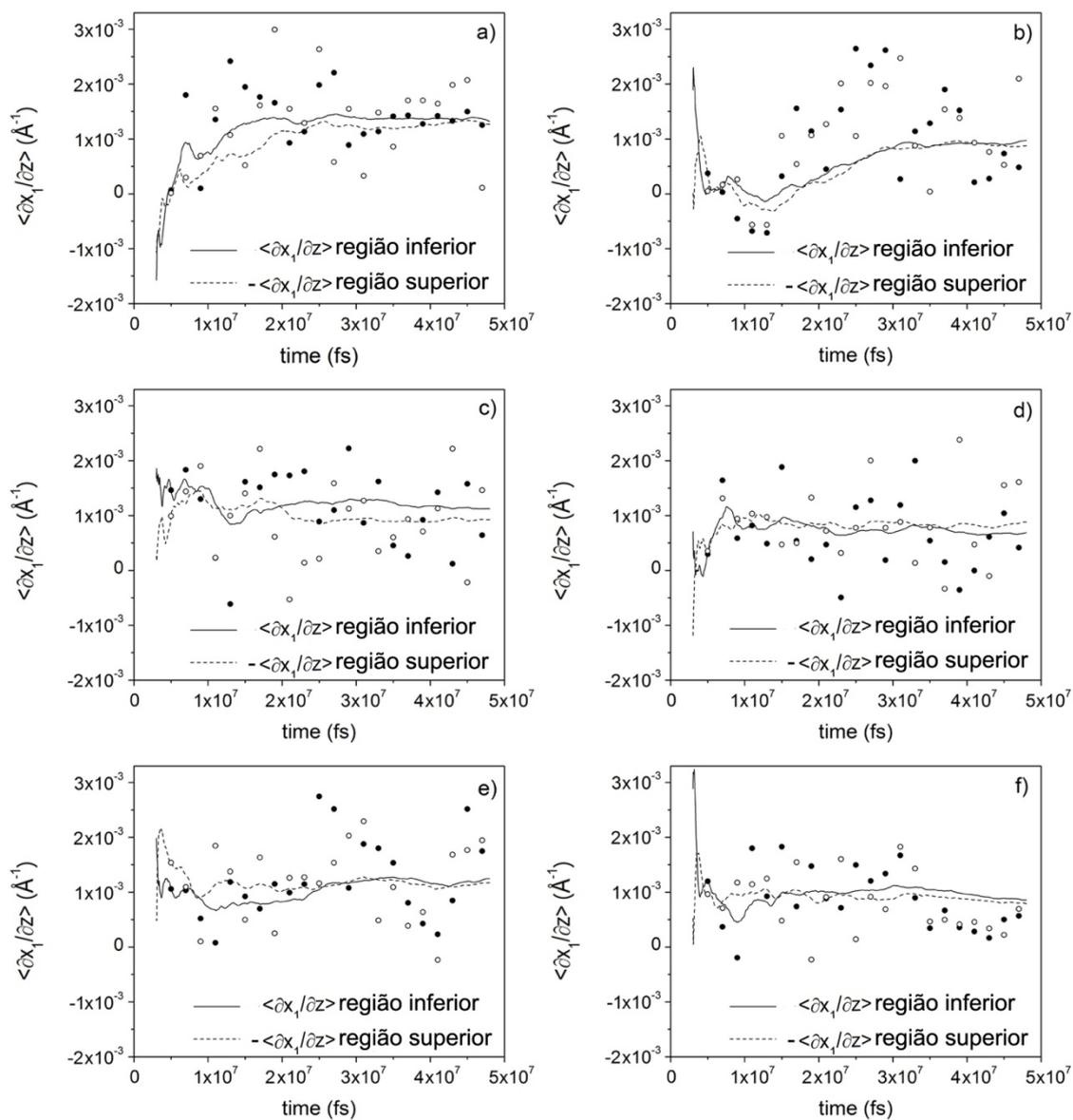


Figura 4.10 Linhas: Gradiente acumulado de concentração no eixo z, medido nas regiões inferior (linha sólida) e superior (linha tracejada) da caixa de simulação; Círculos: média da componente z do gradiente de concentração utilizando grupos de 2 ns de dados de simulação medidos nas regiões superior (círculos preenchidos) e inferior (círculos vazios) da caixa de simulação. a) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 1$ fs sem termostato; b) $t_{exch} = 400$ e $\Delta t = 1$ fs sem termostato; c) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 2$ fs sem termostato; d) $t_{exch} = 400$ fs e $\Delta t = 2$ fs sem termostato; e) $t_{exch} = 300$ e $\Delta t = 2$ fs com termostato de Berendsen; f) $t_{exch} = 400$ e $\Delta t = 2$ fs com termostato de Berendsen.

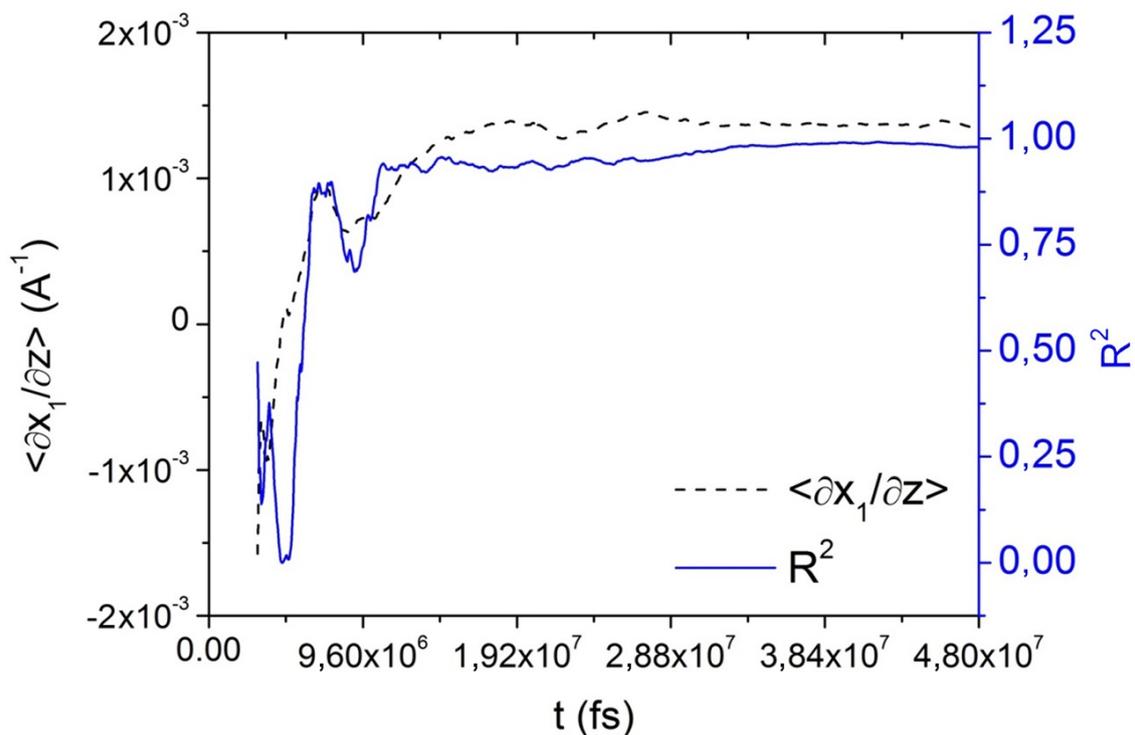


Figura 4.11 – Evolução temporal do gradiente cumulativo de concentração e evolução temporal do coeficiente de determinação do ajuste linear do perfil de concentração. Sistema: n-decano(1)-n-pentano(2), na temperatura média de 298 K, número total de moléculas igual a 1200, fração molar de 0,500. Análise da região inferior da caixa de simulação.

O erro no coeficiente de Soret foi determinado em cada uma das simulações utilizando os valores estatisticamente equivalentes das camadas da caixa de simulação como réplicas. Os erros na composição e na temperatura foram utilizados na regressão linear para o cômputo dos gradientes de temperatura e composição bem como de suas incertezas.

Os coeficientes de Soret e suas incertezas são apresentados na Tabela 4.12, sendo comparados com os resultados experimentais e simulados encontrados na literatura.

Tabela 4.12 Coeficiente de Soret (S_T) de n-decano(1)/n-pentano(2) em uma mistura equimolar a 298 K e 1 atm determinados via dinâmica molecular em não equilíbrio utilizando o algoritmo de ND&A e comparados com resultados encontrados na literatura.

Termostato	Número de moléculas	t-step/ t_{exch}	$S_T(10^{-3}, K^{-1})$			
			Este Trabalho ^a	BD-NEMD	S-NEMD	exp,
Nenhum	1200	1/300	2,70 ± 0,24	2,91 ± 0,45 ^b	3,59 ± 0,83 ^b	3,27 ± 0,23 ^c
		1/400	2,42 ± 0,38			
		2/300	2,18 ± 0,26			
		2/400	2,07 ± 0,28			
	1800	1/300	2,73 ± 0,24			
		1/400	2,37 ± 0,29			
2400	1/300	2,51 ± 0,25	3,07 ^d			
	1/400	3,20 ± 0,30				
Berendsen	1200	2/300	2,58 ± 0,26			
		2/400	2,16 ± 0,28			

a – $S_T \pm 2 \cdot v_{\langle \rho \rangle}$;

b – simulação: Perronace *et al.* (2002), 300 K;

c - experimental: Perronace *et al.*(2002), 300 K;

d – Mezquia *et al.* (2014), 298 K.

Os coeficientes de Soret para o n-decano em n-pentano determinados nesse estudo apresentaram desvios dos valores experimentais que variaram de 17,5 a 37%. Os erros padrões determinados nesse trabalho foram, em geral, menores que os encontrados na literatura, que pode estar relacionado aos tempos de simulação mais longos, quando comparados com os resultados encontrados por PERRONACE *et al.* (2002). No trabalho de PERRONACE *et al.* (2002), o tempo de simulação foi de 32 ns com passo de integração de 4 fs. O dado mais próximo do valor experimental foi o do sistema com t_{exch} igual a 400 fs, passo de tempo igual a 1 fs, e número de moléculas igual a 2400. Os resultados utilizando passos de tempo de 2 fs sem acoplamento do termostato apresentaram desvios entre 25 e 42% quando comparados com dados de simulação e 33 a 37% quando comparados com valores experimentais. Apesar desses valores poderem estar relacionados ao aumento artificial de energia do sistema, as incertezas no coeficiente de Soret, geradas pelas elevadas flutuações do gradiente de composição, fazem com que a maior parte dos dados sejam estatisticamente equivalentes. Para as simulações utilizando termostato, os desvios em relação aos dados experimentais foram iguais a 34% para t_{exch} de 400 fs e 21% para t_{exch} de 300 fs. Os resultados obtidos para os sistemas utilizando um termostato exibiram maiores discrepâncias entre os valores obtidos com diferentes períodos de troca. Adicionalmente, os resultados obtidos para os

sistemas utilizando passo de tempo de 1 fs apresentaram menores desvios em relação aos dados experimentais, o que sugere que o uso de passos de tempo menores fornecem uma melhor condição para determinação do coeficiente de Soret. A princípio, o uso de um termostato pode controlar o aumento de energia e melhorar os resultados obtidos. No entanto, este efeito de melhora não ocorreu nos resultados deste trabalho. Assim, devido aos desvios observados em relação aos valores experimentais, o uso do termostato e o aumento de energia podem ser responsáveis, inclusive, por um maior desvio. A utilização de um termostato pode causar ainda uma modificação na dinâmica do sistema, uma vez que o uso do termostato reescala as velocidades dos átomos presentes em todo o domínio do sistema.

4.3.3.1 – Conclusões Parciais

O coeficiente de Soret de um sistema equimolar de n-decano/n-pentano a 298 K e 1 atm foi determinado utilizando o algoritmo de NIETO-DRAGHI e AVALOS (2003). A maior contribuição desta etapa foi mostrar uma análise sistemática do método, testando o efeito de diferentes parâmetros de simulação na variação artificial de energia. Outro ponto relevante foi mostrar que as elevadas flutuações na determinação computacional do coeficiente de Soret estão relacionadas às elevadas flutuações no gradiente de composição.

Foram observadas diferenças de temperatura no entorno de 110 e 140 K entre as regiões quente e fria da caixa de simulação. Apesar das temperaturas observadas na região quente estarem acima do ponto de bolha da mistura na pressão de 1 atm, o sistema comportou-se como líquido durante todo o tempo de simulação. O comportamento de líquido foi confirmado por meio da avaliação dos valores de coeficiente de autodifusão de cada componente e do perfil de densidade na caixa de simulação. De acordo com os resultados, os coeficientes de autodifusão obtidos em cada uma das três direções (x, y e z) apresentaram magnitude de líquido.

Foi estudada a influência do termostato de Berendsen no cálculo do coeficiente de Soret, a influência do período de troca de momentos e do passo de tempo de integração no aumento de energia do sistema. Um maior aumento de energia foi observado para sistemas sem acoplamento do termostato e com passo de tempo igual a 2 fs, levando a um aumento de temperatura de 7 K durante os 48 ns simulados. Embora os desvios em relação aos dados experimentais e os erros medidos do coeficiente de Soret

terem sido elevados, o aumento artificial de energia pode não ser a única fonte causadora de tais desvios. Comparando-se com dados experimentais, as simulações que utilizaram passo de tempo de 1 fs obtiveram os menores desvios. O aumento artificial de energia nesse sistema (utilizando passos de tempo de 1 fs) não foi significativo, em que variações de apenas 1 K foram observadas. Em geral, as simulações com períodos de troca de 300 fs, resultaram em coeficientes de Soret mais próximos do valor experimental.

Para aquisição de um perfil linear de composição, pelo menos 20 ns foram necessários em todas as simulações. Enquanto os resultados sugerem que passos de tempo menores gerariam os melhores resultados, um maior esforço computacional seria necessário. Um elevado esforço computacional, aliado à necessidade de simulações longas, pode significar um problema na determinação de S_T para misturas contendo moléculas mais complexas ou que sejam modeladas considerando interações eletrostáticas.

Foi mostrado que os gradientes de temperatura convergem rapidamente durante a simulação (menos de 2 ns) enquanto os gradientes de composição necessitam de um tempo maior (cerca de 20 ns). Dessa forma, além de um campo de forças adequado, são necessárias longas simulações. Tal observação faz com que, atualmente, metodologias utilizando um termostato sejam mais utilizadas, pois é possível controlar a temperatura enquanto se utiliza de passos de tempo maiores, que gerariam um maior aumento artificial na energia do sistema. Dessa forma, um algoritmo de BD-NEMD que pudesse reduzir o aumento artificial de energia possibilitaria o uso de passos de tempo maiores com menor aumento de energia, resultando num menor esforço computacional.

No entanto, caso seja necessário obter valores de coeficiente de Soret comparáveis com dados experimentais, é necessário realizar um estudo extenso dos campos de força disponíveis na literatura.

Capítulo 5 – Considerações Finais e Propostas para trabalhos futuros

5.1 – Considerações finais

Este trabalho dividiu-se basicamente em duas etapas, o estudo das propriedades de transporte de misturas utilizando dinâmica molecular e a determinação experimental de coeficientes de transporte de misturas de hidrocarbonetos, com foco na determinação dos coeficientes de Soret e termodifusão. Por esse fato, este capítulo sumariza as principais conclusões gerais obtidas e mostradas em detalhes nos capítulos 3.3 (conclusões acerca dos resultados experimentais), 4.3.2.4 (conclusões acerca do novo algoritmo proposto) e 4.3.3.1 (conclusão acerca da determinação do coeficiente de Soret via dinâmica molecular em não-equilíbrio).

Uma célula experimental utilizando deflexão de feixe de laser foi desenvolvida na Universidade de Yale para determinação dos coeficientes de termodifusão de misturas líquidas. Dessa forma, os coeficientes de difusão de Fick e de termodifusão foram obtidos para misturas binárias de isobutilbenzeno e n-alcenos (n-hexano, n-octano, n-decano e n-dodecano) em ampla faixa de concentrações e na temperatura média de 25 °C. O estudo das misturas binárias de um hidrocarboneto aromático e um n-alceno contribuíram para o entendimento do comportamento dessas misturas quando submetidas a um gradiente de temperatura. Utilizando conceitos de similaridade entre as moléculas e mobilidade das moléculas no sistema, foi possível elucidar o efeito do tamanho de cadeia e da concentração nos coeficientes de difusão (D_{12}) e de termodifusão (D_T) para as misturas de hidrocarbonetos estudadas. Outra contribuição importante do trabalho aqui desenvolvido é a possibilidade de determinar os fatores de contraste de temperatura sem a necessidade de utilizar um interferômetro. Todavia, observou-se difícil convergência da solução quando este novo parâmetro é incluído na estimação. Isso se dá pela presença de múltiplos mínimos locais da função objetivo utilizada. Tal dificuldade fez com que métodos estocásticos mais robustos fossem utilizados, o que possibilitou a obtenção de todos os parâmetros. Dada a elevada precisão do aparato experimental desenvolvido, a determinação numérica do fator de

contraste se mostra vantajosa, uma vez que equipamentos complicados e que requerem calibração adicional poderiam induzir a erros ainda maiores.

Neste trabalho foi apresentado um novo algoritmo capaz de diminuir a variação artificial de energia causada por algoritmos do tipo PeX. O algoritmo proposto foi confrontado com outros existentes na literatura, de modo a ressaltar suas vantagens e limitações. O algoritmo proposto neste trabalho mostrou-se superior aos algoritmos do tipo PeX encontrados na literatura, como os algoritmos de Nieto-Draghi e Ávalos (NIETO-DRAGHI e AVALOS, 2005) e o algoritmo de Müller-Plathe (MÜLLER-PLATHE, 1997). Enquanto o algoritmo de MP apresenta limitações quanto à seleção dos átomos a participarem da troca de momentos/energia, o algoritmo de ND&A realiza um choque perfeitamente elástico nos três eixos de referência. O que aparenta ser uma vantagem do algoritmo de ND&A (i.e. transferir momento entre qualquer par de átomos) acaba sendo também uma desvantagem. Isso se dá pelo fato do choque elástico gerar novos vetores de momento que estão entre os que causam a maior perturbação no sistema (i.e. maximizam estiramento de graus de liberdade interno), podendo inclusive inverter o sentido dos vetores de momento que os átomos possuíam antes da troca de momentos ser realizada.. Esse efeito é drasticamente atenuado quando se utiliza o algoritmo proposto neste trabalho. Isso é devido à escolha de novos vetores de momento, que são os mais similares possíveis aos vetores de momento antes da troca de energia.

As propriedades de conservação de energia do algoritmo, na pior situação a que foi exposto chegou a diminuir a variação artificial de energia em 80%, quando comparado aos algoritmos de MÜLLER-PLATHE (1997) e de NIETO-DRAGHI e AVALOS (2005). Foi observado que a aplicação do algoritmo causa baixa variação de energia quando moléculas sem graus de liberdade internos são utilizadas, mesmo em condições de elevadas massas específicas e passo de tempo de integração, como argônio próximo ao ponto triplo ($\rho = 1428,3 \text{ kg/m}^3$) utilizando um passo de tempo de integração igual a 12,6 fs. Assim, o algoritmo proposto é uma ferramenta útil na simulação de sistemas em que é necessário criar um gradiente de temperatura causando perturbação mínima ao sistema.

Um estudo da metodologia PeX de ND&A foi realizada na tentativa de se delinear as melhores condições para obtenção do coeficiente de Soret utilizando-se dinâmica molecular. Através das análises realizadas neste trabalho, foi possível identificar que a principal fonte de erro no coeficiente de Soret advém das elevadas

flutuações características do gradiente de concentração. Foi observado ainda que o erro tende a aumentar para períodos de troca mais elevados, indicando que uma diminuição da força motriz para termodifusão impacta diretamente na precisão da metodologia. Tal observação já era esperada, uma vez que o acoplamento difusão mássica – gradiente de temperatura é fraco. Deste modo, mantendo-se o fluxo de energia e o gradiente de temperatura mais estáveis na caixa de simulação, enquanto interfere-se o mínimo possível na dinâmica do sistema, gerariam, em tese, as menores perturbações nas propriedades do sistema. Com isso, para que qualquer melhoria sensível seja atingida, esta deve ser necessariamente realizada no algoritmo de imposição do gradiente de temperatura, o que faz do algoritmo proposto neste trabalho uma ótima seleção para obtenção do coeficiente de Soret de misturas via dinâmica molecular em não equilíbrio. Dessa forma, o algoritmo proposto neste trabalho pode ser utilizado para estudar o comportamento de misturas contendo moléculas com diferentes grupos funcionais que estejam sob um gradiente de temperatura. Isso possibilita avaliar diferentes interações moleculares que dão origem ao fenômeno de termodifusão.

Os resultados obtidos neste trabalho, tanto via simulação, quanto experimentais podem auxiliar no entendimento do fenômeno de termodifusão, bem como delinear os passos de pesquisas futuras envolvendo misturas com mais de 2 componentes. No campo experimental, destaca-se a obtenção dos coeficientes de transporte de misturas, até então, não estudadas na literatura em ampla faixa de composições. Enquanto isso, no campo da simulação, foi desenvolvido um algoritmo de simulação em não equilíbrio capaz de reduzir, mesmo nos piores cenários para sua avaliação, os problemas observados na utilização de outros algoritmos encontrados na literatura.

Em última análise é possível observar a contribuição positiva deste trabalho no desenvolvimento de pesquisas envolvendo a determinação experimental do coeficiente de termodifusão no cenário brasileiro, algo até então não explorado.

5.2 – Propostas para trabalhos futuros

Tendo em vista o que foi exposto neste trabalho, algumas perguntas, ainda não respondidas, levam às seguintes sugestões para trabalhos futuros.

1. Aperfeiçoar a unidade experimental desenvolvida, galvanizando-a com cromo, o que conferiria maior resistência química e possibilitaria o estudo de um maior número de misturas;
2. De modo a elucidar a contribuição de diferentes grupos funcionais, diferentes moléculas modelo poderiam ser utilizadas. Moléculas como dodecilbenzeno poderiam ser utilizadas em comparação com o isobutilbenzeno na avaliação do tamanho de cadeia da ramificação do componente aromático. Isso poderia auxiliar na elucidação da influência de resinas em fluidos de petróleo. Caso a modificação na unidade experimental, proposta no Item 1, seja realizada, as possibilidades de moléculas com diferentes interações que podem ser estudadas são inumeráveis;
3. Adaptar a unidade experimental para adicionar um laser ou diodo com comprimento de onda diferente de 633 nm. Sugere-se o comprimento de onda na faixa do azul (405 nm), como no trabalho de KÖNINGER *et al.* (2010). As adaptações necessárias recaem na adição de componentes optomecânicos e adaptação dos componentes eletrônicos presentes. Esta modificação proporcionaria a possibilidade de estudar misturas ternárias;
4. Comparação do algoritmo proposto com o recente algoritmo eHeX proposto por WIRNSBERGER *et al.* (2016);
5. Implementação da modificação proposta por BEDROV e SMITH (2000) para que o algoritmo proposto possa ser utilizado sem que estiramento de graus de liberdade internos ocorram;
6. Após implementação do algoritmo para moléculas rígidas, avaliar o erro introduzido na integração das equações do movimento de Newton e propor melhorias, tal como no algoritmo eHeX;
7. Utilizar diferentes esquemas de escolha de átomos/moléculas participantes das trocas de energia (e.g. átomos/moléculas que possuam vetores de velocidade com direção e magnitude os mais próximos possíveis; átomos/moléculas que possuam massa não tão distinta);

8. Utilização do algoritmo proposto na obtenção dos coeficientes de Soret e de Termodifusão de misturas de interesse na indústria do petróleo;
9. Realizar a simulação de misturas de moléculas que contenham diferentes grupos funcionais, o que possibilitaria isolar a contribuição de cada grupamento no valor do coeficiente de Soret e de termodifusão, possibilitando ainda avaliar interações entre grupos de átomos e energias de interação entre grupos distintos das moléculas na mistura;
10. Avaliar o algoritmo proposto em condições diferentes da utilizada neste trabalho, modificando-se a forma com que os átomos participantes da troca de energia são escolhidos, minimizando a variação artificial de energia;
11. Avaliar, sistematicamente, outras relações geométricas da caixa de simulação, bem como seu impacto nas flutuações do gradiente de concentração e temperatura.

Referências Bibliográficas

- ALGAER, E. A., ALAGHEMANDI, M., BÖHM, M. C., *et al.*, “Thermal Conductivity of Amorphous Polystyrene in Supercritical Carbon Dioxide Studied by reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations”, **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, pp. 11487-11494, 2009.
- ALGAER, E. A., MÜLLER-PLATHE, F., “Molecular Dynamics Calculations of the Thermal Conductivity of Molecular Liquids, Polymers and Carbon Nanotubes”, **Soft Materials**, v. 10, pp. 42-80, 2012
- ALLEN, M. P., TILDESLEY, D. J., **Computer Simulation of Liquids**, 1 ed. New York, Oxford United Press, 1989.
- ANDERSON, T., ABRAMS, D., GRENS II, E., “Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models”, **AIChE Journal**, v. 24, pp 20-29, 1978
- ANDREUSSI, O., MARZARI, N., “Transport properties of room-temperature ionic liquids from classical molecular dynamics”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, pp. 44508-1 – 44508-10, 2012.
- ARTOLA, P. –A., ROUSSEAU, B., “Thermal diffusion in simple liquid mixtures: what have we learnt from molecular dynamics simulations?”, **Molecular Physics**, v. 111, 22-23, pp. 3394-3403, 2013.
- BECKER, A., KÖHLER, W., MÜLLER, B., “A Scanning Michelson Interferometer for the Measurement of the Concentration and Temperature Derivative of the Refractive Index of Liquids”, **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 99, pp. 600-608, 1995.
- BEDROV, D., SMITH, G. D., “Thermal conductivity of molecular fluids from molecular dynamics simulations: Application of a new imposed-flux method”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, 8080-8084, 2000.
- BERENDSEN, H. J. C., POSTMA, J. P. M., van GUNSTEREN, W. F., *et al.*, “Molecular dynamics with coupling to an external bath”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, 3684-3690, 1984.
- BEVINGTON, P. R., ROBINSON, D. K., **Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences**. 3 ed. New York, McGraw-Hill, 2002.

- BLANCO, P., BOU-ALI, M. M., PLATTEN, J. K., *et al.*, “Thermodiffusion coefficients of binary and ternary hydrocarbon mixtures”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, pp. 114506-1 – 114506-6, 2010.
- BORODIN, O., SMITH, G. D., KIM, H., “Viscosity of a Room Temperature Ionic Liquid: Predictions from Nonequilibrium and Equilibrium Molecular Dynamics Simulations”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, pp. 4771-4774, 2009.
- BOU-ALI, M. M., AHADI, A., ALONSO DE MEZQUIA, D., *et al.*, “Benchmark values for the Soret, thermodiffusion and molecular diffusion coefficients of the ternary mixture tetralin+isobutylbenzene+n-dodecane with 0.8-0.1-0.1 mass fraction”, **The European Physical Journal E**, v. 38, pp. 30-1 – 30-6 2015.
- BOU-ALI, M. M., ENCENARRO, O., MADARIAGA, J. A., *et al.*, “Thermogravitational measurement of the Soret coefficient of liquid mixtures”, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 10, n. 15, pp. 3321-3331, 1998.
- BOU-ALI, M.M., VALENCIA, J. J., MADARIAGA, J. A., *et al.*, “Determination of the thermodiffusion coefficient in three binary organic liquid mixtures by the thermogravitational method (contribution of the Universidad del País Vasco, Bilbao, to the benchmark test)”, **Philosophical Magazine**, v. 83, pp. 2011-2015, 2003.
- BROWN, W. M., KOHLMAYER, A., PLIMPTON, S. J., *et al.*, “Implementing Molecular Dynamics on Hybrid High Performance Computers - Particle-Particle Particle-Mesh”, **Computer Physics Communications**, v. 183, pp. 449-459, 2012.
- BROWN, W. M., WANG, P., PLIMPTON, S. J., *et al.*, “Implementing Molecular Dynamics on Hybrid High Performance Computers - Short Range Forces”, **Computer Physics Communications**, v. 182, pp. 898-911, 2011.
- CAMERINI-OTERO, R.D., FRANKLIN, R.M., DAY, L.A., “Molecular Weights, Dispersion of Refractive Index Increments, and Dimensions from Transmittance Spectrophotometry. Bacteriophages R 17, T7, and PM2, and Tobacco Mosaic Virus”, **Biochemistry**, v. 13, pp. 3763-3773, 1974.
- COTESÈQUE, P., LOUBET, J.C., “Measuring the Soret coefficient of binary hydrocarbon mixtures in packed thermogravitational columns (contribution of

- Toulouse University to the benchmark test)", **Philosophical Magazine**, v. 83, pp. 2017-2022, 2003.
- DAVID R.L., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 90 ed. Boca Raton - FL, CRC Press/Taylor and Francis, 2010.
- DE GROOT, D., MAZUR, P., **Non-Equilibrium Thermodynamics**. 1 ed. New York, Dover Publications, 1962.
- DE MEZQUIA, D. A., BOU-ALI, M. M., MADARIAGA, J. A., *et al.*, "Mass effect on the Soret coefficient in n-alkane mixtures", **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, pp. 084503-1 – 085403-6, 2014.
- DE MEZQUIA, D. A., WANG, Z., LAPEIRA, E., *et al.*, "Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficient of binary and ternary mixtures of n-hexane, n-dodecane and toluene", **The European Physical Journal E**, v. 37, pp. 106-1 – 106-10, 2014.
- DEMICHOWICZ-PIGONIOWA, J., MITCHELL, M., TYRRELL, H. J. V., "Thermal diffusion in the n-heptane–benzene system at 25°C", **The Journal of Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, v. 0, 307-309, 1971,
- DEMIREL, Y. **Nonequilibrium Thermodynamics: Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems**. 2 ed. Amsterdam, Elsevier, 2007.
- DENBIGH, K. G., "The heat of transport in binary regular solutions", **Transactions of Faraday Society**, v. 48, pp. 1-8, 1952.
- DREISBACH, R. R., **Physical Properties of Chemical Compounds II**. 1ed. Washington, American Chemical Society, 1959.
- DYSTHE, D.K., FUCHS, A.H., ROUSSEAU, "Prediction of Fluid Mixture Transport Properties by Molecular Dynamics", **International Journal of Thermophysics**, v. 19, pp. 437-448, 1998.
- EVANS, D. J., MORRISS, G. P., **Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids**. 1 ed. London, Academic Press, 1990.
- FERNÁNDEZ, G.A., VRABEC, J., HASSE, H., "A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids", **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, pp. 157-163, 2004.
- FIROOZABADI, A., GHORAYEB, K., SHUKLA, K. "Theoretical model of thermal diffusion factors in multicomponent mixtures", **AIChE Journal**, v. 46, pp. 892-900, 2000.

- FITTS, D. D., **Nonequilibrium Thermodynamics: a Phenomenological Theory of Irreversible Processes in Fluid Systems**. 1 ed. New York, McGraw Hill, 1962.
- FRENKEL, D., SMIT, B., **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. 2 ed. Academic Press, 2002.
- FURTADO, F.A., SILVEIRA, A.J., ABREU, C.R.A., *et al.*, “Non-equilibrium molecular dynamics used to obtain Soret coefficients of binary hydrocarbon mixtures”, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, pp. 683-698, 2015
- FURTADO, F.A., ABREU C.R.A., TAVARES, F.W., “A low-disturbance nonequilibrium molecular dynamics algorithm applied to the determination of thermal conductivities”, **AIChE Journal**, v. 61, pp. 2881-2890, 2015.
- GALLIERO, G., COLOMBANI, J., BOPPD, P. A., *et al.*, “Thermal diffusion in micropores by molecular dynamics computer simulations”, **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 361, pp. 494-510, 2006.
- GALLIÉRO, G., DUGUAY, B., CALTAGIRONE, J.-P., *et al.*, “On thermal diffusion in binary and ternary Lennard-Jones mixtures by non-equilibrium molecular dynamics”, **Philosophical Magazine**, v. 83, pp. 2097-2108, 2003.
- GALLIERO, G., MONTEL, F., “Understanding Compositional Grading in Petroleum Reservoirs thanks to Molecular Simulations”, **EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition**, SPE-121902-MS, Amsterdam, The Netherlands, 8-11 June 2009.
- GALLIÉRO, G., SRINIVASAN, S., SAGHIR, M. Z., “Estimation of thermodiffusion in ternary alkane mixtures using molecular dynamics simulations and an irreversible thermodynamic theory”, **High Temperatures – High Pressures**, v. 38, 315-328, 2009.
- GEBHARDT, M., KÖHLER, W., MIALDUN, A., *et al.*, “Diffusion, thermal diffusion, and Soret coefficients and optical contrast factors of the binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, pp. 114503-1 – 114503-9, 2013.
- GHAI, R. K., DULLIEN, F. A. L., “Diffusivities and Viscosities of Some Binary Liquid Nonelectrolytes at 25°”, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 78, pp. 2283-2291, 1974.

- GHORAYEB K, FIROOZABADI A. “Molecular, Pressure and Thermal Diffusion in Non Ideal Multicomponent Mixtures”, **AIChE Journal**, v. 46, pp. 883-891, 2000.
- GHORAYEB, K., ANRAKU, T., FIROOZABADI, A., “Interpretation of the Fluid Distribution and GOR Behavior in the Yufutsu Fractured Gas-Condensate Field”, **SPE Asia Pacific Conference on Integrated Modelling for Asset Management**, SPE-59437-MS, Yokohama, Japan, 25-26 April, 2000.
- HAFSKJOLD, B., TAMIO, I., RATKJE, S. K., “On the molecular mechanism of thermal diffusion in liquids”, **Molecular Physics**, v. 80, pp.1389-1412, 1993.
- HANNAOUI, R., GALLIERO, G., AMEUR, D., *et al.*, “Molecular dynamics simulations of heat and mass transport properties of a simple binary mixture in micro/meso-pores”, **Chemical Physics**, v. 389, pp. 53-57, 2011.
- HANNAOUI, R., GALLIÉRO, G., BONED, C., “Molecular dynamics simulation of thermodiffusion and mass diffusion in structureless and atomistic micropores”, **Comptes Rendus Mécanique**, v. 341, pp. 469-476, 2013.
- HARRIS, K. R., ALEXANDER, J. J., GOSCINSKA., T., “Temperature and density dependence of the selfdiffusion coefficients of liquid n-octane and toluene”, **Molecular Physics**, v. 78, 235-248, 1993.
- HASHMI, S.M., SENTHILNATHAN, S., FIROOZABADI, A., “Thermodiffusion of polycyclic aromatic hydrocarbons in binary mixtures”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, pp. 184503-1 – 184503-11, 2016.
- HAUGEN, K.B., FIROOZABADI, A., “On measurement of molecular and thermal diffusion coefficients in multicomponent mixtures”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 35, pp. 17678-16782, 2006.
- HUANG D.M., SENDNER C., HORINEK D., *et al.*, “Water Slippage versus Contact Angle: A Quasiuniversal Relationship”, **Physical Review Letters**, v. 101, pp. 226101-1 – 226101-4, 2008.
- HURLE, D. T. J., JAKEMAN, E., “Soret-driven thermosolutal convection”, **Journal of Fluid Mechanics**, v. 47, pp. 667-687, 1971.
- IRVING, J. H., KIRKWOOD, J. G., “The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Thermodynamics”, **The journal of Chemical Physics**, v. 18, 817-829, 1950.

- JANCA, J., KASPÁRKOVÁ, V., HALABALOVÁ, V., *et al.*, “Micro-thermal field-flow fractionation of bacteria”, **Journal of Chromatography B**, v. 852, pp; 512-518, 2007.
- JOLLY, D. L., BEARMAN, R. J. “Molecular dynamics simulation of the mutual and self diffusion coefficients in Lennard-Jones liquid mixtures”, **Molecular Physics**, v. 41, pp. 137-147, 1980.
- JORGENSEN W.J., 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 American Chemical Society**, v. 118, pp. 11225-11236 1996.
- JORGENSEN WL, MADURA JD, SWENSON C J. “Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons”, **Journal of American Chemical Society**, v. 106, pp. 6638-6646, 1984.
- KEMPERS, L. J. T. M., “A Thermodynamic Theory of the Soret Effect in a Multicomponent Liquid”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, pp. 6541-6548, 1989.
- KENNEDY, J., EBERHART, R., “Particle Swarm Optimization”, In: **Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks**, doi: 10.1109/ICNN.1995.488968, Perth, WA, Australia, 27 November to 1 December, 1995.
- KINCAID, J. M., LI, X., HAFSKJOLD, B., “Nonequilibrium molecular dynamics calculation of the thermal diffusion factor”, **Fluid Phase Equilibria**, v. 76, pp. 113-121, 1992.
- KITA, R., POLYAKOV, P., WIEGAND, S., “Ludwig–Soret Effect of Poly(N-isopropylacrylamide): Temperature Dependence Study in Monohydric Alcohols”, **Macromolecules**, v. 40, pp. 1638-1642, 2007.
- KLEIN, M.V., **Optics**. 1 ed. New York, Wiley, 1970.
- KÖHLER, W., MÜLLER, B., “Soret and mass diffusion coefficients of toluene/nhexane mixtures”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, pp. 4367-4370, 1995.
- KÖNINGER, A., MEIER, B., KÖHLER, W., “Measurement of the Soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol–water mixtures using a beam deflection technique”, **Philosophical Magazine**, v. 89, pp. 907-923, 2009.

- KÖNINGER, A., WUNDERLICH, H., KÖHLER, W., “Measurement of diffusion and thermal diffusion in ternary fluid mixtures using a two color optical beam deflection technique”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, pp. 174506-1 – 174506-8, 2010.
- KRAMERS, H., BROEDER, J. J., “Thermal diffusion as a method for the analysis of hydrocarbon oils”, **Analytica Chimica Acta**, v. 2, pp. 687-692, 1948.
- KUANG S, GEZELTER J.D. “A gentler approach to RNEMD: Non isotropic velocity scaling for computing thermal conductivity and shear viscosity”,**The Journal of Chemical Physics**, v. 133, 164101-1 – 164101-9, 2010.
- KUANG S, GEZELTER J.D. “Velocity shearing and scaling RNEMD: a minimally perturbing method for simulating temperature and momentum gradients”, **Molecular Physics**, v. 110, pp. 691-701, 2012.
- LARRAÑAGA, M. L., BOU-ALI, M.M., LAPEIRA, E., *et al.*, “Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients of aromatic+n-alkane binary mixtures”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, pp. 134503-1 – 134503-7, 2016.
- LAW, V., BAILEY, R., “A Method for the Determination of Approximate System Transfer Functions”,**Chemical Engineering Science**, v. 18, pp. 189-202, 1963.
- LEAHY-DIOS, A. **Experimental and Theoretical Investigation of Fickian and Thermal Diffusion Coefficients in Hydrocarbon Mixtures**, Ph.D., Yale University, New Haven – USA, 2008.
- LEAHY-DIOS, A., BOU-ALI, M. M., PLATTEN, J. K., *et al.*, “Measurements of molecular and thermal diffusion coefficients in ternary mixtures”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, pp. 234502-1 – 234502-12 (2005)
- LEAHY-DIOS, A., FIROOZABADI, A., “Molecular and Thermal Diffusion Coefficients of Alkane-Alkane and Alkane-Aromatic Binary Mixtures: Effect of Shape and Size of Molecules”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, pp. 191-198, 2007.
- LEPPLA, C., WIEGAND, S., “Investigation of the Soret effect in binary liquid mixtures by thermal-diffusion-forced Rayleigh scattering (contribution to the benchmark test)”, **Philosophical Magazine**, v. 83, pp. 1989-1999, 2003.
- LI, S., SHENG, N., “On multiscale non-equilibrium molecular dynamics simulations”, **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, v. 83, pp. 998-1038, 2010.

- LIANG, Z., TSAI, H., “Molecular dynamics simulations of self-diffusion coefficient and thermal conductivity of methane at low and moderate densities”, **Fluid Phase Equilibria**, v. 297, pp. 40-45, 2010.
- LIU, X., SCHNELL, K.S., SIMON, J., *et al.*, “Diffusion Coefficients from Molecular Dynamics Simulations in Binary and Ternary Mixtures”, **International Journal of Thermophysics**, v. 34, pp. 1169-1196, 2013.
- MacGOWAN, D., EVANS, D. J., “Heat and Matter transport in binary liquid mixtures”, **Physical Review A**, v. 36, pp. 2133-2142, 1986.
- MAIER, H. A., BOPP, P. A., HAMPE, M. J., “Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation of the Thermocapillary Effect”, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 90, 833-842, 2012.
- MAIER, H. A., HAMPE, M. J., BOPP, P. A., “MD simulations of the Soret effect in simple partially miscible binary biphasic mixtures”, **Chemical Physics Letters**, 518, pp. 55-60, 2011.
- MAKRODIMITRI, Z. A., UNRUH, D. J. M., ECONOMOU, I. G., “Molecular Simulation of Diffusion of Hydrogen, Carbon Monoxide and Water in Heavy n-alkanes”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, pp. 1429-1439, 2011.
- MARTIN, M. G. and SIEPMANN, J. I., “Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, pp. 2569-1577, 1998.
- MARTÍNEZ, L., ANDRADE, R., BIRGIN, E. G., MARTÍNEZ, J. M., “Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations”, **Journal of Computational Chemistry**, v. 30, pp. 2157-2164, 2009.
- MCQUARRIE, D. **Statistical Mechanics**. 1 ed. New York, Harper e Row, 1976.
- MEZQUIA, D. A., BOU-ALI, M. M., MADARIAGA, J. A., *et al.*, “Mass effect on the Soret coefficient in n-alkane mixtures”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, pp. 084503-1 – 084503-6, 2014.
- MEZQUIA, D. A., WANG, Z., LAPEIRA, E., *et al.*, “Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficient of binary and ternary mixtures of n-hexane, n-dodecane and toluene”, **European Physical Journal**, v. 37, pp. 106-1 – 106-10, 2014.

- MIALDUN, A., SHEVTSOVA, V., “Communication: New approach for analysis of thermodiffusion coefficients in ternary mixtures”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, pp. 161102-1 – 161102-4, 2013.
- MONDELLO, M., GREY, G., “Viscosity calculations of n -alkanes by equilibrium molecular dynamics”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, pp. 9327-9336, 1997.
- MONTEL, F., BICKERT, J., LAGISQUET, A., *et al.*, “Initial state of petroleum reservoirs: A comprehensive approach”, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 58, pp. 391-402, 2007.
- MÜLLER-PLATHE, F., “A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, pp. 6082-6085, 1997.
- MÜLLER-PLATHE, F., BORDAT, P., “Novel Methods in Soft Matter Simulation (Reverse Non-equilibrium Molecular Dynamics Chapter)”, In: KARTTUNEN, M., VATTULAINEN, I., LUKKARINEN, A., **Novel Methods in Soft Matter Simulation**, 1 ed. Germany, Springer, 2003.
- MÜLLER-PLATHE, “Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids”, **Physical Review E**, v. 55, pp. 4894-4898, 1999.
- MUTORU, J. W., SMITH, W., O’HERN, C., FIROOZABADI, A., “Molecular dynamics simulations of diffusion and clustering along critical isotherms of medium-chain n-alkanes”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, 024317-1 – 024317-11, 2013.
- NATH, S.K., ESCOBEDO F.A., PABLO J.J., “On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, pp. 9905-9911, 1998.
- NIETO-DRAGHI, C., AVALOS, J. P., “Computing the Soret coefficient in aqueous mixtures using boundary driven non equilibrium molecular dynamics”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, pp. 114503-1 114503-8, 2005.
- NIKPOOR, M. H., KHARRAT, R., CHEN, Z., “Modeling of Compositional Grading and Plus Fraction Properties Changes with Depth in Petroleum Reservoirs”, **Petroleum Science and Technology**, v. 29, pp. 914-923, 2011.
- ONSAGER, L., “Reciprocal relations in irreversible processes. I.”, **Physical Review**, v. 37, pp. 405-426, 1931.

- ONSAGER, L., "Reciprocal relations in irreversible processes. II.", **Physical Review** v. 38, pp. 2265-2279, 1931.
- OURIQUE, C. O., BISCAIA JR, E. C., PINTO., J. C., "The use of particle swarm optimization for dynamical analysis in chemical processes", **Computers & Chemical Engineering**, v. 26, pp. 1783-1793, 2002.
- PAOLINI, G. V., CICCOTTI, G., "Cross thermotransport in liquid mixtures by nonequilibrium molecular dynamic", **Physical Review A**, v. 35, pp. 5156-5166, 1987.
- PERRONACE, A., CICCOTTI, G., LEROY, F., *et al.*, "Soret coefficient for liquid argon-krypton mixtures via equilibrium and non equilibrium molecular dynamics: A comparison with experiments", **Physical Review E**, v. 66, pp. 031201-1 – 031201-15, 2002.
- PERRONACE, A., LEPPLA, C., LEROY, F., *et al.*, "Soret and mass diffusion measurements and molecular dynamic simulations of n-pentane–n-decane mixtures", **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, pp. 3718-3729, 2002.
- PERRY, R.H., GREEN, D.W., **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7 ed. New York, McGrawHill, 1997
- PETZOLD, L. R., "A description of DASSL: A differential/algebraic system solver." In: **Proceedings of 10th IMACS World Congress**, Montreal, Canada, August 1982.
- PLATTEN, J. K., BOU-ALI, M. M., DUTRIEUX, J. F., "Precise determination of the Soret, thermodiffusion and isothermal diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (contribution of the University of Mons to the benchmark test)", **Philosophical Magazine**, v. 83, pp. 2001-2010, 2003.
- PLATTEN, J. K., "The Soret Effect: A Review of Recent Experimental Results", **Journal of Applied Mechanics**, v. 73, pp. 5-15, 2006.
- PLATTEN, J.K., BOU-ALI, M.M., COSTESÈQUE, P., "Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures", **Philosophical Magazine**, v. 83, pp. 1965-1971, 2003.
- PLIMPTON, S., "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics", **Journal of Computational Physics**, v. 117, pp. 1-15, 1995.
- POLYAKOV, P., MULLER-PLATHE, F., WIEGAND, S., "Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics Calculation of the Soret Coefficient in Liquid

- Heptane/Benzene Mixtures”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, pp. 14999- (2008)
- POLYAKOV, P., WIEGAND, S., **Thermodiffusion: Basics and Applications** In: BOU-ALI, M.M., PLATTEN, J. K., pp. 399–407, Mondragon, Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala, 2006.
- RAABE, G., SADUS, R.J., “Molecular dynamics simulation of the effect of bond flexibility on the transport properties of water”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, pp. 104512-1 – 104512-8, 2012.
- RAHMAN, M. A., SAGHIR, M. Z., “Thermodiffusion or Soret effect: Historical review”, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 73, pp. 693-705, 2014.
- RAPAPORT, D. C., **The Art of Molecular Dynamics Simulation**, 2 ed. New York, Cambridge University Press, 2004.
- SARMAN, S., Evans, D. J.,. “Heat flow and mass diffusion in binary Lennard-Jones mixtures”, **Physical Review A**, v. 45, pp. 2370-2379, 1992.
- SCHWAAB, M., BISCAIA Jr, E. C., MONTEIRO, J. L., *et al.*, “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, **Chemical Engineering Science**, v. 63, pp. 1542-1552, 2008.
- SCHWAAB, M., PINTO, J.C., “Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic Constant”, **Chemical Engineering Science**, v. 62, pp. 2750-2764, 2007.
- SECHENY, V. V., LEGROS, J., SHEVTSOVA, C., “Optical properties of binary and ternary liquid mixtures containing tetralin, isobutylbenzene and dodecane”,**The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 62, pp. 64-68, 2013.
- SHINODA, W., SHIGA, M., MIKAMI, M., “Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress”, **Physical Review B**, v. 69, pp. 134103-1 – 134103-8, 2004.
- SHUKLA, K., FIROOZABADI, A., “A New Model of Thermal Diffusion Coefficients in Binary Hydrocarbon Mixtures”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, pp. 3331-3342, 1998.
- SIMON, J. M., DYSTHE, D. K., FUCHS, A.H., “Thermal diffusion in alkane binary mixtures. A molecular dynamics approach”, **Fluid Phase Equilibria**, v. 150-151, pp. 151-159, 1998.

- SIMON, J. M., ROUSSEAU B., DYSTHE, D. K., *et al.*, “Methane – n-decane mixtures by molecular dynamics using spherical and flexible multicenter models”, **Entropie**, v. 217, pp. 29-32, 1999.
- SPIEGEL, E. A., “Convection in stars-II: special effects”, **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 10, pp. 261-304, 1972.
- SRINIVASAN S., SAGHIR, M. Z., **Thermodiffusion in Multicomponent Mixtures: Thermodynamic, Algebraic and Neuro-Coputing Models**, 1 ed. New York, Springer, 2013.
- SRINIVASAN, S., SAGHIR, M.Z., “Experimental approaches to study thermodiffusion –A review”, **International Journal of Thermal Sciences**, v. 50, pp. 1125-1137, 2011.
- STANDART, G. L., TAYLOR, R., KRISHNA, R., “Maxwell-Stefan formulation of irreversible thermodynamics for simultaneous heat and mass-transfer”, **Chemical Engineering Communications**, v. 3, pp. 277-289, 1979.
- STEINHART, J.S., HART,S., “Calibration curves for thermistors”, **Deep-Sea Research and Oceanography Abstracts**, v. 15, pp. 497-503, 1968.
- TAMIO, I., HAFSKJOLD,B., “Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and through liquid-gas interface”, **Molecular Physics**, v. 81, pp. 251-261, 1994.
- TAYLOR, R., KRISHNA, R., **Multicomponent Mass Transfer**. 1 ed. New York, Wiley-Interscience, 1993.
- TORRES, J. F., KOMIYA, A., HENRY, D., *et al.*, “Measurement of Soret and Fickian diffusion coefficients by orthogonal phase-shifting interferometry and its application to protein aqueous solutions”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, pp. 074203-1 – 074203-21, 2013.
- TOXVAERD, S. “Molecular dynamics calculation of equation of state of alkanes”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 93, 4290-4295, 1990.
- VAN GEET, A. L., ADAMSON, A. W., “Prediction of diffusion coefficients for liquid n-alkane mixtures”, **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 57, pp. 62-66 1965.
- WIEGAND, S., “Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions”, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, pp. R357-R379, 2004.

- WIRNSBERGER, P., FRENKEL, D., DELLAGO, C., “An enhanced version of the heat exchange algorithm with excellent energy conservation properties”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 143, pp. 124104-1 – 124104-8, 2015.
- WITTKO, G., KÖHLER, W., “On the temperature dependence of thermal diffusion of liquid mixtures”, **Europhysics Letters**, v. 78, 46007-1 – 46007-7, 2007.
- WITTKO, G., KÖHLER, W., “Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique” **Philosophical Magazine**, v. 83, pp. 1973-1987, 2003.
- WU Y, TEPPER HL, VOTH GA. “Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, pp. 024503-1 – 024503-12, 2006.
- WÜRGER, J, “Is Soret equilibrium a non-equilibrium effect?”, **Comptes Rendus Mécanique**, v. 341, 438-448, 2013.
- YAWLS, C.L., **Transport properties of chemicals and hydrocarbons: viscosity, thermal conductivity, and diffusivity of C1 to C100 organics and Ac to Zr inorganics**. 1 ed. New York, William Andrew Inc, 2009.
- ZHANG M., LUSSETTI E., SOUZA L. E. S., *et al.*, “Thermal Conductivities of Molecular Liquids by Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, pp. 15060-15067, 2005.
- ZHANG, K. J., BRIGGS, M. E., GAMMON, R. W., *et al.*, “Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, pp. 6881-6892, 1996.
- ZHANG, M. **Thermal Diffusion in Liquid Mixtures and Polymer Solutions by Molecular Dynamics Simulations**. Dr. rer. nat. Dissertation, Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, Alemanha, 2006.
- ZHANG, M., MÜLLER-PLATHE, F., “Reverse nonequilibrium molecular-dynamics calculation of the Soret coefficient in liquid benzene/cyclohexane mixtures”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, pp. 124502-1 – 124502-8, 2005.
- ZHAO, Y. H., ABRAHAM, M. H., ZISSIMOS., A. M., “Fast Calculation of van der Waals Volume as a Sum of Atomic and Bond Contributions and Its Application to Drug Compounds”, **The Journal of Organic Chemistry**, v. 79, pp. 7368-7373, 2003.

ZIMMERMANN, G., MÜLLER, U., “Benard convection in a two-component system with Soret effect”, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 35, pp. 2245-2256, 1992.