



**Design computacional de mesoestruturas de  
sílica para captura e sequestro de CO<sub>2</sub>:  
controlando fluidos supercríticos nanoconfinados**

***Yuri Menzl Celaschi***

Dissertação de Mestrado

Orientador: Caetano Rodrigues Miranda

Abril de 2014  
Nanociências e Materiais Avançados  
Universidade Federal do ABC



**Design computacional de mesoestruturas de  
sílica para captura e sequestro de CO<sub>2</sub>:  
controlando fluidos supercríticos nanoconfinados**

***Yuri Menzl Celaschi***

Trabalho apresentado para a obtenção do  
título de Mestre em Nanociências e Materiais  
Avançados, sob orientação do Professor Doutor  
Caetano Rodrigues Miranda.

Abril de 2014  
Nanociências e Materiais Avançados  
Universidade Federal do ABC



“Quero ouvir mais sobre Sam, papai. Por que ele não falou mais coisas, papai? É disso que eu gosto. Acho engraçado. E Frodo não teria ido muito longe sem Sam, teria, papai?”

*J. R.R. Tolkien. Senhor dos Anéis: As Duas Torres. Página 331*

## **Agradecimentos**

---

Agradeço aos colegas do grupo Nanopetro, Aline, Rochele, Verônica e Rafael pelo companheirismo e as boas risadas.

Agradeço aos amigos, Lucas Stori e James Almeida pela paciência e ajuda para o desenvolvimento dos códigos e pelas horas perdidas me ensinando a teoria.

Agradeço ao “tio do dog”, Edson pelos momentos de reflexão e discussão filosófica na barraca de cachorro quente.

Agradeço aos amigos, Edison, Álvaro, Lucas “Meia Noite”, Paka, Mariana e o Gustavo pelas boas risadas.

Agradeço a todos os demais amigos que compartilharam este momento comigo, desde o ingresso até a conclusão desta etapa.

Agradeço aos meus pais, Sergio e Elizabeth por me incentivarem a seguir caminho na área acadêmica de ensino superior.

Agradeço a Luana, minha namorada, pela paciência e ajuda que, sem as quais, não seria possível a conclusão desse projeto.

Agradeço ao meu orientador, Caetano Rodrigues Miranda, pela oportunidade de seguir adiante com um projeto que começou em idos de 2009 e foi concluído, embora parcialmente, nesta dissertação.

Agradeço a UFABC pela oportunidade do mestrado e pela bolsa inicial de mestrado, ao CNPQ pelo suporte financeiro e ao Cenapad-SP pelo ambiente computacional.

# Sumário

---

Agradecimentos.....	viii
Sumário .....	ix
Resumo .....	xi
Abstract .....	xii
1 Introdução.....	1
1.1 Problemas ambientais.....	1
1.2 Propriedades termodinâmicas do CO <sub>2</sub> .....	2
1.3 Soluções para captura e sequestro de CO <sub>2</sub> .....	4
1.3.1 Transporte de CO <sub>2</sub> .....	4
1.3.2 Sequestro geológico e EOR .....	4
1.3.3 Mesoestruturas de sílica.....	7
1.4 Confinamento de fluidos.....	9
1.5 Simulações computacionais para captura de carbono .....	11
1.6 Objetivos do trabalho .....	13
2 Metodologia .....	14
2.1 Simulações computacionais.....	14
2.2 Dinâmica molecular clássica (DM) .....	18

2.3	Propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas .....	24
2.3.1	Distribuição radial de pares, $G(r)$ .....	25
2.3.2	Coeficiente de difusão .....	26
2.3.3	Perfil de densidade.....	27
2.3.4	Tensão interfacial.....	27
2.4	Modelos computacionais de mesoestruturas .....	30
3	Resultados e Discussão .....	35
3.1	Propriedades estruturais .....	35
3.1.1	Distribuição radial de pares, $G(r)$ .....	35
3.1.2	Perfil de densidade.....	39
3.2	Propriedades dinâmicas .....	46
3.2.1	Coeficiente de difusão .....	46
3.3	Propriedades termodinâmicas.....	51
3.3.1	Tensão interfacial.....	51
4	Conclusões .....	60
5	Perspectivas .....	62
	Referências Bibliográficas .....	63
	Apêndice 1.....	75

## Resumo

---

Neste trabalho, estudamos os efeitos de confinamento de  $\text{CO}_2$  em estruturas mesoporosas de sílica. Inicialmente modelamos quatro canais cilíndricos de diferentes diâmetros (1, 2, 3, 4nm), a partir de uma matriz computacional de sílica amorfa. Os canais foram criados utilizando código próprio baseado no método Monte Carlo com algoritmo Metropolis. O código permite criar diferentes ambientes químicos na superfície do canal, isto é, gerar diferentes proporções de terminações  $\text{SiOH}$ ,  $\text{Si(OH)}_2$  e  $\text{Si(OH)}_3$ , de modo a descrever distintos graus de hidrofiliidade da superfície. As propriedades estruturais, de transporte e termodinâmicas do  $\text{CO}_2$  confinado nos poros foram determinadas via simulações de dinâmica molecular. Os potenciais interatômicos utilizados foram o EPM-2 para o  $\text{CO}_2$  e Cruz-Chu para a mesoestrutura. Variamos a pressão entre 50 e 200 atm, mantendo a temperatura constante em 300K. A variação de terminações de  $\text{SiOH}$  foram de 13%, 50%, 87% e 100%. Foi obtido que a função radial de pares não se altera significativamente com a pressão, hidrofiliidade ou diâmetro dos canais. O perfil de densidade mostrou que o  $\text{CO}_2$  tem preferência de adsorver na superfície dos canais. Observamos que o  $\text{CO}_2$  apresenta diferenças em suas propriedades de transporte quando se encontra em regime nanoconfinado, sendo o coeficiente de difusão duas ordens de magnitude menor quando confinado em relação ao *bulk* do  $\text{CO}_2$  na fase supercrítica. A difusão aumenta entre 50 e 100 atm (fase gasosa) permanecendo constantes nas demais pressões (fase supercrítica). Também é observado que a difusão aumenta com o aumento do raio dos canais e se mantém aproximadamente constante quando se varia a hidrofiliidade da superfície. Obtivemos que a tensão interfacial cresce à medida que a hidrofiliidade aumenta, o mesmo ocorrendo com o aumento do diâmetro e da pressão. Essas características indicam que o  $\text{CO}_2$  é um fluido com propriedades interessantes para injeção em processos de recuperação melhorada de petróleo e no contexto de captura e sequestro de  $\text{CO}_2$ , de ser adsorvido em estruturas mesoporosas de sílica.

## Abstract

---

We have studied the effects of confined  $\text{CO}_2$  in mesoporous silica structures. Four channels with different diameters (1, 2, 3, 4 nm) have been computationally modeled using an amorphous silica matrix. The channels were created using an own code based on the Monte Carlo method with Metropolis algorithm. In order to describe different degrees of hydrophilicity of the surface, this code allows us to create different chemical environments onto to the surface of the channels by generating different ratios of terminations  $\text{SiOH}$ ,  $\text{Si(OH)}_2$  and  $\text{Si(OH)}_3$ . The structural, thermodynamic and transport properties of confined  $\text{CO}_2$  in the silica pores were studied using classical molecular dynamics. The interactions between atoms were described by applying the EPM-force field for  $\text{CO}_2$  and the Cruz-Chu one to mesostructure. The mixing potential rules by Lorentz-Berthelot has been used. The pressure was varied between 50 and 200 atm, keeping the temperature constant at 300K. Variations of  $\text{SiOH}$  terminations were 13%, 50%, 87% and 100%. The obtained radial distribution functions do not change significantly with pressure, hydrophilicity or channel diameter. Density profile shows that  $\text{CO}_2$  adsorbs preferentially on the surface of the channel. The  $\text{CO}_2$  has significant differences on its transport properties when it is in a nanoconfined regime compared with the bulk one. Diffusion coefficient for confined  $\text{CO}_2$  was found to be two orders of magnitude smaller than the bulk  $\text{CO}_2$  in the supercritical phase. It is also noted that the diffusion increases with increasing radius of the channel, and it remains approximately constant by varying the surface hydrophilicity. It also increases between 50 and 100 atm (gas phase) and then does not change significantly at higher pressure (supercritical phase). The interfacial tension increases with increasing hydrophilicity and the same behavior occurs with increasing diameter and pressure. These physical-chemical properties indicates that  $\text{CO}_2$  is an interesting fluid for enhanced oil recovery and in the context of Carbon capture and storage (CCS),  $\text{CO}_2$  was found to be adsorbed on mesoporous silica structures.



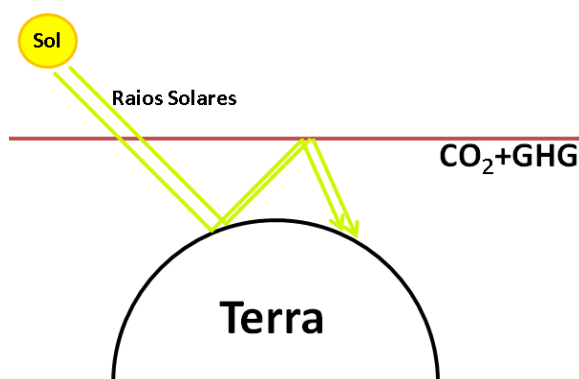
# 1 Introdução

---

## 1.1 Problemas ambientais

O aquecimento global devido ao efeito estufa é uma das principais preocupações ambientais e está se discutindo formas de reduzi-lo. Esse fenômeno é causado pelo acúmulo de gases na atmosfera, fazendo com que a radiação solar incidente na crosta terrestre reflita e não consiga deixar a atmosfera, refletindo novamente para a superfície do planeta (como mostrado na figura 1.1). Um dos principais gases responsáveis por esse fenômeno é o  $\text{CO}_2$  [1].

A concentração de  $\text{CO}_2$  aumentou em torno de 28%, do período pré-industrial até 2004, sendo que 70% deste efeito ocorreu entre 1970 e 2004 [1]. Antes desse aumento recente, a concentração de  $\text{CO}_2$  no último milênio, um período em que o clima global era estável, flutuando em torno de 10 ppmv, estando por volta de 370 ppmv [1].



**Figura 1.1: Representação esquemática do efeito estufa, sendo GHG os demais gases responsáveis por esse fenômeno ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , HFCs, PFCs,  $\text{SF}_6$ ) [2].**

Dentro de um contexto global, a primeira reunião para tentar encontrar soluções para o aquecimento global ocorreu no Rio de Janeiro em 1992 [3]. Em 1997, ocorreu à segunda, desta vez em Quioto (Japão) [4], onde, foi decidido que os países participantes teriam direito a uma cota de emissão de  $\text{CO}_2$ , buscando conter e reverter a alta taxa ou altas concentrações de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, visando a redução do efeito

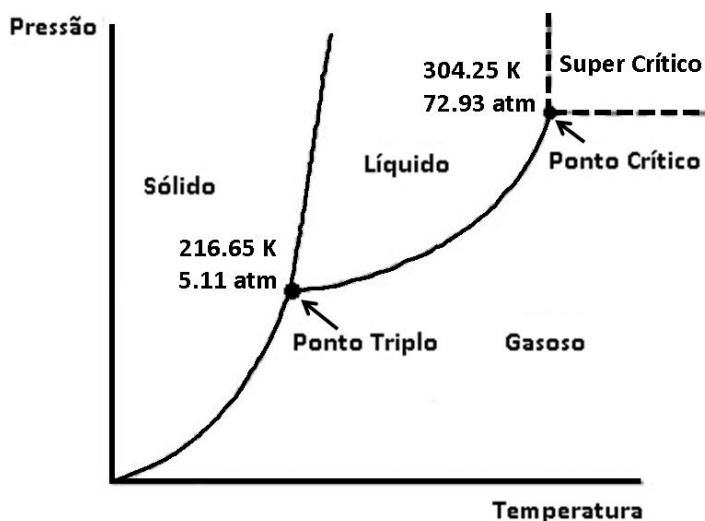
estufa. A concentração excessiva deste gás na atmosfera, bem como outros poluentes, tais quais: hidrocarbonetos de baixo peso molecular, aldeídos, óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos fluorados, podendo provocar, entre outros danos, o degelo das calotas polares, resultando na inundação das regiões costeiras dos continentes. Também, nessa conferência, foi formado o conceito de sequestro e captura de  $\text{CO}_2$  (CCS). Este processo busca a remoção do  $\text{CO}_2$  e que já ocorre de maneira natural em oceanos, florestas e em outros lugares, onde, os organismos realizam processos fotossintetizantes, capturando o  $\text{CO}_2$  e liberando oxigênio na atmosfera. Esse fenômeno é fundamental para a manutenção da vida na superfície da Terra. Outras duas reuniões também relacionados a este tema, foram a de Copenhague (2009) [5] e a Rio+20 (2012) [6], em ambas foram revisadas as cotas de emissão de  $\text{CO}_2$  e propostas foram feitas para que o desenvolvimento econômico dos países participantes continuasse, sem a quebra deste limite.

## **1.2 Propriedades termodinâmicas do $\text{CO}_2$**

O dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , é um composto molecular binário constituído de um átomo de carbono e dois átomos de oxigênio. Ele é um dos gases constituintes da atmosfera e é responsável por efeitos vitais para a sobrevivência dos seres vivos, pois é consumido na fotossíntese e liberado como oxigênio molecular na atmosfera. Sua composição atual na atmosfera é de cerca de 370 ppmv [7].

O  $\text{CO}_2$  é incolor, mais denso que o ar e apresenta um odor irritante as narinas e, em condições normais de temperatura e pressão, apresenta-se no estado gasoso, porém, como todas as substâncias, seu estado físico varia com a temperatura e

pressão, sendo esse comportamento descrito pelo o diagrama de fases. A figura 1.3 apresenta o diagrama de fases para o CO<sub>2</sub> em relação à temperatura e pressão.



**Figura 1.3: Diagrama de fases para o CO<sub>2</sub> em relação à variação de temperatura e pressão.**  
Adaptado de [8]

Analizando o diagrama de fases da figura 1.2, para sistemas com temperatura superior a 304,25 K e pressões superiores a 72,93 atm, o CO<sub>2</sub> se encontra no estado supercrítico, ou seja, o fluido apresenta características do estado líquido e do estado gasoso simultaneamente, apresentando baixa viscosidade, característica dos gases e alta densidade, característica dos líquidos. Outro ponto de interesse que pode ser obtido no diagrama de fases é o ponto triplo, onde o sistema se encontra, ao mesmo tempo, nos três estados físicos. Uma característica deste ponto é que seriam as condições mínimas de temperatura e pressão para que haja o estado líquido de uma substância. Para o CO<sub>2</sub> os valores são 216.65 K para a temperatura e 5,11 atm para a pressão.

### 1.3 Soluções para captura e sequestro de CO<sub>2</sub>

#### 1.3.1 *Transporte de CO<sub>2</sub>*

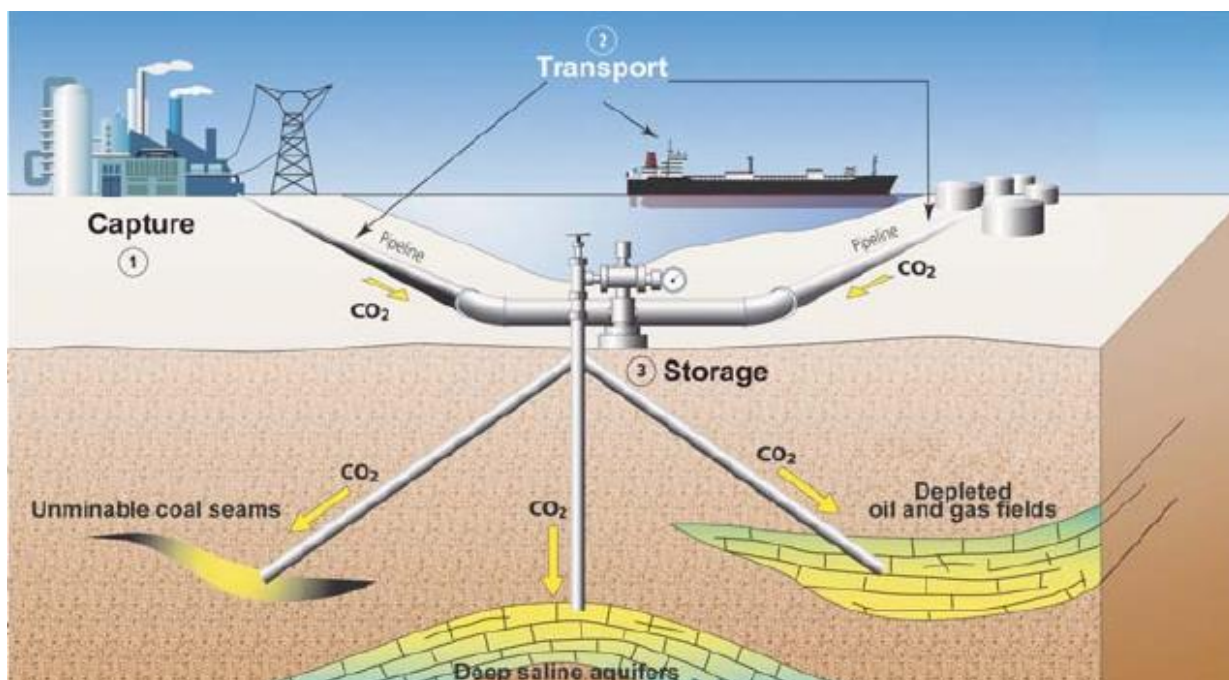
Com o intuito de resolver o problema do aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas na tentativa de reduzir a emissão desses gases. Uma dessas tecnologias é o transporte do CO<sub>2</sub>, proveniente de fontes antropogênicas, para posterior armazenagem ou utilização para a recuperação melhorada de petróleo (EOR), sendo que o meio de transporte utilizado depende da distância a ser transportada, quantidade e composição do CO<sub>2</sub> [9]. Esse processo costuma ocorrer com a transformação do CO<sub>2</sub> do estado gasoso um fluido supercrítico, sendo esse estado mais apropriado devido ao fato de sua alta densidade, semelhante aos líquidos, e suas características favoráveis de escoamento, semelhante aos gases. Usualmente o CO<sub>2</sub> é transportado em condições de temperatura e pressão acima das condições críticas, 31,1 °C e 73,03atm [10]. Um dos meios de transporte do CO<sub>2</sub> supercrítico é através de dutos condutores, sendo possível o armazenamento deste em cavidades geológicas ou para a EOR.

#### 1.3.2 *Sequestro geológico e EOR*

O CO<sub>2</sub> pode ser armazenado em cavidades geológicas estáveis, principalmente aquíferos salinos, poços petrolíferos e de gás esgotados e em minas profundas de carvão, capturando esse fluido por centenas ou milhares de anos, evitando assim sua subsequente emissão para a atmosfera [10]. Além dessa excelente aplicação, o uso deste CO<sub>2</sub> em poços petrolíferos também visa outro processo, a recuperação melhorada de petróleo (EOR), onde é possível a otimização da extração do petróleo presente no interior das rochas. Para essa captura e armazenagem,

existem quatro possibilidades: i) captura física abaixo de rochas impermeáveis ou com permeabilidade baixa, ii) dissolvido em salmoura, iii) captura mineral onde o  $\text{CO}_2$  reage com a superfície da rocha formando carbonatos e iv) captura por capilaridade usando os poros presentes nas rochas [10]. A figura 1.3 representa o procedimento característico de sequestro geológico do  $\text{CO}_2$ , onde a captura se inicia, principalmente, na área industrial e, então, pode ser transportada diretamente para as formações geológicas, ou ser transportada para locais de armazenagem não geológicos, por exemplo, armazenagem em cilindros de alta pressão.

A importância de se estudar o processo de captura de  $\text{CO}_2$  desde a captura do gás até seu armazenamento, é possível prever técnicas para melhorar e aperfeiçoar este processo. Além disso, Vekki Kuuskraa, presidente da *Advanced Resources International*, mostrou que a expectativa do uso do  $\text{CO}_2$  proveniente de meios antropogênicos crescerá mais de cinco vezes até 2020 [11]. O estudo experimental pode ser bastante custoso, tanto pelo material, quanto pela estrutura e também pela segurança necessária. Isso torna o estudo computacional desse processo como uma possibilidade a custo relativo baixo. A figura 1.3 mostra as principais etapas do procedimento necessário no processo de captura industrial de  $\text{CO}_2$  e, com isso, é possível dividir o estudo computacional nestas etapas.

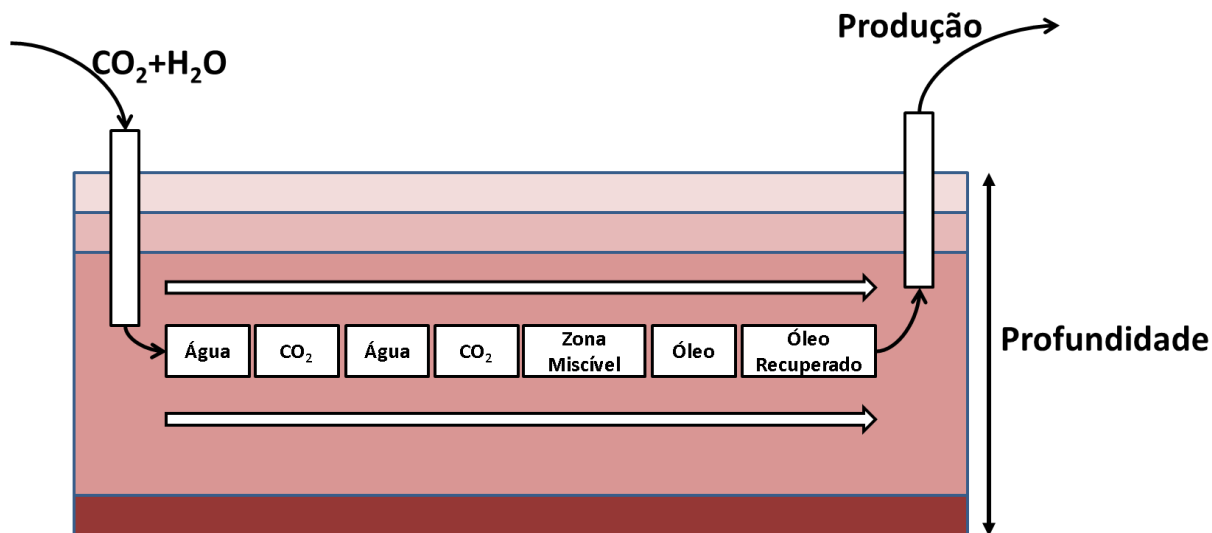


**Figura 1.3: Possíveis soluções para a captura de CO<sub>2</sub> utilizando o sequestro geológico.**

Retirado de

[http://www.ifpenouvelles.com/content/download/69147/1492424/version/6/file/Geological-Storage-of-CO2\\_IFPEN-s-Solutions.pdf](http://www.ifpenouvelles.com/content/download/69147/1492424/version/6/file/Geological-Storage-of-CO2_IFPEN-s-Solutions.pdf).

Após a exploração primária em reservatórios de petróleo ter sido concluída, existe ainda uma quantidade explorável do óleo retido nas rochas, e técnicas de remoção podem ser utilizadas, por isso o estudo do EOR é muito importante. Normalmente, no processo de extração do óleo, apenas uma faixa de 20 a 40% da totalidade do óleo no poço é extraída, utilizando técnicas de EOR, essa faixa aumenta para 30 a 60% da quantidade de óleo no poço [12]. Esse aumento de produtividade é a motivação necessária para a melhoria dos processos de EOR. Atualmente uma das técnicas mais eficientes é a injeção de CO<sub>2</sub> no estado supercrítico no interior destes poços. Do ponto de vista atomístico Lucas S. Lara et al. [13] mostraram que o CO<sub>2</sub> é um dos melhores fluídos para a EOR, devido a sua baixa tensão interfacial e alta difusividade, requerimentos importantes para que um fluido tenha boa aplicabilidade em EOR.



**Figura 1.4: Diagrama de EOR com CO<sub>2</sub> supercrítico. Em tons de vermelho as diferentes camadas de rochas.**

A figura 1.4 ilustra o processo de EOR com CO<sub>2</sub> em poços petrolíferos, onde inicialmente um poço de injeção é criado para a inserção de CO<sub>2</sub> e água na cavidade geológica. A água tem a função de ser o solvente responsável por transportar o CO<sub>2</sub> supercrítico. Segundo resultados de dinâmica molecular obtidos pelo grupo [13], este fluido é miscível com óleo presente incrustado nas rochas. Nesse trabalho, mostrou-se que o CO<sub>2</sub> consegue remover de maneira melhorada devido ao aumento da tensão interfacial entre o óleo e a rocha, fazendo com que o óleo seja removido das rochas, pois sua molhabilidade é reduzida. Assim, o CO<sub>2</sub> consegue remover uma maior quantidade de óleo que outros fluidos em processos normais de injeção. Esse processo já é largamente utilizado para a remoção do óleo aprisionado nas rochas constituintes do poço.

### 1.3.3 Mesoestruturas de sílica

Outra solução para o problema da captura é o uso de adsorventes a baixas temperaturas. Neste processo, o objetivo é encontrar materiais com alta capacidade de adsorção que tenham uma alta capacidade de armazenar o CO<sub>2</sub> em temperaturas

baixas, alta seletividade ao CO<sub>2</sub>, rápida cinética de adsorção/desadsorção, boas propriedades mecânicas, estabilidade química e preferencialmente um baixo custo de síntese. As possibilidades se dividem em estruturas mesoporosas, dentre as mais utilizadas as de sílica, interfaces metal-orgânicas e adsorventes funcionalizados, principalmente com aminas [10].

Um dos principais adsorventes de CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas são as mesoestruturas de sílica, devido a fraca interação entre o CO<sub>2</sub> e a superfície [10]. A grande relevância dessas mesoestruturas é que elas podem ser facilmente funcionalizadas, permitindo assim o aumento da afinidade com o CO<sub>2</sub>. Exemplos de mesoestruturas de sílica, já com larga utilização experimental, são as estruturas SBA-15 [14, 15, 16] e MCM-41 [17,18,19].

Yu Jing et al. [14] estudou uma série de mesoestruturas SBA-15 funcionalizadas e observou que as aminas primárias são os sítios responsáveis pela adsorção na superfície das mesoestruturas de sílica e que os dendrímeros de aminas reduzem à resistência a difusão para o CO<sub>2</sub>. Já Raúl Sanz et al. [15] mostrou que as superfícies duplamente funcionalizadas, sendo um processo onde é realizada uma funcionalização seguida por outra, apresentam uma taxa de adsorção menor do que as superfícies funcionalizadas de maneira única.

As rochas sedimentares, grupo do qual a qual a sílica faz parte, são criadas a partir da deposição de sedimentos que vão se compactando com o tempo. É conhecido que estes tipos de rochas são compostos por poros de diferentes ordens de tamanho variando de micrometro a nanometro [20]. Estes poros costumam ser originários pela presença de argilas no interior destas rochas sedimentares [21]. Essa característica da



sílica, aliada ao baixo custo, é o que faz com que esse material seja um dos mais estudados para o confinamento de CO<sub>2</sub>, já que este fluido pode percolar por esses poros já presentes, permitindo que ele seja facilmente armazenado no interior das cavidades geológicas.

Tendo em vista essas características apresentadas nesta seção, o estudo de confinamento do CO<sub>2</sub> em matrizes de sílica amorfa é uma motivação para o estudo de captura e sequestro de CO<sub>2</sub>.

#### 1.4 Confinamento de fluidos

O estudo de confinamentos de fluidos em escala nanométrica começou com a descoberta dos nanotubos de carbono por lijima em 1991 [22]. A aplicação dessa tecnologia é presente está sendo estudada nas mais diversas áreas, com grande enfoque na área de EOR e captura de CO<sub>2</sub>. As moléculas confinadas têm suas propriedades físico-químicas afetadas, entre elas as estruturais, dinâmicas e, possivelmente, as termodinâmicas. Um exemplo bastante explorado é o confinamento de água, onde as propriedades são alteradas em relação a sua forma *bulk* [23]. NO caso da água confinada, ocorre a presença de duas fases diferentes no confinamento da água, a primeira congela na temperatura esperada para o *bulk* e outra fase, essa adsorvida à superfície do poro, congela em uma temperatura diferente [24].

Yu Jing et al. [25] pesquisou sobre as características estruturais e de adsorção em matrizes MCM-41 e obteve que a adsorção de CO<sub>2</sub> depende da funcionalização da superfície do poro e também que essa mesoestrutura funcionalizada com aminas pode ser melhor explorada para a captura do CO<sub>2</sub>. Amitesh Maiti [26] publicou um estudo sobre os diferentes processos de captura de CO<sub>2</sub> usando dinâmica molecular, sendo i)

solventes líquidos tipo aminas, carbonatos e líquidos iônicos, ii) Adsorventes microporosos do tipo zeólitas, carbono ativo e interface metal-orgânico, iii) (3) adsorventes sólidos como óxidos metálicos e cerâmicas iônicas e iv) membranas seletoras à base de polímeros ou materiais inorgânicos.

Santiago Builes e Lourdes F. Veja [27] estudaram a captura do CO<sub>2</sub> na mesoestrutura MCM-41 passivada com terminações amina utilizando simulações Monte Carlo e mostraram que as melhores terminações para a captura de CO<sub>2</sub> são as cadeias polifenílicas longas. Jianhai Zhou et al. [28] estudaram também a captura de CO<sub>2</sub> na mesoestrutura MCM-41, porém eles utilizaram uma específica a 5A-MCM-41 com adição de íons Ca<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup>, onde a mesoestrutura apresenta 5 Å nas cavidades e concluíram que a presença de íons aumenta a adsorção do CO<sub>2</sub>.

Já em uma área mais próxima deste projeto, Lucas Stori de Lara et al. [13] estudaram a molhabilidade, a difusividade e a orientação molecular de uma superfície confinada de sílica preenchida com óleo e diversos gases, buscando entender o comportamento deste fluido para a recuperação melhorada de petróleo (EOR) e obtiveram que, para o CO<sub>2</sub>, a tensão interfacial diminui e a difusividade aumenta com o aumento da temperatura e pressão, fazendo com que esse fluido seja um dos melhores para a injeção em EOR.

Outro fluido que também é estudado, este mais recentemente, é o gás de xisto. Este fluido é um gás natural encontrado capturado em rochas conhecidas como xisto, um conjunto de rochas metamórficas presentes a grande profundidade da crosta terrestre. Embora já fosse conhecida, a quantidade que foi extraída era tão pouca que não foi considerado como fonte de gás natural, mesmo apresentando uma quantidade

razoável de hidrocarbonetos [29]. Existe desde 1821 a produção de pequenas quantidades deste tipo de fluido [29]. Porém com a melhora da tecnologia, a produção deste tipo de gás vem sendo estimulada por incentivo de governos, demonstrações tecnológicas e taxas de crédito [29]. Em 2013, a produção de gás de xisto, só nos EUA, foi de 250 bilhões de metros cúbicos, representando aproximadamente 35% de toda a produção de gás natural daquele ano [29]. Estima-se que no mundo existem aproximadamente 31,1 trilhões de metros cúbicos de gás de xisto, dos quais 7,3 trilhões podem ser recuperados [29].

O preço necessário para a extração, após melhoras na tecnologia, se mostra tão competitivo que governos classificaram o gás de xisto como uma fonte renovável de gás natural [29]. Porém, o processo de produção deste tipo de fluido pode causar à contaminação dos aquíferos mais próximos à superfície, devido à utilização para o resfriamento dos equipamentos e também facilitar a fuga de metano aprisionado. Fazendo com que acelere o processo de aquecimento global. Por isso, o desenvolvimento de técnicas menos prejudiciais ao meio ambiente devem ser estudadas e, devido a isso o gás de xisto ainda não é utilizado em sua plenitude.

### **1.5 Simulações computacionais para captura de carbono**

As tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> podem ser divididas em três grupos: i) absorvente, onde ocorre a captura do CO<sub>2</sub> pelo solvente, ii) adsorvente, usando materiais funcionalizados e iii) usando membranas, onde estas separam os gases [30]. Atualmente, apenas o método de absorção é usando na indústria, por isso alguns grupos de pesquisadores estão trabalhando com técnicas computacionais para entender as propriedades de diferentes materiais para a captura do CO<sub>2</sub> [31].

Algumas dessas técnicas que estão sendo utilizadas são a absorção em líquidos iônicos [32], a captura em zeólitas [32,33,34], matrizes metalorgânicas [34,35,36] e matrizes zeólitas com metais de transição em coordenação tetraédrica com terminações imidazol [37]. O número de topologias possíveis é muito grande, sendo, muito difícil ou mesmo impossível estudar experimentalmente todas elas. Tentando resolver esse problema, as técnicas computacionais são utilizadas [30].

Por exemplo, Cesar Cadena et al. [32] estudou líquidos iônicos a base de imidazóis buscando entender a alta solubilidade de  $\text{CO}_2$  nestes tipos de fluidos. Um líquido iônico é um sal ionizado, ou seja, ele se encontra dissociado em um solvente em forma iônica, existindo sempre um cátion (íon positivo) e um ânion (íon negativo). Os resultados mostraram que a alta solubilidade de  $\text{CO}_2$  tem relação com o ânion, mostrando que o ânion  $\text{PF}_6$  é o que mostra mais afinidade com o  $\text{CO}_2$ . R. Krishna [32] estudou doze diferentes mesoestruturas para a separação de metano ( $\text{CH}_4$ ) e  $\text{CO}_2$ , dividindo estas em três grupos: i) canais em uma dimensão, ii) interceptação de canais e iii) as matrizes são separadas por uma janela e encontrou que as estruturas do tipo *iii* mostraram ser as melhores mesoestruturas para a captura de  $\text{CO}_2$ .

Outro tipo de mesoestruturas são as matrizes metalorgânicas (MOFs) são estruturas onde um metal é coordenado com radicais orgânicos, podendo formar estruturas em uma, duas ou três dimensões apresentando vantagens para a captura de  $\text{CO}_2$ , entre as quais: estruturas ordenadas, estabilidade térmica alta [38], facilmente funcionalizáveis [39], alta porosidade [40] e existem ainda muitos sistemas bem caracterizados a serem testados [41-48]. Andrew R. Millward e Omar M. Yaghi [30] mostraram que as MOFs conseguem capturar e manter o  $\text{CO}_2$  de maneira estável na temperatura ambiente.

## 1.6 Objetivos do trabalho

Buscando entender o comportamento do  $\text{CO}_2$  confinado em poros nanométricos, este trabalho apresenta uma proposta de metodologia para a obtenção das propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas em canais de uma matriz mesoporosa de sílica preenchidos com  $\text{CO}_2$ , tentando assim explicar o comportamento desse fluido na recuperação melhorada de petróleo, através da injeção do  $\text{CO}_2$  em poros de silicatos, bem como o estudo deste comportamento buscando otimizar a separação do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  na reforma do metano.

O estudo experimental de sistemas na escala nanométrica pode ser caro e de difícil manipulação, portanto mesmo a sílica sendo um material muito abundante, o estudo experimental da captura de  $\text{CO}_2$  em nanocanais de sílica é experimentalmente um desafio. A busca de maneiras alternativas para a obtenção de dados para otimizar e até prever o comportamento do  $\text{CO}_2$  no interior destes nanocanais é de grande interesse, sendo um enfoque as simulações computacionais.

Esse texto é dividido em quatro partes. Nesse capítulo primeiro mostramos uma breve revisão sobre processos de captura de  $\text{CO}_2$ , bem como a motivação para a realização desse projeto. Na segunda parte será descrita a metodologia utilizada para a obtenção das propriedades de interesse, além de uma revisão teórica dos métodos computacionais utilizados, assim como o processo de construção das mesoestruturas. A terceira parte terá os resultados, encaminhado de discussões sobre as propriedades no contexto de confinamento. Por fim, será apresentada a conclusão desse projeto e também as perspectivas futuras.

## 2 Metodologia

---

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho. A seção será iniciada com a introdução à dinâmica molecular clássica (DM), seguida da descrição das propriedades de interesse. Por fim, será descrito o processo de criação das mesoestruturas e da inserção do CO<sub>2</sub> no interior dos poros.

### 2.1 Simulações computacionais

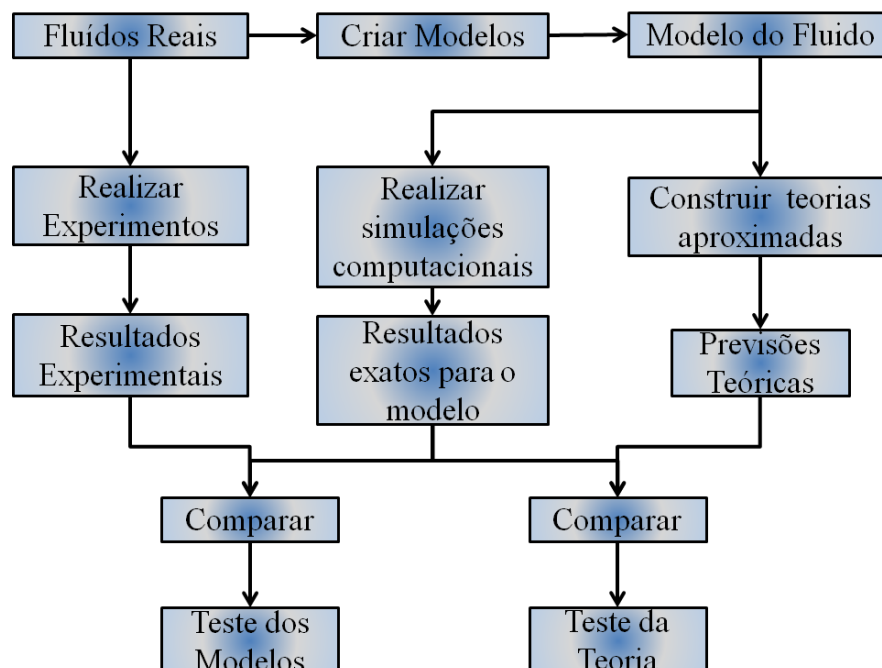
A modelagem de fluídos remonta do fim do século XIX com os estudos de William Sutherland [50-52] mostrando que o congelamento de líquidos era devido ao encarceramento de uma partícula por seus vizinhos [53]. Algumas décadas mais tarde, Morrell e Hildebrand (1936) utilizaram esferas de gel para mostrar a função distribuição radial de pares de um líquido [53].

No início da década de 1950, foi dado início as simulações computacionais, quando Metrópolis [54] desenvolveu o precursor do método de Monte Carlo (MC) moderno. Alguns anos mais tarde, Wood e Parker [55] simularam o primeiro sistema utilizando interações do tipo Lennard-Jones [56]. Nesse mesmo ano, Berni J. Alder em parceria com Thomas Wainwright executaram a primeira simulação computacional onde foi estudado um grupo de partículas rígidas interagindo entre si por um potencial poço quadrado sob condições periódicas de contorno [57-59]. Abrindo assim, caminho para a popularização das simulações computacionais, graças ao baixo custo e avanço dos computadores.

Simulações computacionais são ferramentas que podem ser utilizadas para o entendimento e complemento de experimentos cujos sistemas têm dificuldades

de se manter em equilíbrio termodinâmico ou cujo tamanho seja pequeno, na ordem de angstroms (Å). Também é utilizado para resolução de problemas de mecânica estatística cuja solução não pode ser obtida analiticamente ou só é resolvida através de aproximações [56]. Outra grande vantagem das simulações computacionais é oferecer um controle acurado do sistema, permitindo que suas propriedades sejam obtidas com o maior rigor.

Allen e Tilsdesley propuseram um fluxograma mostrando como as simulações computacionais, a teoria e o experimento estão interligados [56]. Essa sinergia pode ser vista na figura 2.1 em que partindo dos fluídos reais, é construído um modelo que pode ser simulado. Após isso, o cálculo é realizado e obtêm-se os resultados provenientes da simulação, sendo que esses resultados podem ser diretamente comparados com os resultados experimentais obtidos, mostrando se o modelo é válido.



**Figura 2.1: Diagrama de sinergia entre simulações e a parte experimental. Adaptado de Allen Tilsdeley [56]**

Grande parte dos fenômenos simulados ocorrem nas interfaces entre duas fases do sistema, podendo essa ser ou não reativas. Caso a superfície seja reativa, pode ocorrer uma interação entre dois estados físicos iguais ou diferentes (líquido/sólido, líquido/gasoso, sólido/gasoso). Porém não é simples controlar experimentalmente esses efeitos de superfície, pois o sistema pode estar em uma dimensão nanométrica ou ser muito difícil distinguir entre os componentes. Então as simulações computacionais aparecem para fornecer um entendimento dos mecanismos e fenômenos que ocorrem nessa escala.

As propriedades físico-químicas podem ser obtidas por meio das simulações computacionais, uma vez que com esses métodos é possível, por exemplo, obter a energia livre de um sistema, permitindo assim a obtenção das propriedades termodinâmicas, tais quais: i) tensão interfacial, a energia livre ou a pressão, ii) propriedades dinâmicas, como a viscosidade, coeficiente de difusão e coeficiente de adsorção ou iii) propriedades estruturais, sendo exemplos a distribuição radial de pares, o perfil de densidade e o arranjo e orientação do fluido em estudo.

A caracterização dos sistemas é um dos principais atributos das simulações computacionais, porém é necessário escolher um método computacional adequado dependendo das informações que se deseja estudar. Se, por exemplo, se busca informações sobre o comportamento macroscópico de um sólido, sabe-se que esse pode ser descrito usando a mecânica clássica e a teoria do contínuo ou a teoria dos elementos finitos, mas os fenômenos quânticos não são considerados nessas aproximações.



No outro extremo, é possível o estudo do comportamento deste sistema a nível eletrônico e, nesse caso, a mecânica quântica é quem irá reger, através da resolução da equação de Schrödinger para os elétrons do sistema. Neste caso, os efeitos quânticos são considerados, porém para a utilização de técnicas de simulações computacionais nesta escala é restrita a poucas centenas de átomos, mesmo utilizando os supercomputadores mais rápidos, uma vez que é inviável a resolução das equações de Schrödinger para sistemas com milhares de átomos.

Quando se deseja estudar propriedades de sistemas, pode ocorrer que estes apresentem dezenas ou centenas de milhares de átomos ou a escala de tempo necessária para a obtenção de uma determinada propriedade seja maior que dezenas de picosegundos, escala de tempo em que processos quânticos ocorrem ou evoluam. Para isso, uma possibilidade é a dinâmica molecular clássica que consegue descrever de maneira viável sistemas relativamente grandes, na ordem de  $10^4 - 10^5$  partículas e com escala de tempo na ordem de dezenas de microsegundos, fazendo com que seja possível, por exemplo, a obtenção de propriedades que não podem ser simulado via mecânica quântica por limitações computacionais.

Nesse projeto, foram utilizados dois tipos de simulações computacionais, a dinâmica molecular clássica para a modelagem e a obtenção das propriedades de interesse e um código de Monte Carlo com algoritmo do tipo Metrópolis para o desenvolvimento dos modelos das mesoestruturas.

## 2.2 Dinâmica molecular clássica (DM)

A dinâmica molecular clássica é uma técnica computacional que estuda a evolução temporal, ou seja, estuda-se o comportamento das trajetórias de um sistema clássico com  $N$  partículas em função do tempo [57].

A dinâmica molecular clássica descreve o estado de uma partícula no tempo  $t$  em função da sua posição  $r(t)$  e do momento linear  $p(t)$ , sendo esse comportamento regido pela segunda lei de Newton, descrita por:

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F(r)}{m_i} = -\nabla U \quad (1)$$

sendo  $r_i$  a posição atômica,  $m_i$  a massa do  $i$ -ésimo átomo,  $U$  é a energia potencial total do sistema.

A segunda lei de Newton não pode ser resolvida analiticamente quando o sistema apresenta três ou mais partículas, por isso se faz necessário o uso de métodos numéricos para a resolução dessa equação. O mais comumente usado é o de diferenças finitas, baseado no algoritmo de Verlet [60], sendo esse descrito pelas as equações

$$r[(t + \delta t)] = 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{d^2}{dt^2} r(t) + O(\delta t^4) \quad (2)$$

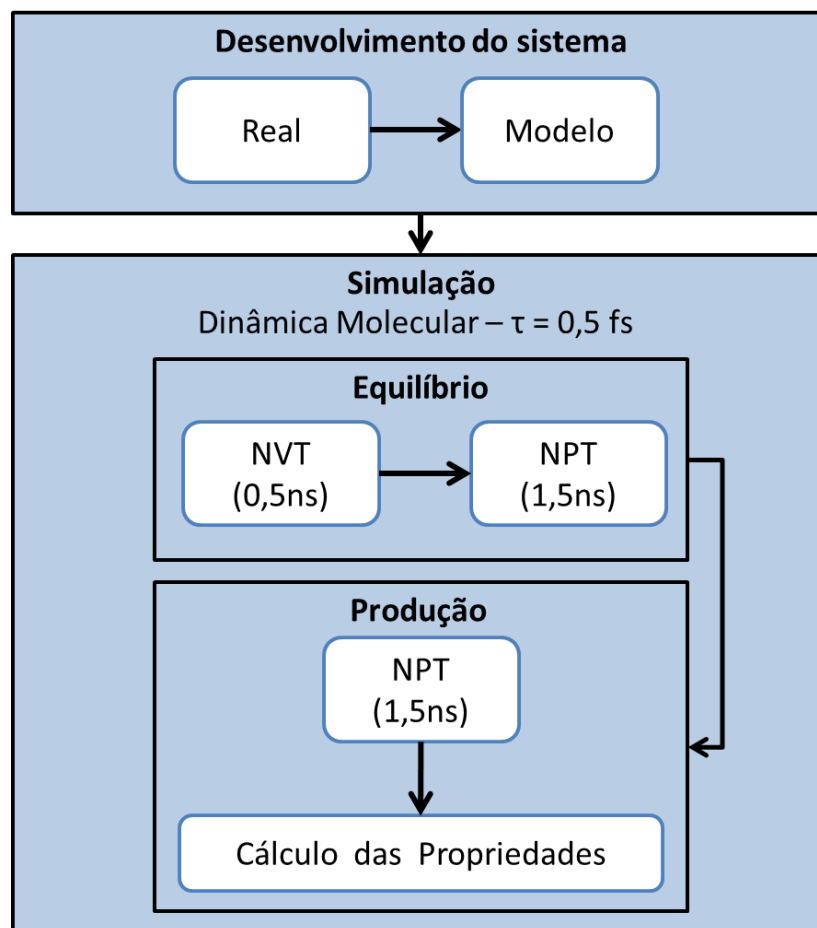
$$\frac{dr}{dt} r(t) = \frac{r(t+\delta t) - r(t-\delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^4) \quad (3)$$

onde  $r$  é a posição atômica,  $\delta t$  é o diferencial de tempo e  $t$  é o intervalo de tempo. Com esse método é possível determinar a evolução temporal das posições atômicas, descrita pela equação 2, bem como a velocidade dos átomos do sistema, mostrada na equação 3. E, a partir dessas, as propriedades de interesse. Esse algoritmo se baseia

na expansão em séries de Taylor de terceira ordem centradas em  $(t+\delta t)$  e  $(t-\delta t)$ , onde a incerteza ocorrerá em ordens de  $\delta t^4$ .

É necessário também para realizar uma dinâmica molecular, definir em qual ensemble estamos trabalhando. Nesse trabalho, inicialmente foi utilizado o ensemble canônico (NVT), onde é mantido constante o número de átomos do sistema (N), o volume (V) e a temperatura (T). O controle da temperatura é devido ao acoplamento de um banho térmico ao sistema, sendo que esse controle é possível adicionando o termo característico ao Hamiltoniano que descreve o banho térmico [61,62]. A simulação foi realizada em NVT por 0,5 ns para o equilíbrio do sistema. O ensemble NVT foi utilizado segundo a proposta de Nosé-Hoover [61,62]. Em seguida, o sistema é equilibrado no ensemble isotérmico-isobárico, onde são mantidos constantes a pressão (P), a temperatura (T) e o número de moléculas (N), o ensemble NPT. Essa metodologia foi proposta por Andersen [63] e apresenta no Hamiltoniano característico, um termo referente ao acoplamento do banho térmico e, também, um termo referente a um pistão, tornando possível o controle do volume para que a pressão seja mantida constante. O ensemble NPT foi realizado em duas etapas: 1) 1,0 ns para permitir o equilíbrio do volume do sistema e 2) 1,5 ns para a obtenção dos resultados. Em todas as simulações usamos o tempo de integração de 0,5 fs, mantendo os sistemas sob condições periódicas de contorno.

De uma maneira esquemática, a figura 2.2 mostra o protocolo utilizado nesse trabalho, bem como os tempos de simulação e do passo de integração usados na dinâmica molecular clássica. O programa utilizado para a realização das simulações foi o pacote LAMMPS [64].



**Figura 2.2:** Representação esquemática do protocolo utilizado para a obtenção dos valores das propriedades estudadas, sendo  $G(r)$  a distribuição radial de pares,  $D$  o coeficiente de difusão,  $\gamma$  a tensão interfacial e  $\rho$  o perfil de densidade do sistema.

Um dos principais fatores em dinâmica molecular é a necessidade da definição de um campo de forças, onde as interações moleculares do sistema são descritas. Esses campos de força podem ser parametrizados utilizando cálculos quânticos ou a partir de dados experimentais. Esses potenciais descrevem como a superfície da energia potencial do sistema,  $U$ , se comporta. Potenciais da classe de mecânica molecular são descritos, de maneira geral, como uma soma de todas as energias envolvidas no sistema, sendo elas de origem intra ou inter molecular.

Nesse estudo, o potencial utilizado será composto por uma soma de três termos:

i) Lennard-Jones (LJ), ii) eletroestática e iii) intramoleculares (angular e de ligação), cuja descrição matemática é dada por

$$V = V_{LJ} + V_E + V_I \quad (4)$$

sendo  $V_{LJ}$ , o potencial Lennard-Jones,  $V_E$ , o potencial eletroestático e  $V_I$ , o potencial intramolecular.

O primeiro termo é um potencial bastante conhecido, o Lennard-Jones [65]. Esse potencial descreve a interação entre as partículas  $a$  e  $b$ , mostrando que para distâncias pequenas a força necessária para manter a ligação estável é muito grande e essa vai se encaminhando para zero à medida que a distância aumenta, até chegar, no limite, onde a interação entre as partículas tende a zero. A forma funcional característica do potencial LJ é descrita como:

$$V_{LJ} = 4\epsilon_{ab} \left[ \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] \quad (5)$$

onde  $r_{ab}$  são as distâncias entre as partículas  $a$  e  $b$ ,  $\epsilon_{ab}$  e  $\sigma_{ab}$  são os parâmetros LJ do par  $ab$ . Porém, apenas o potencial LJ, pode não ser suficiente para descrever as interações entre os átomos de um sistema de interesse simulado via DM, também se faz necessário à inclusão de um termo eletrostático, representando as interações entre as cargas. Esse termo é descrito como:

$$V_E = \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}^2} \quad (6)$$

onde  $q_{a,b}$  são as cargas parciais das partículas  $a$  e  $b$ ,  $r_{ab}$  são as distâncias entre as partículas,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. Por fim, o último termo de um potencial é referente às energias intramoleculares, sendo essas, a energia de ligação e angular, fazendo com que o termo  $V_I$  seja descrito por:

$$V_I = \sum_i^{n_{lig}} k_b (r_i - r_0)^2 + \sum_i^{n_{ang}} k_\theta (\theta_i - \theta_0)^2 \quad (7)$$

onde  $r_0$  e  $\theta_0$  são o comprimento e o ângulo de equilíbrio,  $k_b$  e  $k_\theta$  são as constantes de força,  $n_{lig}$  e  $n_{ang}$  são o número total de ligações e de ângulos, respectivamente [66].

Já existem alguns potenciais propostos para descrever o CO<sub>2</sub> na literatura [67-71]. Os potenciais variam, principalmente, na distribuição das cargas do CO<sub>2</sub>. Foram selecionados três potenciais distintos, que faremos uma breve explanação sobre sua natureza. O primeiro é caracterizado pelas cargas distribuídas em dois sítios [70], outro em três sítios [71] e por fim, as cargas são distribuídas ao redor de cinco sítios [67,71]. A descrição de um sítio, nestes potenciais, é caracterizada pelo espaço ocupado por uma carga.

O potencial que considera a carga distribuída em dois sítios foi desenvolvido por Möller-Fischer [70] e, descreve acuradamente as propriedades térmicas do CO<sub>2</sub> supercrítico, com excessão quando se utiliza altas pressões e temperaturas. O modelo proposto por Murthy [71] descreve a dependência da densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico em relação a uma isoterma, sendo esse caracterizado por 3 sítios. Por fim, Murthy, O'Shea e McDonald [57,71] propuseram um modelo com a carga distribuída em cinco sítios de carga ao longo do eixo molecular e também três sítios do tipo Lennard-Jones.

Para nosso estudo, o modelo de potencial escolhido para o CO<sub>2</sub> foi o EPM-2 [71], baseado no potencial *Elementar Potential Model* (EPM) [68], previamente redimensionado para combinar com as propriedades críticas do CO<sub>2</sub>. O potencial EPM-2 apresenta três sítios Lennard-Jones, considerando uma carga em cada sítio e com um momento de quadrupolo para a fase gasosa próxima ao valor experimental.

Para descrevermos a mesoestrutura, existem muitos potenciais na literatura que são utilizados para a descrição de sistemas de sílica. Cobariza et al [73] apresentou uma revisão sobre uma série desses potenciais, dividindo-os em dois grupos. O primeiro grupo é baseado nas interações de dois e três corpos, ou interações de ligação e angulares, do tipo Born-Mayer considerando as partículas rígidas. A equação que descreve esses potenciais, de maneira geral, possui um termo eletroestático, resolvido através da aproximação de Ewald, um termo do tipo *core-shell* e os termos relativos às interações angulares e de ligação. Exemplos desses potenciais são: Auerbach et al [74]; Vessal [75]; Jaramillo e Auerbach [76]; Jackson [77]; Catlow e Pedone et al (PMM06) [78]. O segundo grupo proposto apresenta cargas formais, ao invés de cargas rígidas, e também apresenta os termos de *core-shell* e termos relativos a interação de dois e três corpos. Alguns potenciais que pertencem a esse grupo são: Sanders et al [79]; Gale [80]; Sastre e Corma [81]; Schröder e Saucer [82]; Sierka e Saucer [83] e Pedone et al (PMM08) [84].

Neste projeto foi escolhido o potencial descrito por Cruz-Chu et al [66] que descreve de maneira acurada a mesoestrutura. Para a parametrização desse potencial foi utilizado a proposta de Werder et al [85], de onde foram selecionados os valores dos parâmetros do potencial para a reprodução da hidrofobicidade da sílica amorfa. Além de utilizarem os valores de Werder, os autores ajustaram os valores para os parâmetros de ligação da sílica do proposto por Hill et al [86]. A equação que descreve esse potencial é mostrada nas equações 6 - 9. Em resumo, os parâmetros para os potenciais utilizados, Cruz-Chu e EPM-2 podem ser visualizados na tabela 2.4 abaixo.

Para a integração destes potenciais foi utilizada a combinação de Lorentz-Berthelot [87,88] definida pelas equações:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} * \varepsilon_{jj}} \quad (8)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (9)$$

**Tabela 2.4: Valores para os parâmetros dos potenciais Cruz-Chu com parametrização de Lorenz e EPM-2**

Átomos	$\varepsilon_{ii}$ (kcal/mol)	$\sigma_{ii}$ (Å)	$q_i$ (e) <sup>***</sup>
<b>CO<sub>2</sub> [72]</b>			
C	$5,589 \times 10^{-2}$	3,033	0,6512
O	$15,98 \times 10^{-2}$	2,757	-0,3256
<b>SiOH [66]</b>			
Si <sub>b</sub>	$23,00 \times 10^{-2}$	0,2950	0,9000
Si <sub>s</sub>	$30,00 \times 10^{-2}$	4,295	0,9000
O <sub>b</sub>	$15,00 \times 10^{-2}$	3,500	-0,4500
O <sub>s</sub>	$15,21 \times 10^{-2}$	3,540	-0,6600
H	$4,600 \times 10^{-2}$	0,400	0,4300
----	<b><math>k_b</math> (kcal/mol*Å<sup>2</sup>)</b>	<b><math>k_\theta</math> (kcal/mol*rad<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\theta</math> (°)</b>
CO <sub>2</sub>	1284,60	147,84	180,00
Si <sub>b</sub> -O <sub>b</sub>	885,10	57,500	106,00
Si <sub>s</sub> -O <sub>b</sub>	885,10	89,620	116,26
Si <sub>s</sub> -O <sub>s</sub>	428,00	4,6600	174,00
O <sub>s</sub> -H	545,00	159,57	110,93

**\*\* carga efetiva do elétron:  $1,6 \times 10^{-19}$  C**

## 2.3 Propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas

Uma vez explicada a metodologia, será descrito em sequência, as propriedades de interesse para o projeto. Sendo essas: i) a distribuição radial de pares (G(r)), ii) o coeficiente de difusão, iii) o perfil de densidade do CO<sub>2</sub> e da mesoestrutura iv) a tensão interfacial entre a mesoestrutura e o CO<sub>2</sub>.

O estudo da distribuição radial de pares e perfil de densidade é de interesse, pois descrevem o comportamento do CO<sub>2</sub> em regime confinado mostrando as diferentes camadas de solvatação e indicando as distâncias mais prováveis para se encontrar as moléculas. Com o estudo do coeficiente de difusão será observado se as



moléculas de CO<sub>2</sub> sofrerão influência da superfície da mesoestrutura, fazendo com que seu deslocamento seja ou não seja afetado. Por fim, a tensão interfacial irá mostrar como a molhabilidade do CO<sub>2</sub> se comporta no interior dos canais.

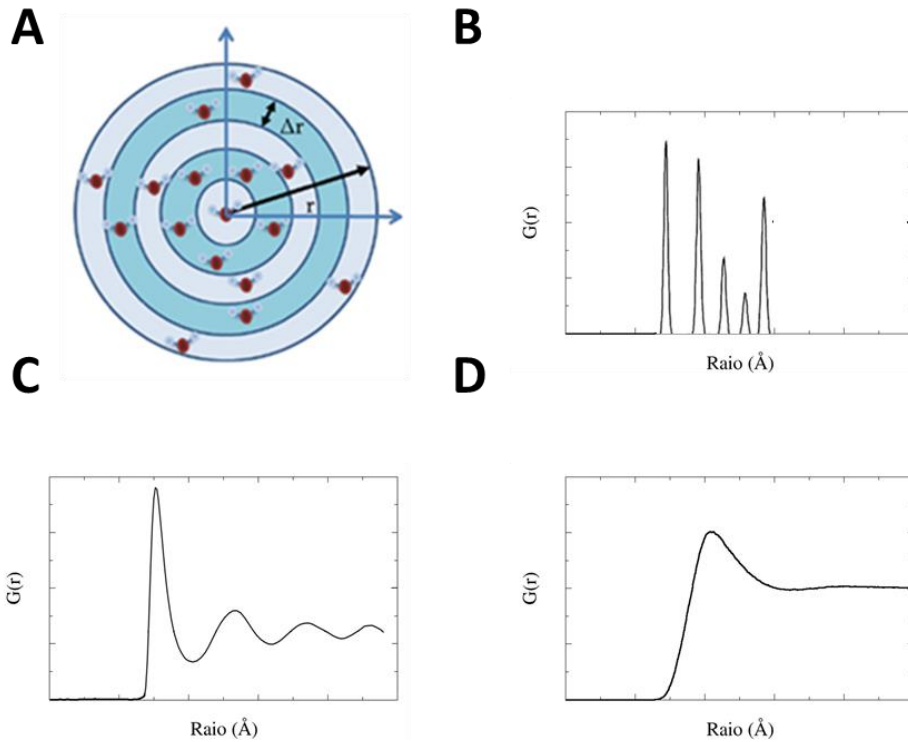
### 2.3.1 Distribuição radial de pares, $G(r)$

A distribuição radial de pares descreve a probabilidade de duas partículas  $i$  e  $j$  estarem a uma distância  $r$  entre si. A figura 2.3 representa a origem física dessa propriedade e como ela pode ser estimada. O processo se inicia escolhendo um átomo e se conta quantas partículas estão presentes nas cascas de diâmetro  $\delta r$ . Variando-se essa contagem por todos os raios  $r$  pertencentes ao sistema, é possível obter a probabilidade de encontrar uma partícula na distância  $ndr$ , sendo  $n$  o número de cascas. No fim, os valores são normalizados pelo número de partículas,  $N$ , e pelo número de passos utilizados para calcular a  $g_{ij}(r)$ , sendo essa definida por

$$g_{ij} = \frac{N_{ij}(r, r+\delta r)}{4\pi r^2 \delta r \rho_j} \quad (10)$$

onde  $N$  é o número de partículas  $j$  do sistema,  $r$  a distância entre  $i$  e  $j$ ,  $4\pi r^2$  é o elemento de volume e  $\rho_j$  é a densidade média de átomos  $j$  no sistema.

Analisando essa propriedade, é possível prever uma distância média entre o CO<sub>2</sub> e a superfície do canal da mesoestrutura, bem como o estado físico em que o CO<sub>2</sub> se encontra dentro dos canais estudados. Os gráficos da figura 2.3 representam os comportamentos esperados para os três estados físicos: a) sólido, b) líquido e c) gasoso. Se o gráfico da  $G(r)$  apresentar picos bem definidos, o material se encontra no estado sólido, ou seja, a distância média entre as partículas pode apresentar uma organização cristalina de longo alcance, caso apresente uma sequencia de picos, observa-se o estado líquido, mostrando as camadas de solvatação características do líquido e, por fim, se o gráfico apresentar apenas um pico tem-se o estado gasoso, mostrando que as partículas, a longa distância, não apresentam interações entre si.



**Figura 2.3: A) Representação esquemática da distribuição radial de pares,  $G(r)$ , B) gráfico característico de um sólido, C) gráfico característico de um líquido (retirado da wikipedia) e D) gráfico característico de um gás.**

### 2.3.2 Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão é o deslocamento aleatório de moléculas devido a sua energia cinética [89]. A determinação do coeficiente de difusão pode ser realizada por duas vertentes, a primeira pela lei de Fick e a segunda pelo movimento browniano proposto por Einstein. O movimento browniano considera que as partículas apresentam um caminho livre aleatório. Em contra partida, a lei de Fick trabalha com o gradiente da concentração de partículas. Em nossos estudos será utilizada a resolução via movimento browniano, uma vez que a lei de Fick é melhor aplicada em sistemas que possuem a relação soluto/solvente [89]. Para encontrarmos esse coeficiente utilizamos a equação definida abaixo:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle [r(t - t_0) - r(t_0)]^2 \rangle \quad (11)$$

onde  $d$  é a dimensão do sistema,  $r(t_0)$  é posição na origem e  $r(t-t_0)$  é a posição em um dado intervalo de tempo,  $t$ . Com isso, pode-se calcular a média das posições atômicas no tempo atual ( $t$ ) e a origem temporal ( $t_0$ ) e, no fim, obter o valor do coeficiente de difusão de um fluido confinado nos nanoporos.

### 2.3.3 Perfil de densidade

Outra propriedade estudada foi o perfil de densidade radial do  $\text{CO}_2$  no interior do canal, bem como o perfil de densidade da sílica no interior da mesoestrutura (*bulk*). Esses valores foram obtidos mediante uma média temporal sobre todas as configurações na fase de produção da simulação. Esse perfil mostra como a densidade de moléculas de  $\text{CO}_2$  varia em função da distância do centro do canal e permite mostrar, se as moléculas penetram na mesoestrutura. Além disso, também é calculada uma projeção da densidade de  $\text{CO}_2$  sobre o eixo  $z$ , mostrando em um gráfico radial como está distribuída as densidades desse fluido. O cálculo para essa propriedade é dado por

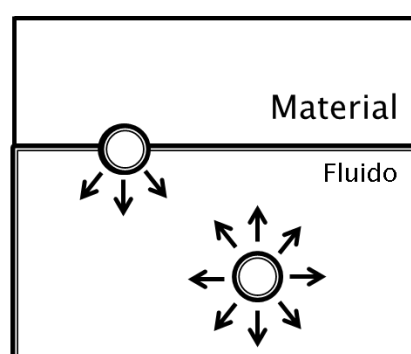
$$\rho(r, \delta r) = \frac{\sum_{i=N_O, N_C, N_H} \frac{N_i M_i}{N_A}}{\pi(2r\delta r + \delta r^2 z)} \quad (12)$$

sendo  $N_O$ ,  $N_C$  e  $N_H$  o número de átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio, respectivamente, na casca cilíndrica,  $M_O$ ,  $M_C$ ,  $M_H$  as massas molares de oxigênio, carbono e hidrogênio, respectivamente,  $r$  o raio a partir do centro do canal,  $\delta r$  é a espessura da casca esférica e  $N_A$  é o número de Avogrado.

### 2.3.4 Tensão interfacial

O efeito da tensão interfacial ocorre quando dois sistemas entram em contato, estas podendo ser sólidas, líquidas, gasosas ou mesmo o vácuo. Quando uma

partícula se encontra no interior de um fluido, ela interage com as demais partículas do sistema, porém, quando essa está próxima ou na superfície do fluido, suas interações com o fluido são frustradas, devido à presença da interface. Devido a esse problema, surge à necessidade de satisfazer essas interações ausentes e, por isso, a superfície tende a se interagir com outra superfície. A figura 2.4 mostra esse processo, onde a partícula na superfície apresenta apenas parte das interações da partícula no interior do fluido.



**Figura 2.4: Representação esquemática da tensão interfacial.**

Para que esse fenômeno ocorra, é necessário que exista interação entre os diferentes sistemas em contato, sendo assim à medida que as moléculas se distanciam da interface, menos elas contribuirão para o valor da tensão interfacial. A partir dessas premissas, foram desenvolvidos modelos para calcular a tensão interfacial entre duas ou mais fases.

A equação que descreve a tensão interfacial é derivada da definição de energia livre de Gibbs [90]. A primeira descrição microscópica para o entendimento da tensão interfacial foi proposta por Kirkwood-Buff [91], onde os autores tiveram o cuidado de tratar de forma rigorosa a tensão interfacial em escala microscópica. Eles consideraram para os cálculos da tensão interfacial, um fluido monoatômico, portanto a interação entre as partículas se dá pelo modelo de pares. Em seguida, Irwing e Kirkwood [92]

desenvolveram um método para calcular a tensão interfacial em função das componentes do tensor pressão. Essa equação, conhecida como Irwing-Kirkwood (IK), é descrita por

$$\gamma = \int_0^L (P_N(z) - P_T(z)) dz \quad (13)$$

onde  $P_n$  é a componente do tensor stress na direção normal,  $P_t$  é o componente desse tensor na direção transversal do canal, sendo ambas funções na coordenada  $z$  e  $L$  é o comprimento da caixa no eixo  $z$ .

A formulação apresentada na equação 13 foi desenvolvida considerando um sistema referencial cartesiano. Para nossos sistemas, devido à simetria cilíndrica, se faz necessária a utilização de coordenadas cilíndricas. Neste caso uma transformação de coordenadas no tensor de tensão é aplicada. Essa transformação é realizada utilizando produto escalar entre matrizes.

Para a obtenção dessa matriz de tensores pressão, primeiro obtêm-se a transformação da matriz de tensores pressão para coordenadas cilíndricas. Após isso, realiza-se um produto escalar entre a matriz resultante e uma matriz jacobiana. Os valores do tensor pressão, em coordenadas cartesianas, são obtidas via DM clássica. A equação característica é dada por:

$$\begin{pmatrix} S_{rr} & S_{r\theta} & S_{rz} \\ S_{\theta r} & S_{\theta\theta} & S_{\theta z} \\ S_{zr} & S_{z\theta} & S_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (14)$$

sendo  $S^{(r,\theta,z)}$  os tensores pressão nas coordenadas cilíndricas e  $S^{(x,y,z)}$  os tensores nas coordenadas cartesianas. Deste produto escalar, apenas o valor de  $S_{rr}$  é utilizado para o cálculo da tensão interfacial, sendo esse tensor considerado como o tensor pressão normal à superfície,  $p_n$  [93]. Realizando o cálculo apenas para  $S_{rr}$  temos a expressão

$$S_{rr} = (\cos \theta)^2 S_{xx} + \sin \theta \cos \theta S_{xy} + \sin \theta \cos \theta S_{yx} + (\sin \theta)^2 S_{yy} \quad (15)$$

onde é possível ver que o tensor normal à superfície depende somente dos vetores relacionados as coordenadas x e y.

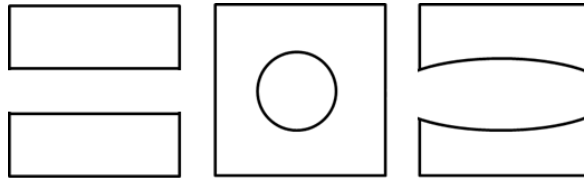
Uma vez realizada a transformação de coordenadas, o valor da tensão interfacial é obtido, utilizando a equação definida por:

$$\gamma^2 = \int_0^\infty \frac{d}{dr} p'_r dr \int_0^\infty r^2 \frac{d}{dR} p'_r dr \quad (16)$$

sendo  $\gamma$  a tensão interfacial,  $p_n$  a derivada do tensor pressão normal a superfície e  $r$  a espessura da casca cilíndrica e  $R$  o raio do canal, fazendo com que se encontre o valor dessa propriedade termodinâmica. A equação utilizada leva em consideração apenas o valor do vetor normal ao eixo do canal e, esse vetor, é diretamente proporcional ao tensor radial da matriz de tensores pressão.

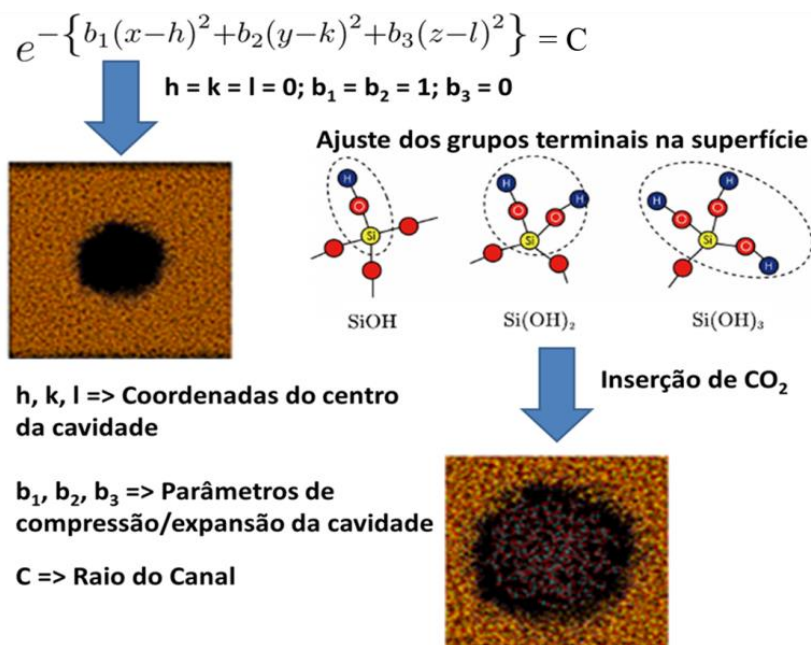
#### 2.4 Modelos computacionais de mesoestruturas

O desenvolvimento dos modelos de mesoestruturas é um procedimento em que se inserem, dentro de uma matriz computacional, cavidades de quaisquer formatos espaciais. Essas formas podem ser cilíndricas, esféricas, elipsoidais ou qualquer combinação entre elas, conforme mostradas na figura 2.5.



**Figura 2.5: Representação das possíveis formas geométricas (em 2D) que podem ser inseridas dentro de uma matriz computacional usando nosso procedimento.**

A descrição visual do procedimento de modelagem dos canais de sílica amorfa pode ser visualizada na figura 2.6. Nos parágrafos subsequentes a essa imagem, será explicada detalhadamente cada parte do procedimento.



**Figura 2.6: Representação esquemática da criação dos canais no interior da mesoestrutura de sílica amorfa.**

Para que esse procedimento seja possível, é necessária a utilização de uma equação paramétrica que descreva essa variedade de geometrias. M.W. Anderson et al. [94] mostrou que é possível a criação de uma ou mais cavidades no interior de uma matriz computacional, usando para isso a equação descrita por

$$e^{-\{b_1(x-h)^2+b_2(y-k)^2+b_3(z-l)^2\}} = C \quad (17)$$

sendo  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  o fator de deformação para os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente,  $h$ ,  $k$  e  $l$  são as coordenadas de deslocamento do centro das cavidades e  $C$  é o raio da cavidade. Caso seja necessária a adição de um maior número de cavidades, se utiliza uma combinação de equações similares a descritas pela equação 17. Os parâmetros utilizados para a construção dos canais podem ser visualizados na tabela 2.1.

**Tabela 2.1: Valores para os parâmetros da equação 17.**

$h$	$k$	$l$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0

Com o intuito de entender o processo de confinamento de CO<sub>2</sub> em mesoestruturas, foram construídos quatro canais cilíndricos, permitindo o estudo do processo de transporte e confinamento de fluídos em canais nanométricos. O processo se iniciou com a construção dos canais em uma matriz de sílica amorfa de 60000 átomos com aresta de 96 Å. A partir desse sistema, foram construídos poros nos diâmetros de 1, 2, 3 e 4 nm com comprimento da aresta da matriz.

**Tabela 2.2: Valores para o volume do canal em cada um dos diâmetros estudados.**

Diâmetro (nm)	Volume (cm <sup>3</sup> )
1	7,59369x10 <sup>-21</sup>
2	3,03748x10 <sup>-20</sup>
3	6,83432x10 <sup>-20</sup>
4	1,21499x10 <sup>-19</sup>

Em sequência, foi necessária a adequação da superfície do canal, pois durante o processo de construção do canal a superfície apresenta falhas na estequiometria, ou seja, são criadas ligações pendentes, e por isso é necessária essa correção.

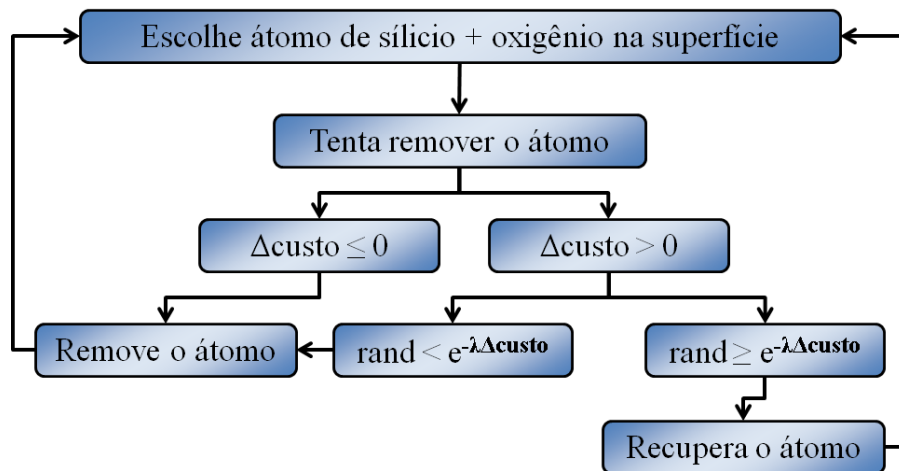
No procedimento de adequação da superfície das cavidades utilizando-se um código Monte Carlo com algoritmo Metrópolis, onde é possível controlar a concentração de terminações SiOH, Si(OH)<sub>2</sub>, Si(OH)<sub>3</sub> na superfície do canal, permitindo assim o controle da hidrofiliabilidade do sistema.

O processo é do tipo resfriamento simulado (*simulated annealing*) como mostrado na figura 2.7. O código se inicia com a tentativa de remoção de um silício de superfície com o seu oxigênio sem uma ligação. Após isso, a função custo é calculada, sendo descrita por

$$\Delta_{\text{Custo}} = \omega_{\alpha}(\alpha_t - \alpha_m) + \omega_{\beta}(\beta_t - \beta_m) + \omega_{\gamma}(\gamma_t - \gamma_m) \quad (18)$$



onde sendo  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  as proporções das terminações  $\text{SiOH}$ ,  $\text{Si(OH)}_2$  e  $\text{Si(OH)}_3$  respectivamente, o parâmetro subscrito  $m$  define qual o valor da terminação em cada passo do método MC e o subscrito  $t$  é o valor de interesse (*target*). Caso essa função custo apresente resultado menor ou igual a zero, o silício e seu oxigênio sem ligação são removidos da superfície e inicia-se novamente o algoritmo, caso seja maior que a função custo outra verificação é necessária. Essa segunda verificação é realizada tomando um número aleatório e comparando esse com um fator  $e^{-\lambda \Delta \text{custo}}$  sendo  $\lambda = 1/K_b T$ , onde  $T$  é a temperatura e  $K_b$  é a constante de Boltzmann. Se o número aleatório for menor que a exponencial, o silício é removido junto ao oxigênio, caso contrário o silício e o oxigênio são devolvidos a superfície e inicia-se um novo passo MC.



**Figura 2.7: Fluxograma do código MC utilizado na adequação da superfície do canal.**

O valor experimental das terminações das superfícies de sílica amorfa são 87% de  $\text{SiOH}$ , 13% de  $\text{Si(OH)}_2$  e 0% de  $\text{Si(OH)}_3$  [95]. Nesse projeto foi estudado uma faixa de terminações de  $\text{SiOH}$  variando de 13% a 100% e esses valores podem ser consultados na tabela 2.3. Isso permite um controle da hidrofiliicidade da superfície do poro, sendo valores próximos a 13% menos hidrofílicos e essa hidrofiliicidade aumenta a medida que se aproxima de 100% de terminações  $\text{SiOH}$ . Assim que esse passo foi

concluído, adicionaram-se átomos de hidrogênio ligados aos oxigênios de superfície para a neutralidade de carga e adequação da estequiometria do sistema.

**Tabela 2.3: Valores para as terminações SiOH, Si(OH)<sub>2</sub> e Si(OH)<sub>3</sub> para a superfície dos canais estudados.**

SiOH	Si(OH) <sub>2</sub>	Si(OH) <sub>3</sub>	Caráter
13%	87%	0%	Hidrofóbico
50%	50%	0%	Intermediário
87%	13%	0%	Hidrofílico
100%	0%	0%	Hidrofílico

A inserção das moléculas de CO<sub>2</sub> no interior do canal tem início com uma caixa computacional de CO<sub>2</sub> *bulk* equilibrada a volume e pressão constantes. Em sequência, um canal no mesmo formato e diâmetro da mesoestrutura é recortado dessa caixa e, após isso, um número aleatório de moléculas é selecionado de acordo com a pressão, densidade e diâmetro a ser estudado. A tabela 2.4 apresenta os valores de densidade, pressão e quantidade de moléculas para cada sistema. Após isso, o recorte do canal de CO<sub>2</sub> é inserido no interior no interior do canal, através de uma união dos sistemas.

**Tabela 2.4: Valores de densidade e número de moléculas para cada uma das pressões em estudo [96-113].**

Pressão (atm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Nº Moléculas			
		1nm	2nm	3nm	4nm
50	0,13124	14	84	91	95
100	0,80401	55	335	361	377
150	0,86769	123	752	812	849
200	0,90734	219	1337	1443	1508

### 3 Resultados e Discussão

---

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos neste trabalho e também uma discussão do comportamento das propriedades estudadas. Esse capítulo foi dividido em quatro sessões, primeiramente discutindo a distribuição radial de pares, em seguida o coeficiente de difusão, o perfil de densidade e por fim a tensão interfacial entre CO<sub>2</sub> e a superfície do canal nas estruturas mesoporosas de sílica.

Os parâmetros explorados foram para a pressão foram 50, 100, 150 e 200atm e, com concentrações das terminações SiOH de 13, 50, 87 e 100%. O valor de 87% de terminações SiOH é o valor tipicamente observado experimentalmente para superfície da sílica amorfa [94]. Para todos os sistemas estudados a temperatura foi mantida constante em 300 K.

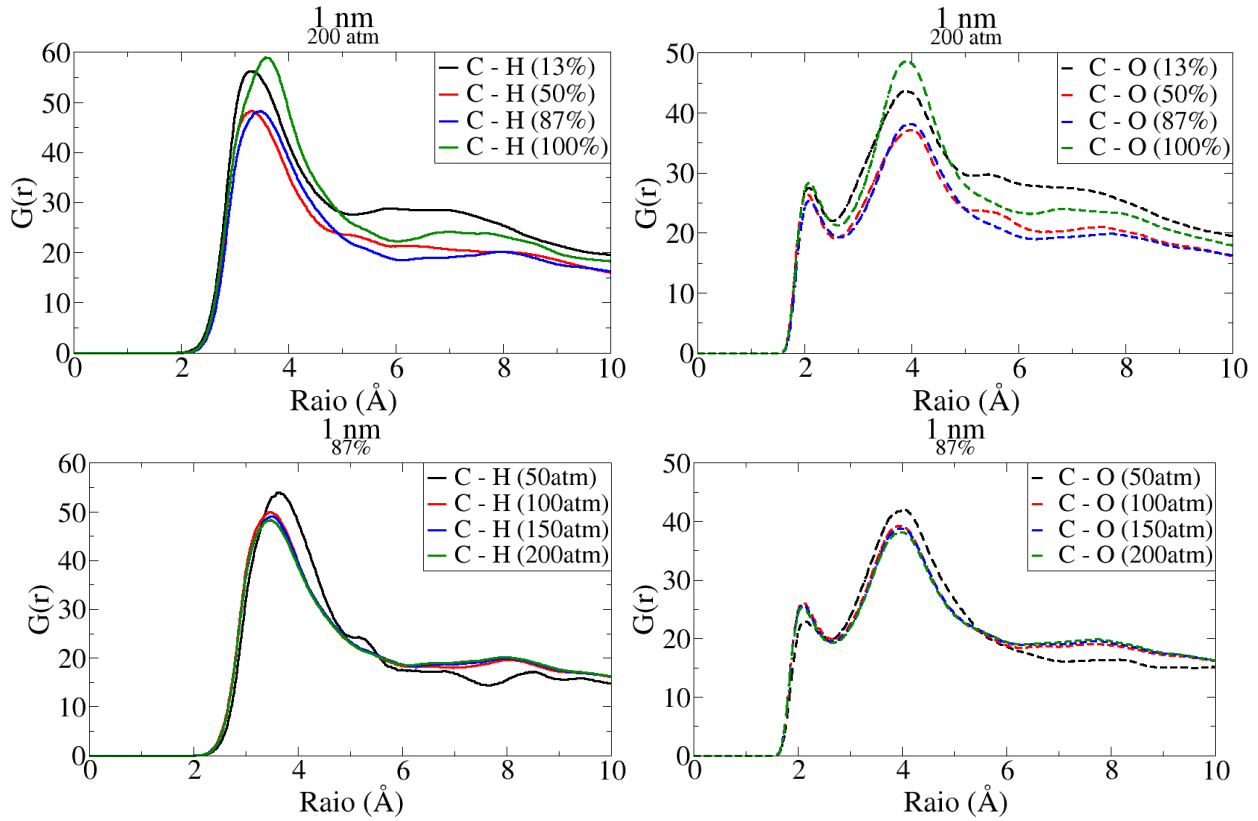
#### 3.1 Propriedades estruturais

##### 3.1.1 *Distribuição radial de pares, $G(r)$*

Além dos efeitos de tamanho do canal, foi investigado como a distribuição radial de pares varia com a pressão e com as diferentes concentrações de terminações SiOH na superfície, ou seja, como esta varia de acordo com a hidrofilicidade da superfície do canal, sendo assim quanto maior a concentração de terminações SiOH, mais hidrofílico é o sistema fazendo com que seja uma superfície mais polar.

Analisando os gráficos da figura 3.1 observa-se uma pequena variação nas intensidades da  $g(r)$  para os pares C-H e C-O, porém não uma mudança significativa na localização do primeiro pico. Os resultados mostraram que a distância mínima entre a superfície do canal e do CO<sub>2</sub> não se altera com o aumento da pressão e da concentração de terminações SiOH. Outra informação que pode ser observada nessas

figuras é que o CO<sub>2</sub> em relação à superfície do canal apresenta um comportamento semelhante ao estado gasoso.



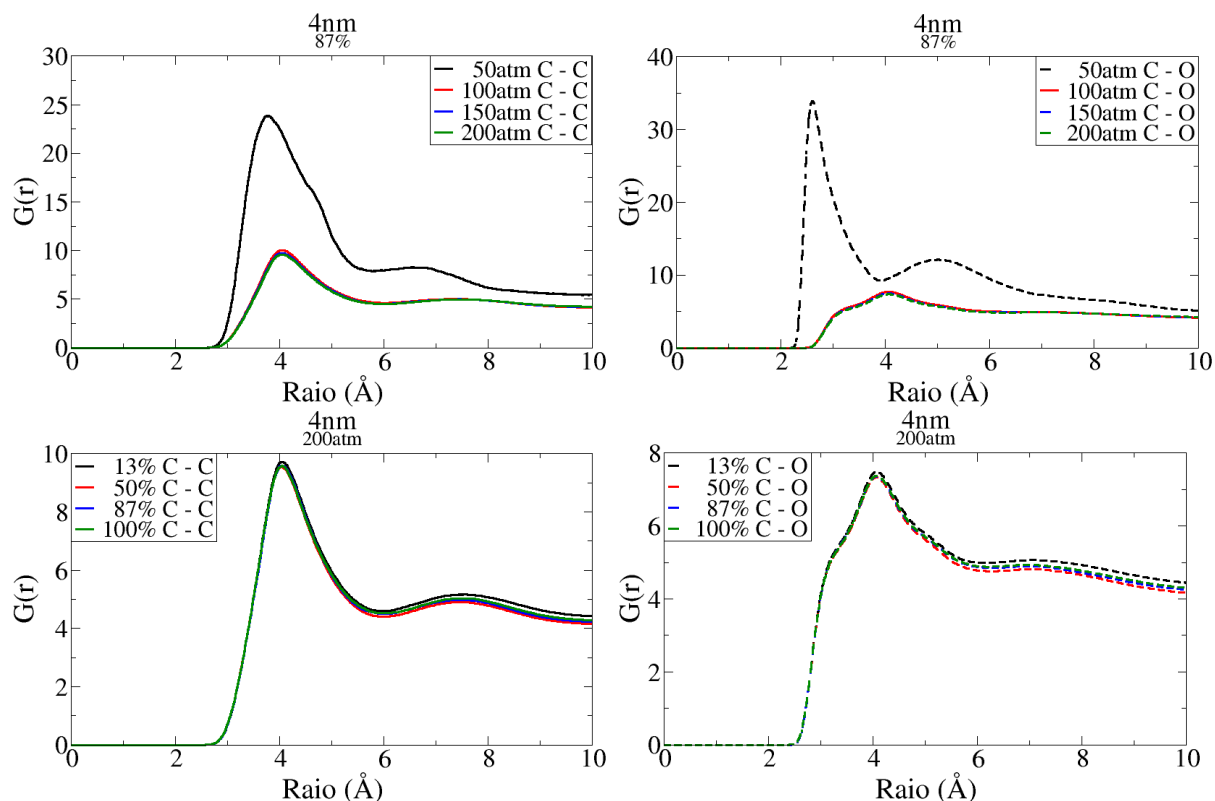
**Figura 3.1:** Gráfico da distribuição radial de pares A e B) variando a pressão para o diâmetro de 1nm e com concentração de 87% de terminações SiOH C e D) variando a concentração para o diâmetro de 1nm e 200atm de pressão.

Observando a figura 3.2, onde é mostrado a  $g(r)$  para os pares C-C e C-O do CO<sub>2</sub>, também observa-se o comportamento obtido na figura 3.1, onde a distância mínima média se altera de maneira significativa, porém sem influir no comportamento da propriedade, para o diâmetro de 4nm, independente de alterarmos a pressão ou a concentração de terminações SiOH.

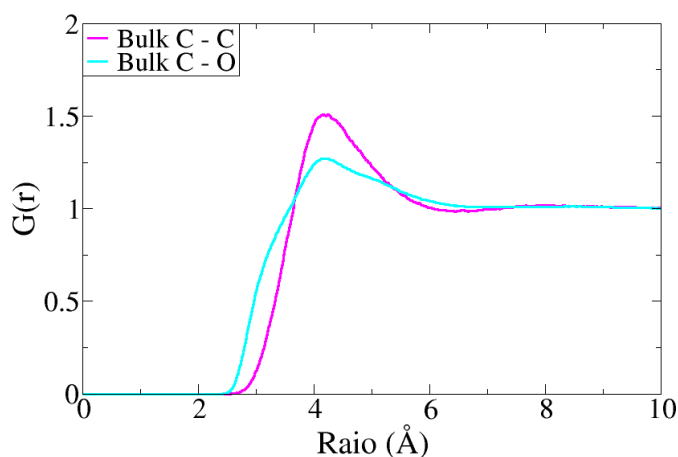
Os resultados obtidos demonstraram que o  $\text{CO}_2$  se encontra a uma distância mínima de aproximadamente 2,10 Å da superfície do canal, levando em consideração o oxigênio mais próximo da superfície do canal. Os demais átomos da molécula de  $\text{CO}_2$ , também não apresentam grandes variações, para o Carbono a distância se estabeleceu em torno de 3,40 Å e para o segundo oxigênio variou em torno de 3,95 Å.

Analisando o gráfico da figura 3.2, o comportamento para a pressão de 50 atm apresenta os picos nas mesmas distâncias das demais pressões. Porém o comportamento para o par C-O em 50 atm apresenta características diferentes das demais curvas presentes no gráfico, uma vez que ele apresenta o segundo pico, relativo ao oxigênio do  $\text{CO}_2$  mais distante da superfície do canal, com um ombro o que não é observado nas demais curvas. Esse comportamento distinto pode ser explicado levando em consideração a pequena quantidade de moléculas de  $\text{CO}_2$  presente no interior deste canal, uma vez que o número de moléculas é baixo para termos uma estatística relevante.

Nossos resultados estão em concordância com as funções radiais de pares do  $\text{CO}_2$  *bulk* obtidos por Saharay e Balasubramanian [114] e Crisenti e Cygan [115]. Em ambos os casos, é mostrado um ombro em aproximadamente 3 Å e um pico em 4 Å, isso para o par C-O do  $\text{CO}_2$  como pode ser visualizado na figura 3.3 que mostra o comportamento da  $G(r)$  para caixa de  $\text{CO}_2$  *bulk* nas condições de 200 atm de pressão e 300 K.



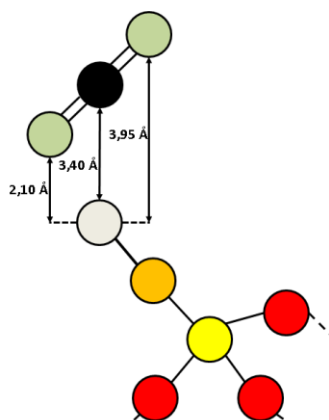
**Figura 3.2:** Gráfico da distribuição radial de pares A e B) variando a pressão para o diâmetro de 4nm e 87% de terminações SiOH e C e D) variando a concentração de terminações SiOH para o diâmetro de 4nm e 200 atm de pressão.



**Figura 3.3:** Gráfico da distribuição radial de pares para o CO<sub>2</sub> *bulk* a 200 atm e 300K

Quando comparado com o comportamento do *bulk*, o sistema apresenta um gráfico diferenciado, representados pelos gráficos da figura 3.2, uma vez que o ombro é mais acentuado e aparece um pico bem suave em aproximadamente 8 Å, possivelmente mostrando uma segunda camada de solvatação. O comportamento é

diferenciando do comportamento *bulk*, mostrando que um fluido confinado, pode sofrer uma alteração no comportamento da propriedade.



**Figura 3.4:** Representação da orientação molecular sugerida para o CO<sub>2</sub> em função da superfície do canal da mesoestrutura. As distâncias são as médias encontradas para todos os casos estudados. Verde: Oxigênio do CO<sub>2</sub>; Preto: Carbono do CO<sub>2</sub>; Cinza: Hidrogênio de superfície; Amarelo: Silício de superfície; Vermelho: Oxigênio da mesoestrutura; Laranja: Oxigênio da terminação SiOH.

Concluindo esta subseção, foi apresentada uma proposta de orientação molecular do CO<sub>2</sub> em relação à superfície do canal baseada nas informações da DRP, representado pela figura 3.4, levando consideração apenas as terminações SiOH. Com os resultados de G(r) obtidos, foi inferido que o CO<sub>2</sub> se encontra em uma posição inclinada em relação às terminações SiOH, mantendo uma distância média de 2,10 Å para o oxigênio mais próximo, 3,40 Å para o carbono e 3,95 Å para o oxigênio mais afastado.

### 3.1.2 Perfil de densidade

A partir do perfil de densidade é importante é possível averiguar se existe penetração do CO<sub>2</sub> na mesoestrutura e como o CO<sub>2</sub> está distribuído no canal. No contexto para a recuperação melhorada de petróleo (EOR), mostraria como o óleo nas cavidades das rochas sedimentares poderia ser substituído pelo CO<sub>2</sub>.

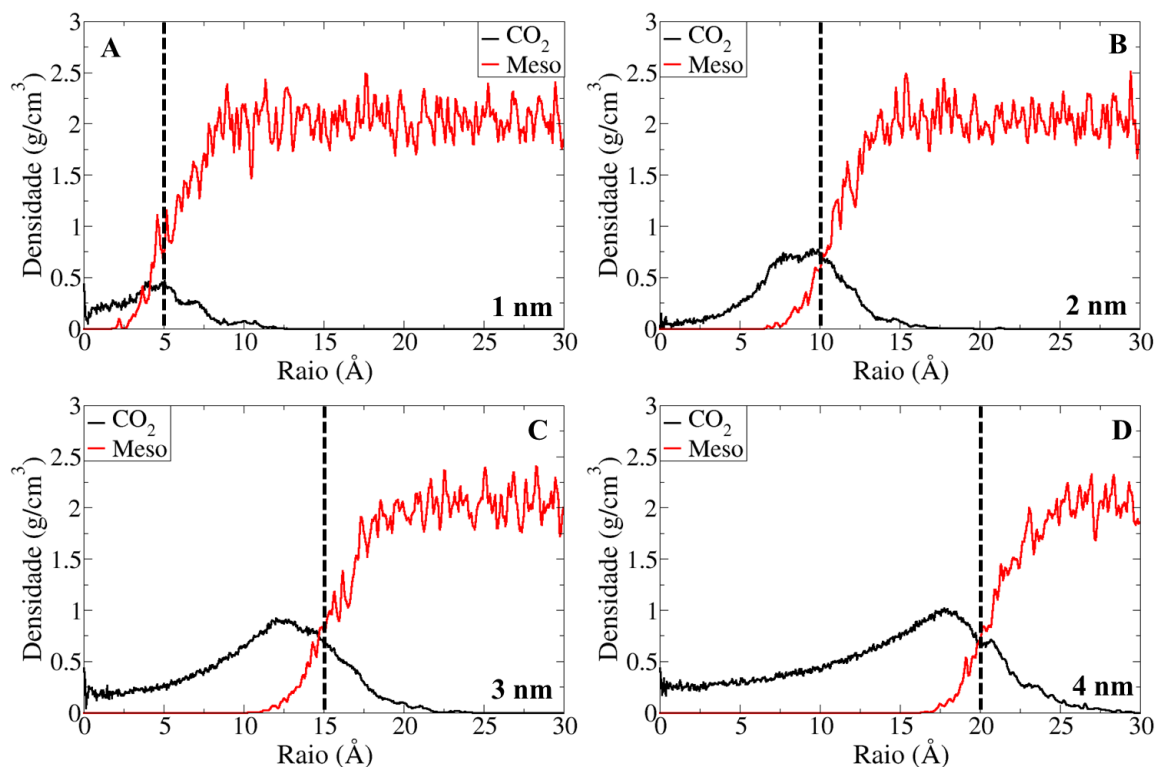
O estudo dessa propriedade também mostrou qual o comportamento do valor da densidade de  $\text{CO}_2$  em função das distâncias radiais com origem no centro do canal. Assim, obtivemos que os maiores valores de densidade se encontram próximos à superfície do canal, conforme anteriormente indicado pelas  $G(r)$ .

Ao analisarmos os gráficos do perfil de densidade, na figura 3.5, onde variamos o diâmetro do canal, constatamos que ocorrem variações no valor máximo da densidade máximo para o  $\text{CO}_2$ , sendo o valor máximo obtido para o canal de 4 nm de diâmetro. Contudo, a variação do valor máximo da densidade tende a um valor constante para canais maiores que 3 nm, já que analisando a variação desses valores, a diferença entre os canais de 2 a 4 nm não apresentam alterações significativas. Além disso, é possível mostrar que ocorre uma pequena penetração do  $\text{CO}_2$  na mesoestrutura, porém esse resultado é causado pela a camada de terminações na superfície do canal, que forma uma camada porosa permitindo a penetração do  $\text{CO}_2$ , outra justificativa para esse comportamento é que a superfície do canal apresenta irregularidades, não sendo rígida em toda sua extensão.

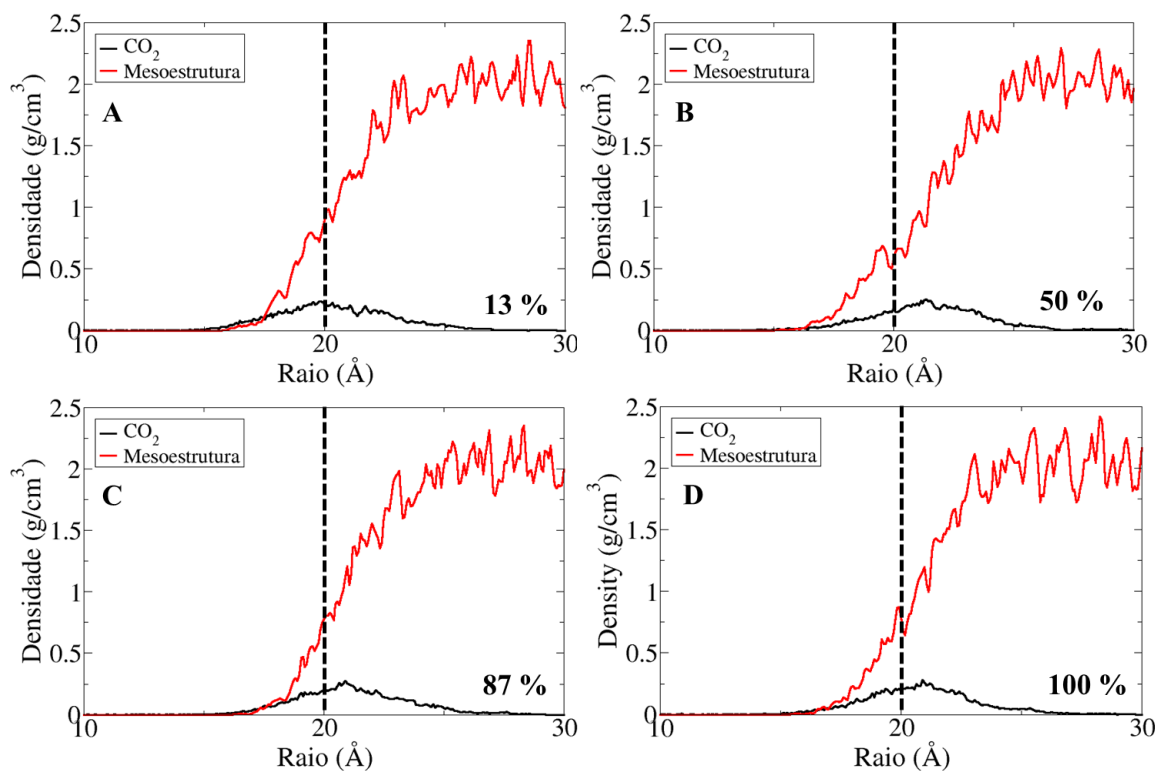
Quando analisamos na figura 3.6, o comportamento do valor máximo da densidade de  $\text{CO}_2$  em relação à variação da concentração de  $\text{SiOH}$  na superfície do canal, podemos observar que o valor da densidade máximo não se altera quando cresce a hidrofilicidade da superfície do canal.

Outra informação interessante é que a distância deste valor máximo ao centro do canal aumenta com o decréscimo da concentração de terminações  $\text{Si}(\text{OH})_2$ , mostrando uma maior interação entre a superfície e o  $\text{CO}_2$  no interior do canal. Esse aumento da interação ocorre devido ao aumento do número de hidrogênios na superfície disponíveis para a realização de ligações de hidrogênio com os oxigênios do  $\text{CO}_2$ .





**Figura 3.5:** Perfil de densidade variando o diâmetro do canal. A) 1 nm, B) 2nm, C) 3nm, D) 4nm em 87% de terminações SiOH, 150 atm de pressão e 300K de temperatura. A linha preta representa o raio do canal.



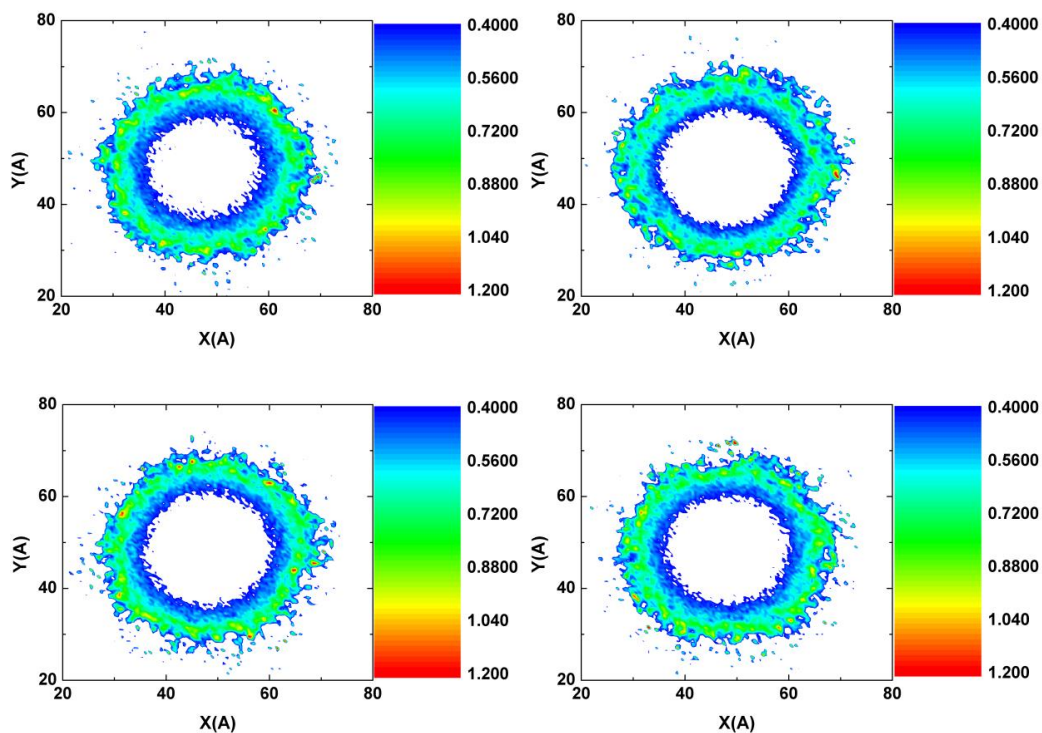
**Figura 3.6:** Perfil de densidade para o canal de 4 nm variando a concentração de SiOH. a) 13% b) 50% c) 87% d) 100%. A pressão é de 50 atm e a temperatura de 300K. A linha pontilhada representa o raio do canal.

Outra maneira de mostrar a distribuição da densidade de  $\text{CO}_2$  na superfície do canal é a utilização de um mapa 2D representando a projeção da distribuição de densidades do  $\text{CO}_2$  no interior dos canais

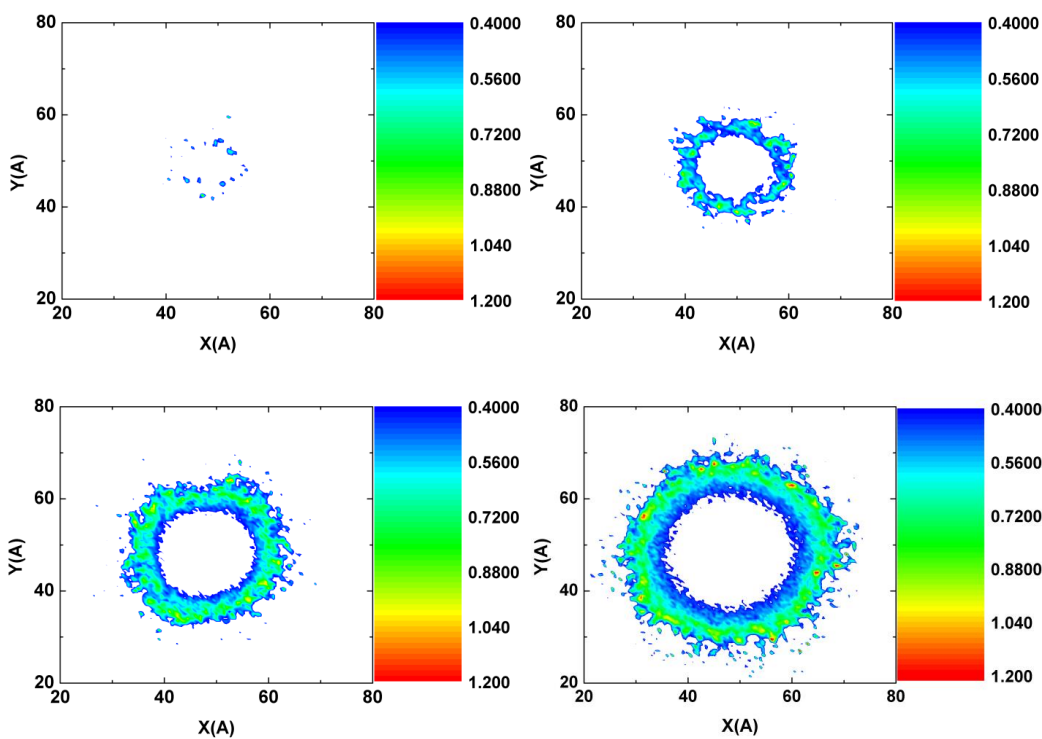
Os resultados obtidos mostraram concordância com os gráficos de perfil de densidade, figuras 3.5 e 3.6, e com o comportamento da distribuição radial de pares, mostrando que a maior concentração de  $\text{CO}_2$  está presente a uma distância mínima da superfície do canal. Outra observação importante é que o valor de densidade máximo condiz com o valor experimental, em todas as concentrações de terminações de  $\text{SiOH}$ , de  $0,9037 \text{ g/cm}^3$ , como visto na figura 3.7.

Analisando o comportamento do valor de densidade do  $\text{CO}_2$  com a variação do diâmetro, figura 3.8, observa-se também uma distância mínima da maior concentração de  $\text{CO}_2$  condizente com os resultados vistos na figura 3.7.

Por fim, foi analisado o comportamento do  $\text{CO}_2$  quando o canal foi aberto e projetado em um plano  $xy$ . O observável foi a densidade volumétrica média do fluido no interior do canal, tanto em relação às terminações  $\text{SiOH}$ , quanto as de  $\text{Si(OH)}_2$ . A figura 3.9 representa a essa densidade em cinco diferentes pontos de vista: A) Hidrogênio do  $\text{Si(OH)}_2$ , B) Carbono do  $\text{CO}_2$ , C) Hidrogênio do  $\text{SiOH}$ , D) Combinação entre A e B e E) Combinação entre B e C e, nesse caso, o que se repara é que a predominância das terminações silanol ( $-\text{OH}$ ) é distinta. Essa observação é condizente com o sistema, uma vez que esse canal é o de 4nm com 87% de terminações  $\text{SiOH}$ . A figura 3.10 mostra a mesma distribuição de figuras para o caso de 13% de terminações  $\text{SiOH}$ .



**Figura 3.7: Mapa de densidade para o CO<sub>2</sub> no interior do canal de 4nm e 200atm de pressão variando a concentração de terminações SiOH na superfície.**



**Figura 3.8: Mapa de densidade para o CO<sub>2</sub> no interior dos canais a 200atm de pressão e 87% de terminações SiOH.**

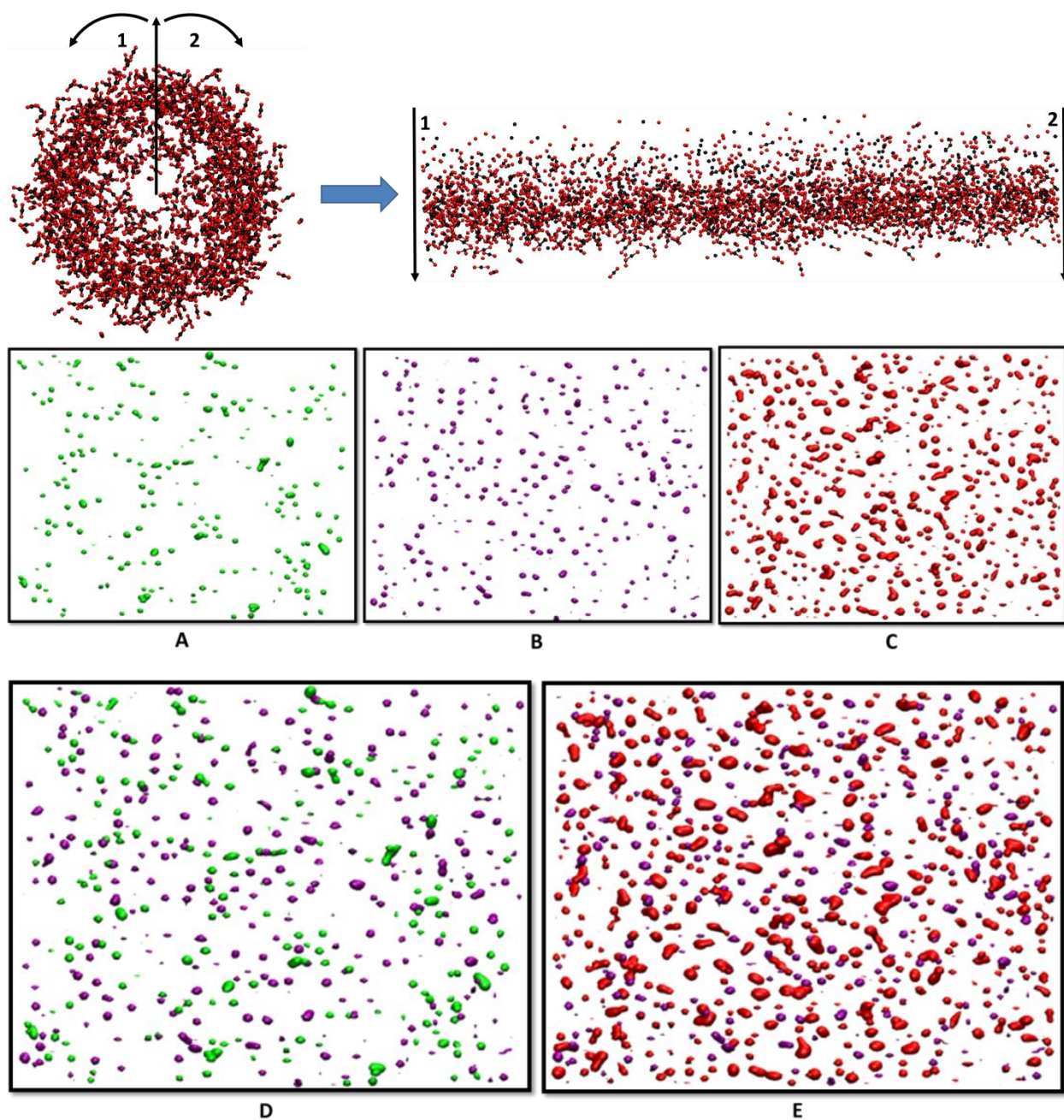
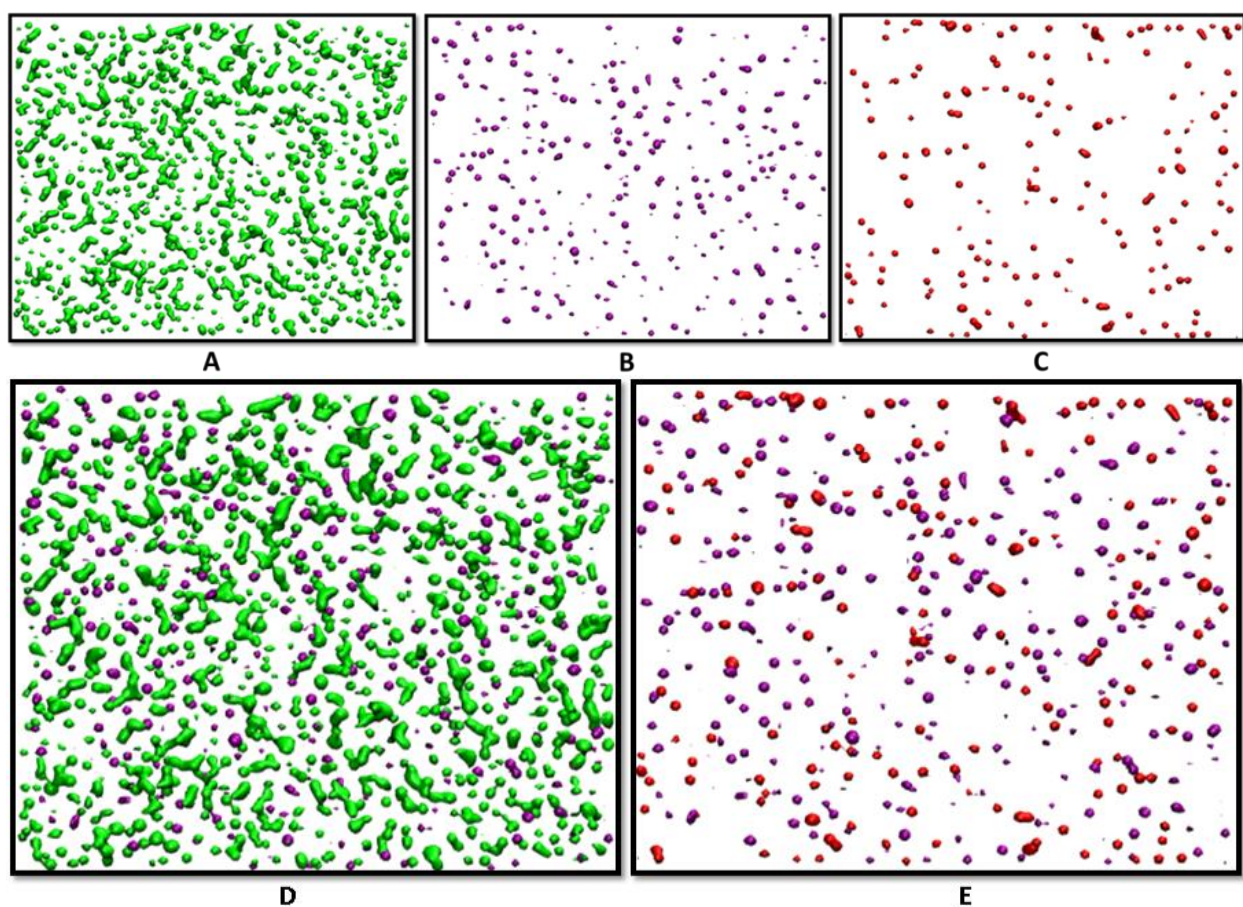


Figura 3.9: Distribuição de densidade média para: A) Hidrogênio ligado ao  $\text{Si}(\text{OH})_2$ , B) Carbono do  $\text{CO}_2$ , C) Hidrogênio ligado ao  $\text{SiOH}$ , D) Combinação entre as densidades A e B e E) Combinação entre as densidades B e C no canal de 4nm a 200atm de pressão e 87% de terminações  $\text{SiOH}$ , sendo magenta para o carbono, verde para o hidrogênio do  $\text{Si}(\text{OH})_2$  e vermelho para o silício do  $\text{SiOH}$ . A figura no topo representa o procedimento usado para a obtenção dessas distribuições, transformando o 3D em 2D.



Com a análise das figuras 3.9 e 3.10, nota-se que o carbono do  $\text{CO}_2$  se encontra mais próximo as terminações  $\text{SiOH}$  da superfície, mesmo quando o sistema é menos hidrofílico (13% de  $\text{SiOH}$ ). Esse resultado é esperado, pois as terminações  $\text{SiOH}$  apresentam uma maior reatividade em relação as terminações  $\text{Si}(\text{OH})_2$ , já que neste segundo tipo de terminação, pode ocorrer a presença de ligações de hidrogênio entre os hidrogênios e os oxigênios da mesma terminação, fazendo com que se torne menos reativa.



**Figura 3.10:** Distribuição de densidade média para: A) Hidrogênio ligado ao  $\text{Si}(\text{OH})_2$ , B) Carbono do  $\text{CO}_2$ , C) Hidrogênio ligado ao  $\text{SiOH}$ , D) Combinação entre as densidades A e B e E) Combinação entre as densidades B e C no canal de 4nm a 200atm de pressão e 13% de terminações  $\text{SiOH}$ , sendo magenta para o carbono, verde para o hidrogênio do  $\text{Si}(\text{OH})_2$  e vermelho para o silício do  $\text{SiOH}$ .

### 3.2 Propriedades dinâmicas

#### 3.2.1 Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão é uma propriedade dinâmica que mostra qual é o deslocamento médio da molécula em função do tempo, levando como referência sua posição inicial. O estudo dessa propriedade permite a obtenção de resultados que mostram se o fluido ficará retido no interior do canal tempo suficiente para que seja possível sua armazenagem. Entendendo o comportamento do CO<sub>2</sub> nesse âmbito, podemos prever a possibilidade da captura e armazenagem em poços petrolíferos e aquíferos esgotados.

Quando são observados os gráficos da figura 3.11, onde é mostrado o comportamento do coeficiente de difusão variando a pressão e a concentração de terminações SiOH na superfície mantendo o diâmetro constante, observa-se que o valor do coeficiente cresce com o aumento do diâmetro do canal, porém também é observado que para as pressões de 100 à 200 atm, os valores não variam significativamente entre si.

Para o caso de 50atm, quando comparado apenas os valores nessa pressão, também é observado que os valores não variam significativamente com o aumento da concentração de terminações SiOH. No caso do diâmetro de 1nm, onde o sistema está extremamente confinado, os valores dos coeficientes de difusão apresentam valores próximos e, portanto, quase indistinguíveis no gráfico A da figura 3.11.

Agora analisando um segundo caso, figura 3.12, onde é mantida a pressão constante e varia-se a concentração de terminações SiOH e a diâmetro, nota-se que o comportamento é semelhante quando é mantido o diâmetro constante. Isso é, os

valores do coeficiente de difusão não variam conforme se altera a hidrofilicidade do sistema e, além disso, é facilmente perceptível que existe uma ordem crescente no valor dessa propriedade, uma vez que os menores valores são para o canal com diâmetro de 1nm e os maiores valores para o de 4nm, concordando assim com a figura 3.11 onde é mostrado que quanto maior a diâmetro, maior o valor do coeficiente de difusão.

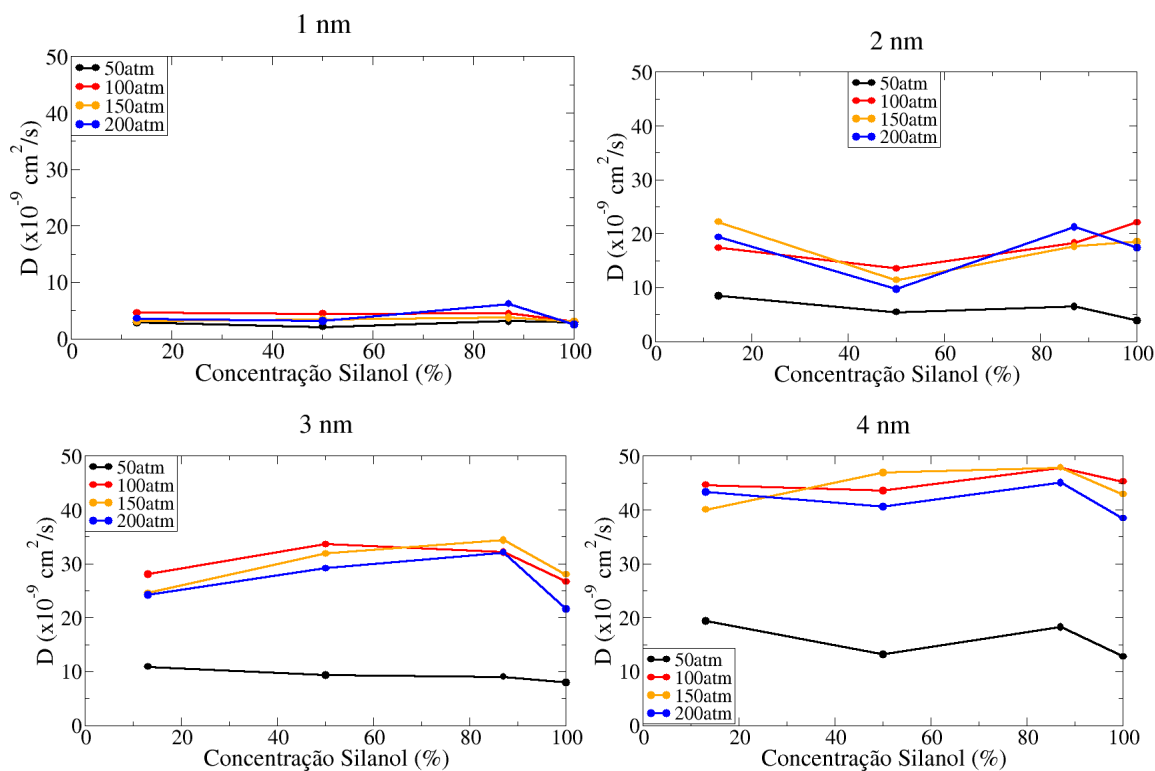
Quando comparado com os valores de *bulk* calculados utilizando a mesma metodologia, obtém-se que os valores encontrados para o CO<sub>2</sub> confinado são de 10 a 15 vezes menores que o valor do coeficiente de difusão no bulk de aproximadamente  $900 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Sendo que os valores variam entre  $10\text{-}50 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  quando o CO<sub>2</sub> está confinado no interior dos nanocanais estudados.

O coeficiente de difusão quando é analisado o gráfico de concentração de terminações SiOH com o diâmetro mantendo a pressão constante, figura 3.13, nota-se um comportamento em que é observado um aumento no valor desta propriedade a medida que aumenta o diâmetro do canal. O mais interessante é que para a pressão de 50 atm os valores obtidos, em todos os casos, são menores que as demais pressões, mas quando comparadas entre si, os valores não se alteram muito. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato que o CO<sub>2</sub> a 50 atm se encontram no estado líquido e a partir de 100 atm, o fluido se encontra em estado supercrítico, como pode ser visto no gráfico da esquerda da figura 3.13.

Quando se compara o coeficiente de difusão variando o diâmetro do canal e a concentração de terminações de SiOH mantendo a pressão constante, observa-se um crescimento quase linear dessa propriedade com o aumento do diâmetro do canal. Isto

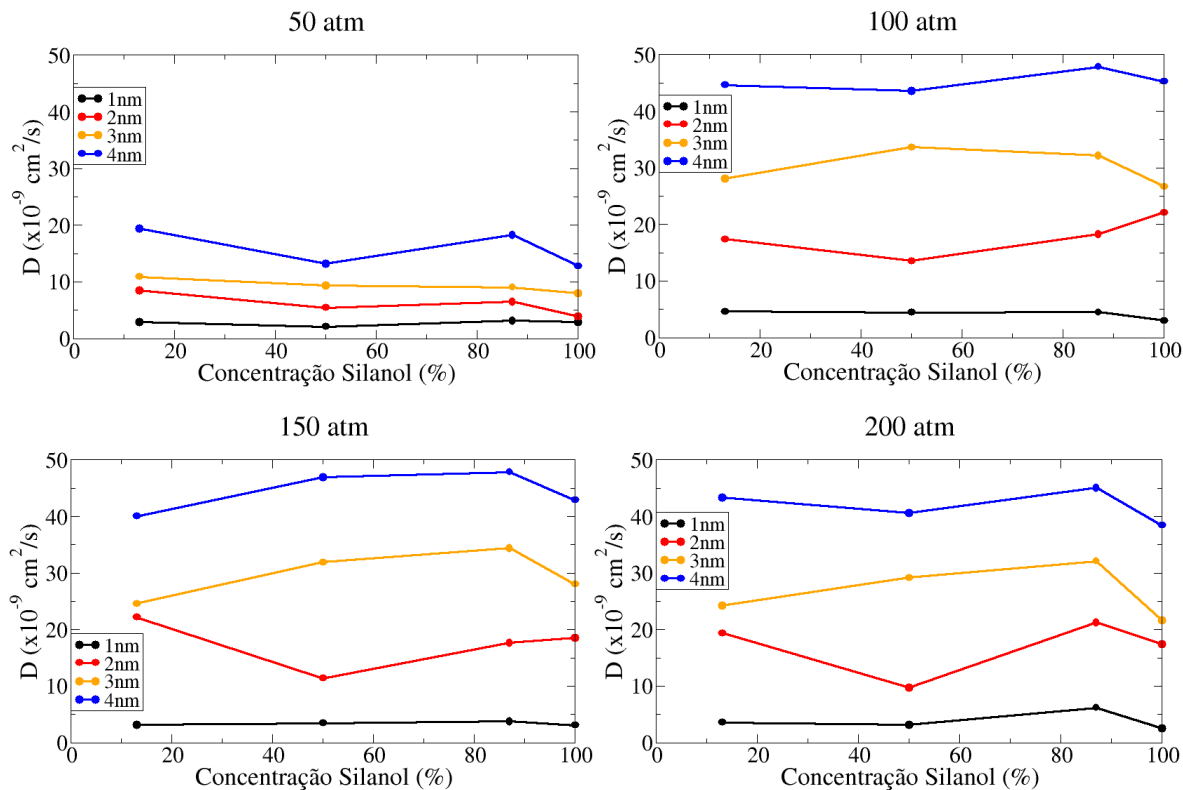
pode ser observado na figura 3.13, onde o comportamento também é condizente com os resultados obtidos quando se varia a concentração de terminações SiOH mantendo a pressão constante, sendo que os valores obtidos, em ambos os casos, são próximos a  $10 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  para o canal de diâmetro de 1nm e de  $35 - 50 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  para os demais.

Para finalizar essa subseção, será discutido o comportamento do coeficiente de difusão mantendo a concentração de terminações SiOH constantes e variando o diâmetro e pressão dos canais. Quando se traça as curvas referentes à pressão, figura 3.14, variando o raio do canal observa-se que o coeficiente aumenta à medida que aumenta o diâmetro, sendo que os menores valores foram encontrados para a pressão de 50atm. Em contrapartida, nos demais diâmetros, observa-se uma pequena diferença no valor dessa propriedade a medida que o sistema se torna mais hidrofílico, ou seja, a concentração de terminações SiOH aumenta.

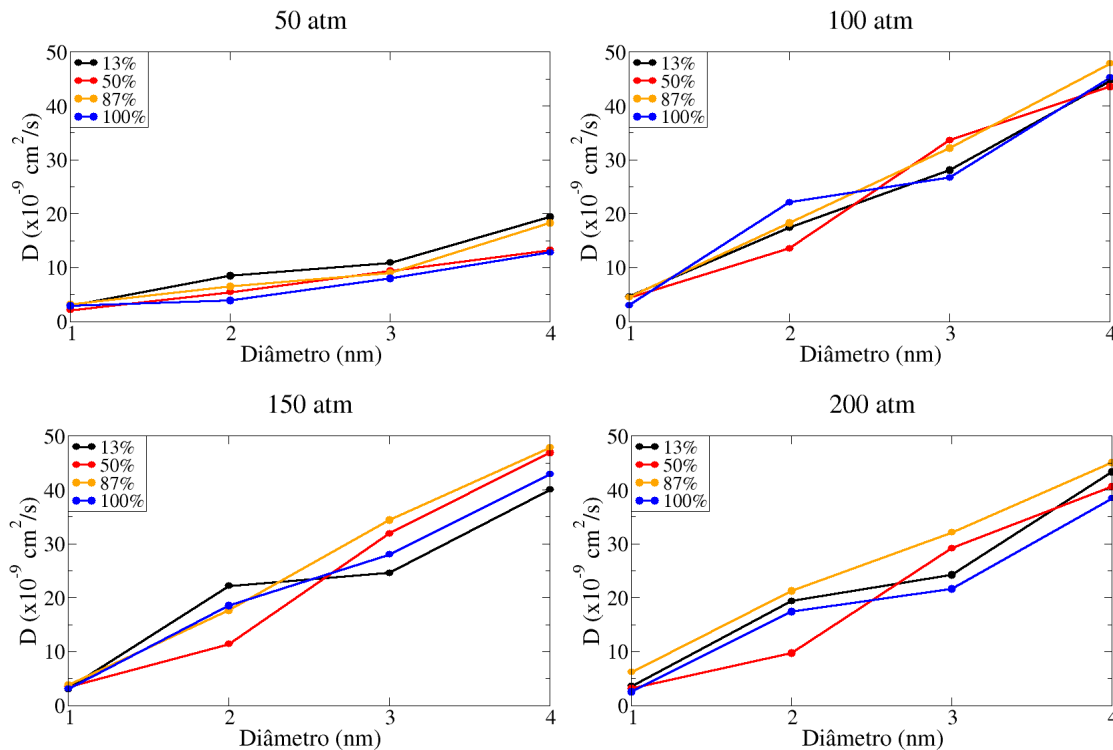


**Figura 3.11: Coeficiente de Difusão para as diferentes pressões, mantendo o diâmetro constante e variando a concentração de terminações SiOH. O valor do bulk é de  $900 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ .**

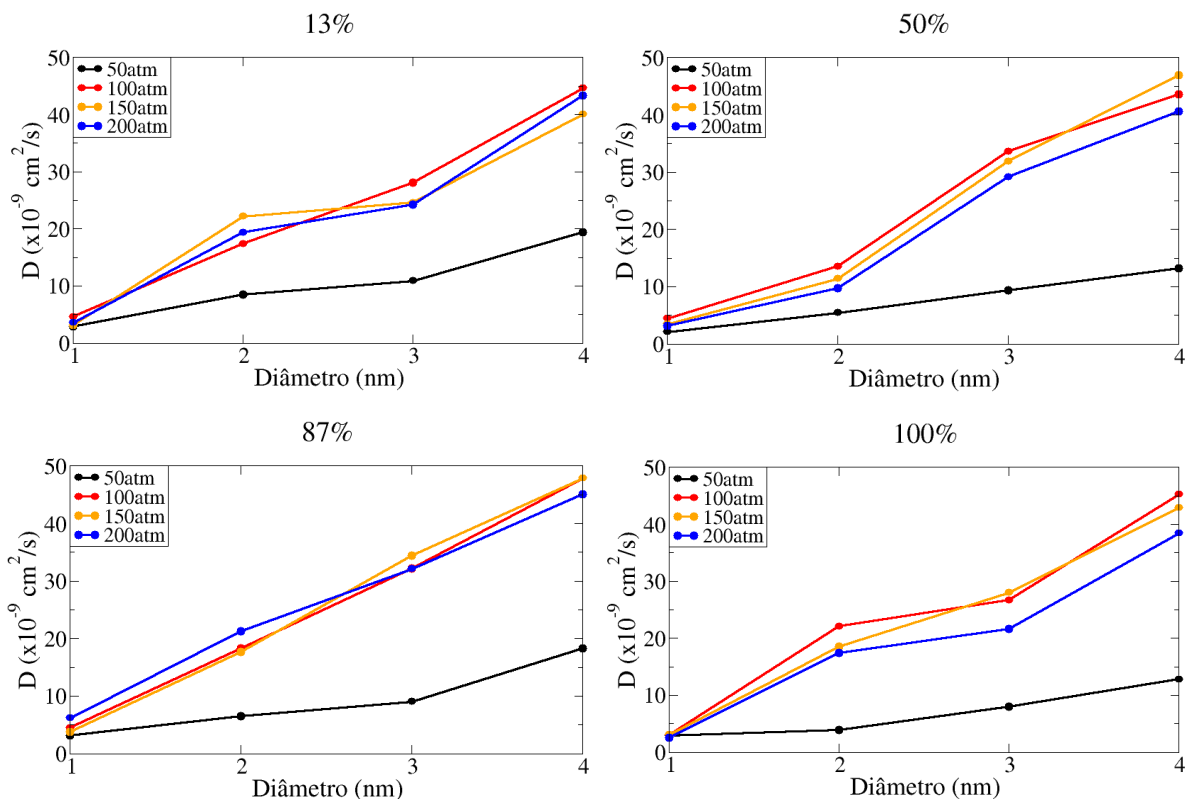




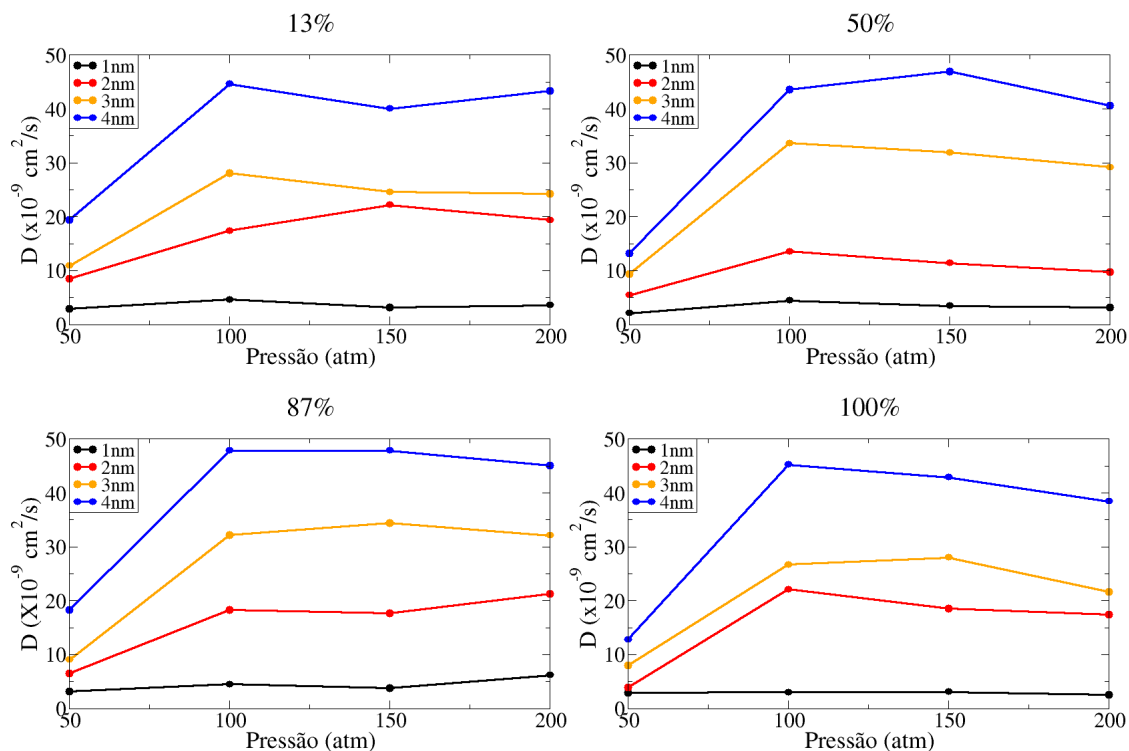
**Figura 3.12: Coeficiente de Difusão para a variação dos diâmetros dos canais do sistema, mantendo a pressão constante e variando a concentração de terminações SiOH.**



**Figura 3.13: Coeficiente de Difusão para a variação da concentração de terminações SiOH nos sistemas  $\text{CO}_2$ +mesoestrutura, mantendo a pressão constante e variando os diâmetros dos canais**



**Figura 3.14: Coeficiente de Difusão para a variação do diâmetro do canal, mantendo a concentração de terminações SiOH constantes e variando o diâmetro dos canais.**



**Figura 3.15: Coeficiente de Difusão para a variação do diâmetro do canal, mantendo a concentração de terminações SiOH constantes e variando as pressões.**

O comportamento dos gráficos da figura 3.14 também é observado na figura 3.15, onde temos traçado para cada diâmetro, a variação da pressão. Neste caso, observa-se que para 1nm, os valores do coeficiente de difusão são os menores e apresentam valores aproximadamente constantes. Para os diâmetros maiores, nota-se que o valor dessa propriedade aumenta no intervalo de 50atm e 100atm, porém se mantém aproximadamente constante nas demais pressões, mais uma vez reproduzindo o comportamento dos gráficos da figura 3.17.

### 3.3 Propriedades termodinâmicas

#### 3.3.1 *Tensão interfacial*

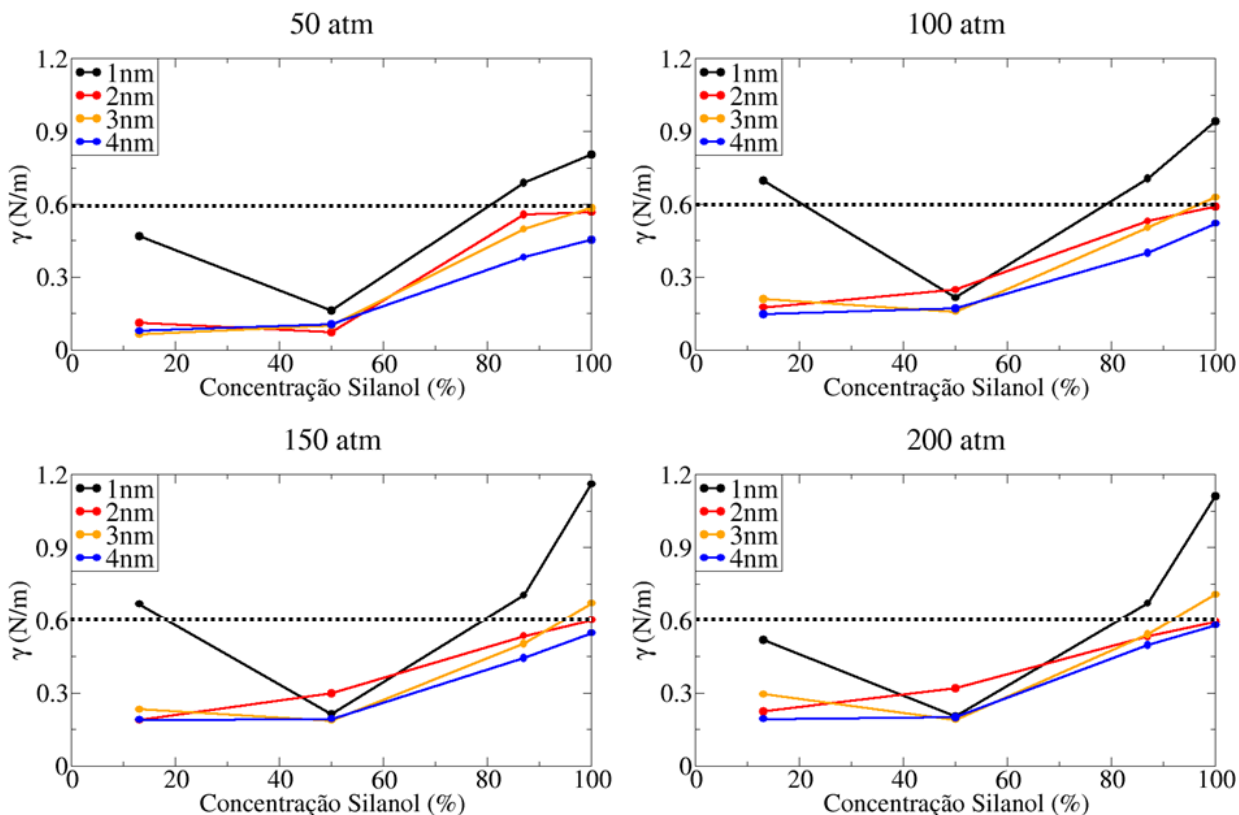
O estudo da tensão interfacial é importante, pois com essa propriedade é possível verificar como se comporta o CO<sub>2</sub> na superfície do canal relativo a interação com a superfície. A partir da tensão interfacial, podemos verificar se o CO<sub>2</sub> melhorará a extração do CO<sub>2</sub> nos poços petrolíferos a partir da modificação da molhabilidade.

A primeira análise dessa propriedade foi mantendo-se a pressão constante e variando tanto o diâmetro quanto a concentração de terminações de SiOH. A figura 3.16 mostra esse comportamento. É possível observar que a tensão interfacial cresce à medida que aumentamos a concentração de terminações SiOH, lembrando que em 13% o sistema é pouco hidrofílico e 100% é muito hidrofílico, porém o valor dessa propriedade diminui com o aumento do diâmetro. Esse comportamento mostra que à medida que o diâmetro cresce, ocorre um enfraquecimento da interação entre as duas superfícies do canal e, portanto, o sistema tende a se comportar conforme uma superfície plana. Outro fator que comprova essa hipótese é que para 2, 3 e 4 nm, os

valores são próximos à tensão interfacial calculada para a superfície plana, 0,6 N/m para 200 atm.

Se analisarmos agora a variação da concentração de terminações SiOH em função do diâmetro, se observa que os valores da tensão diminuem conforme aumenta o diâmetro do canal. Mas esse valor cresce quando se aumenta a concentração de terminações SiOH. Os gráficos da figura 3.17 mostram esse comportamento, além disso, a figura também mostra um comportamento deveras intrigante, nota-se que as concentrações de 13% e 50% de terminações SiOH apresenta os menores valores de tensão interfacial de maneira intercalada, com exceção de 50atm, nas demais pressões é esse o comportamento observado.

O fato intrigante é que o esperado era que 13% apresentassem os menores valores da tensão interfacial, mas esse comportamento é frustrado, pois o de 50%, por vezes, apresenta comportamento menor. Uma explicação plausível é que não ocorre uma grande diferenciação na superfície quando comparados esses valores de terminação e, como são valores próximos, podem se comportar de maneira semelhante.

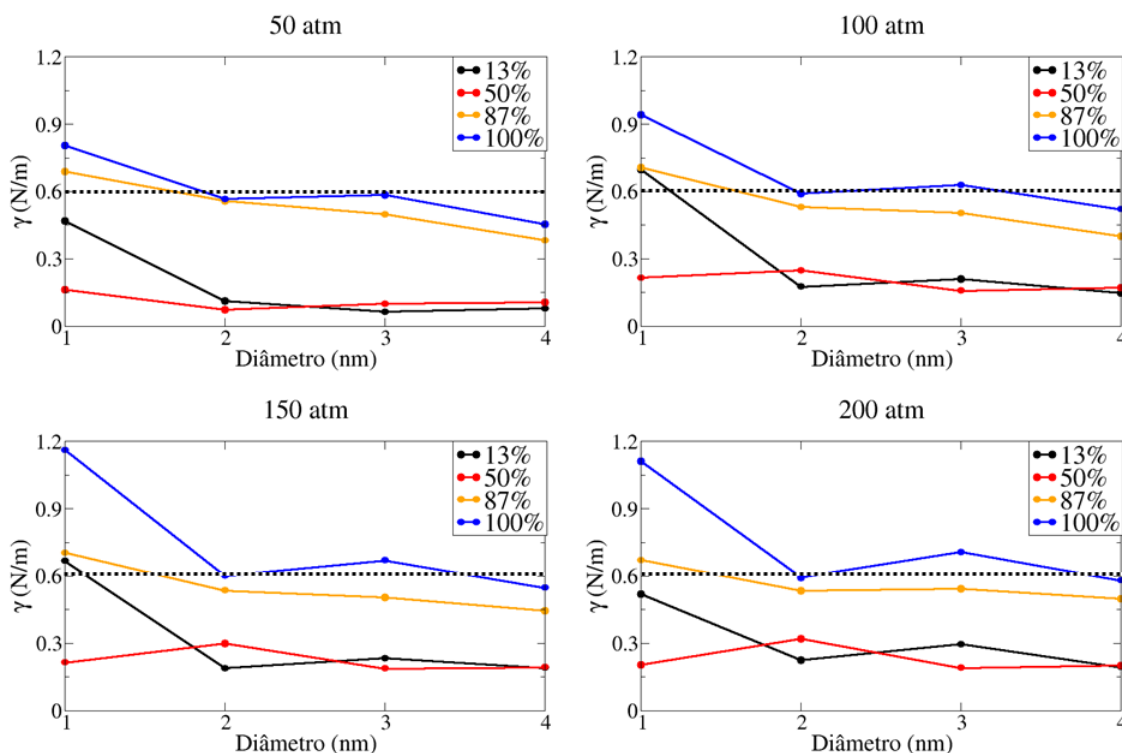


**Figura 3.16:** Gráficos para os valores da tensão interfacial dos diferentes diâmetros do canal, mantendo a pressão constante e variando a concentração de terminações SiOH. A linha pontilhada indica o valor da tensão superficial de uma superfície plana, 0,6 N/m.

Mantendo agora o diâmetro constante e analisando a variação de concentração de terminações SiOH e de pressão, notamos um comportamento diferente para cada um dos diâmetros estudados. Embora todos os gráficos da figura 3.18 mostrem que o valor da tensão interfacial é maior quando considerado uma superfície com 100% de terminações de SiOH, o comportamento para as menores concentrações não é semelhante.

Quando considerado o canal de 1 nm, nota-se que os valores para a concentração de 13% são maiores que os valores à 50%, esse mesmo comportamento é visto, de maneira não tão visível, no diâmetro de 3 nm. Em poros com 2 nm de diâmetro, os valores dessa propriedade aumentam a medida que aumenta a concentração de SiOH na superfície do canal, diferentemente do canal de 4 nm, onde

os valores para 13% e 50% são aproximadamente constantes. Uma semelhança entre os quatro gráficos da figura 3.18 é que os valores da tensão interfacial aumentam quando se aumenta a concentração de 87% para 100%.

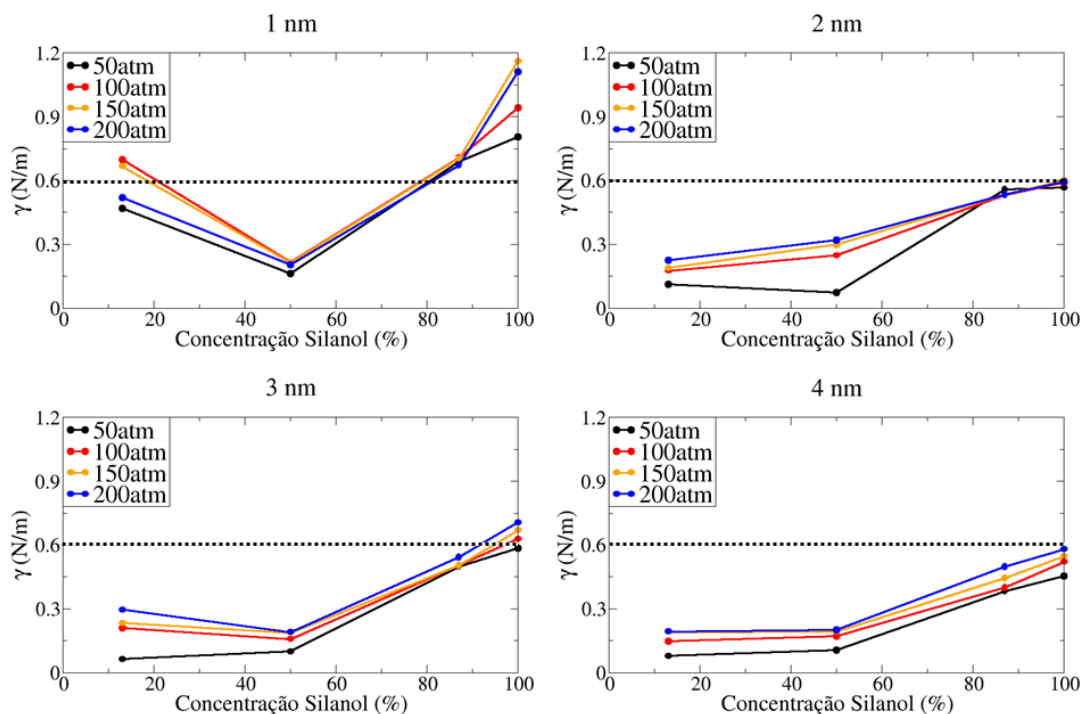


**Figura 3.17:** Gráficos para os valores da tensão interfacial para as terminações de SiOH dos sistema CO<sub>2</sub>+mesoestrutura, mantendo a pressão constante e variando o diâmetro. A linha pontilhada indica o valor da tensão superficial de uma superfície plana, 0,6 N/m.

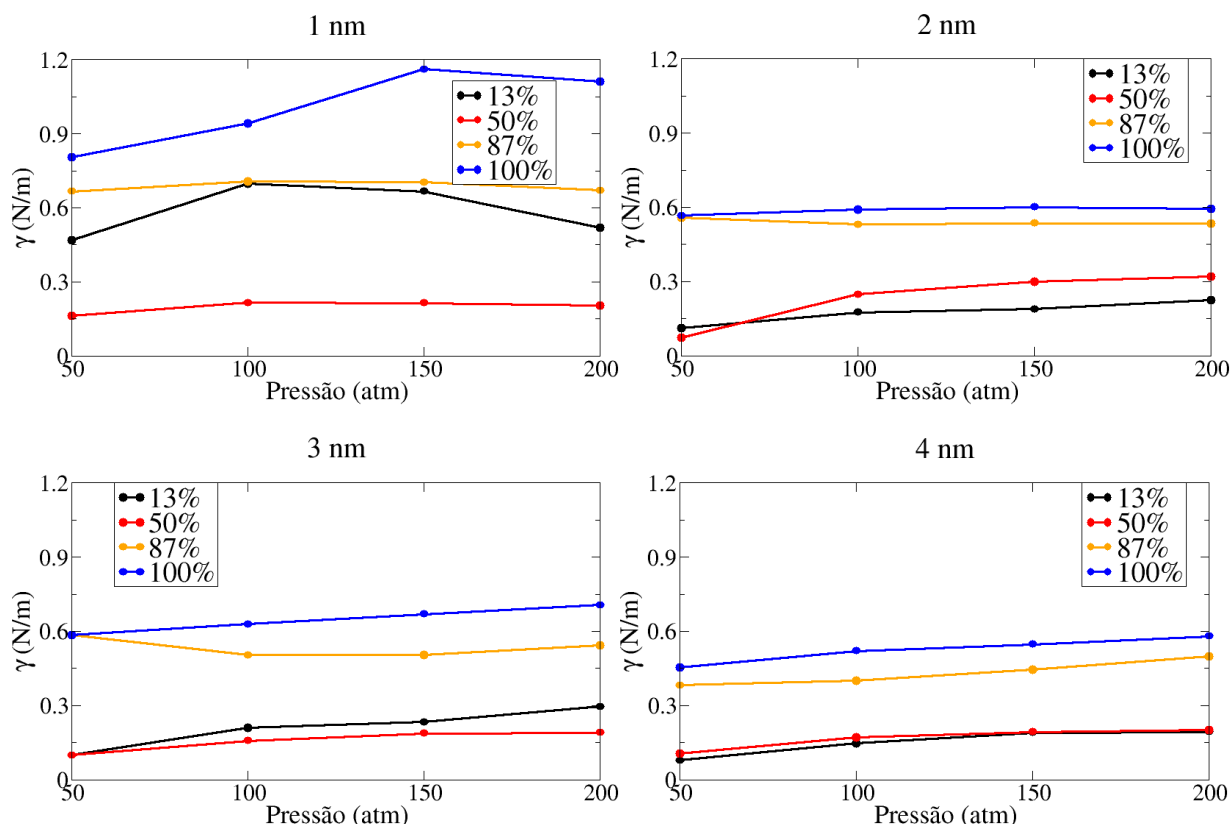
Os gráficos da figura 3.19 apresentam um comportamento diferenciado para 1nm. Isso ocorre por que para este diâmetro o fluido se encontra já em um ambiente extremamente confinado, isso é, o raio é da mesma ordem de grandeza que comprimento da ligação C=O do carbono, 1,16 Å para a ligação e 5 Å para o raio do canal de 1nm. Para os demais diâmetros de poros o comportamento é semelhante com os valores da tensão interfacial sendo mantidos aproximadamente constantes, portanto com a variação da pressão não influi de maneira direta nos valores dessa propriedade.

Por fim, estudamos o comportamento da tensão interfacial quando a concentração de terminações SiOH é mantida constante. Nesses casos, também pode ser observado que o comportamento para as concentrações são distintas. A figura 3.20 mostra que embora o comportamento quando se varia o diâmetro é similar, quando se altera a concentração de terminações esse comportamento muda.

O caso que não tem um comportamento similar é o caso de 50% de terminações SiOH na superfície do canal, especificamente o canal de 2nm. Nesse caso, os valores para a pressão de 50 atm não seguem o padrão das demais pressões. Para pressões menores, o valor da tensão interfacial diminui quando se utiliza um canal de 2 nm, nos demais casos esse valor aumenta. Como a superfície não tem exatamente 50% de terminações SiOH, pode ser que ela apresente uma concentração maior, pois o valor é próximo dos valores para as concentrações mais altas.



**Figura 3.18: Gráficos para os valores da tensão interfacial das diferentes pressões dos sistema  $\text{CO}_2$  + mesoestrutura, mantendo o diâmetro constante e variando a concentração de terminações SiOH. A linha pontilhada indica o valor da tensão superficial de uma superfície plana, 0,6 N/m.**



**Figura 3.19:** Gráficos para os valores da tensão interfacial das diferentes concentrações de SiOH nos sistemas  $\text{CO}_2$ +mesoestrutura, mantendo o diâmetro constante e variando a pressão. A linha pontilhada indica o valor da tensão superficial de uma superfície plana, 0,6 N/m.

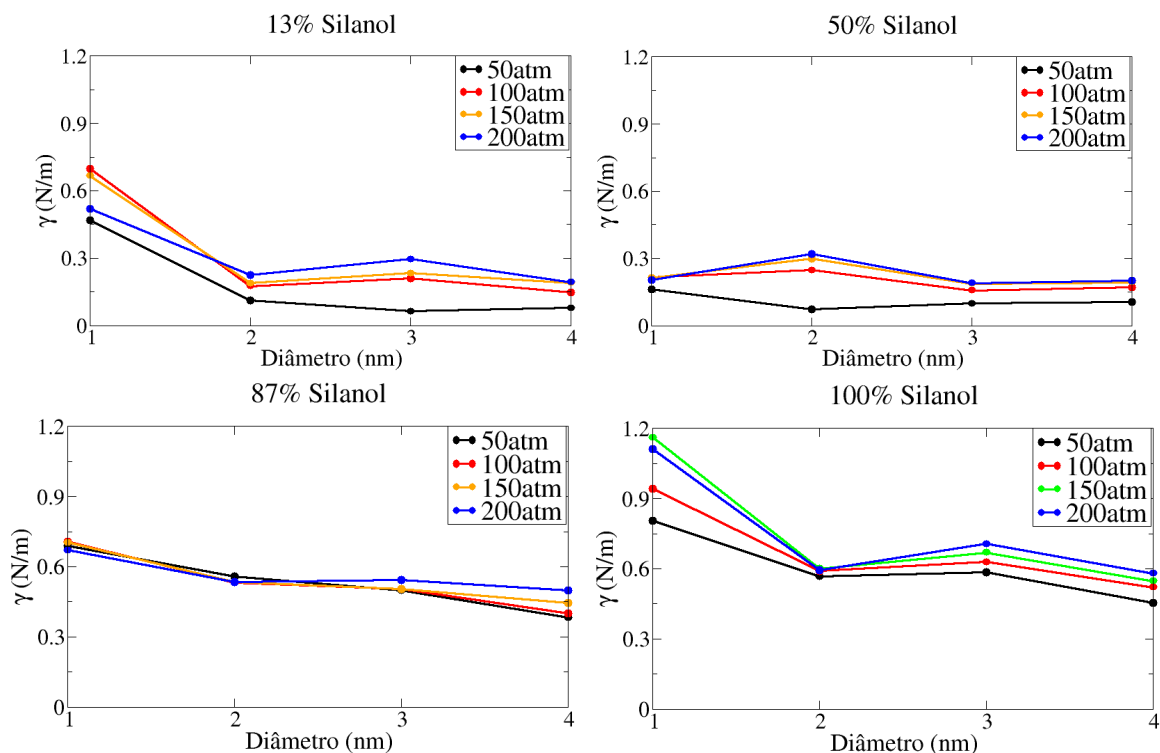
Por outro lado, mesmo o comportamento de 50% apresentando uma diferença com as demais concentrações de terminações, é observado que o comportamento das pressões em função do diâmetro são semelhantes, o que nos permite concluir que o valor da tensão interfacial diminui à medida que aumenta a pressão ou que ela se mantém constante para os canais de 1nm em hidroflicidade baixa.

Agora vamos analisar a variação do diâmetro em função da pressão mantendo a concentração de terminações SiOH constante. É facilmente observado que o comportamento para as diferentes concentrações não são semelhantes e o mais interessante é que os valores para 1nm são os maiores obtidos. Analisando os gráficos da figura 3.21, nota-se que quanto menor o diâmetro do canal, maior será o valor da tensão interfacial, esse comportamento pode ser explicado devido ao fato que quanto

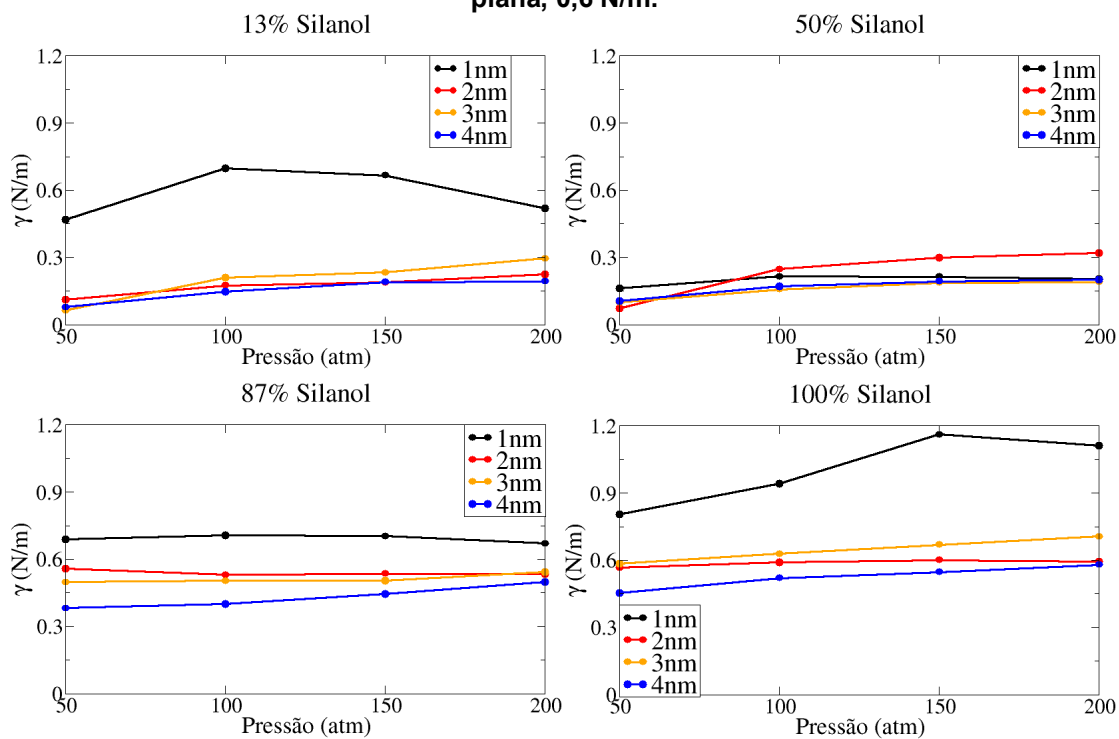


menor for o diâmetro, mais compacta estarão as moléculas e, assim, tendem a requerer uma quantidade de interações maiores para atingir a estabilidade termodinâmica, logo é necessária que seja exercida uma força maior. Por outro lado, o único canal que se destaca são os de 1 nm, os demais apresentam uma tendência a manterem seus valores muito próximos ou com uma pequena diferença, na ordem de 0,1 N/m, o que mostra que o comportamento para essa propriedade não é tão influenciada pelo diâmetro do canal, a não ser para casos superconfinados.

Na análise dos resultados obtidos, de maneira global, foi constatado que o CO<sub>2</sub> é um bom candidato para a injeção nos poços petrolíferos para a recuperação melhorada de petróleo. As propriedades estudadas mostraram que o comportamento quando esse fluido é confinado difere das propriedades no estado *bulk*. Os resultados mostraram que o coeficiente de difusão é menor que o valor do *bulk* e isso faz com que o CO<sub>2</sub> fique mais tempo retido no interior dos canais. Já a tensão interfacial mostrou que os valores tendem a se aproximar do valor da superfície e, em maiores pressões, tende a apresentar maiores valores de tensão interfacial e, portanto, aderindo mais a superfície da rocha, podendo assim, substituir o óleo.



**Figura 3.20:** Gráficos para os valores da tensão interfacial das diferentes pressões do sistema  $\text{CO}_2$ +mesoestrutura, mantendo a concentração de terminações SiOH constante e variando o diâmetro dos canais. A linha pontilhada indica o valor da tensão superficial de uma superfície plana, 0,6 N/m.



**Figura 3.21:** Gráficos para os valores da tensão interfacial dos diferentes diâmetros do canal nos sistemas  $\text{CO}_2$ +mesoestrutura, mantendo a concentração de terminações SiOH constante e variando a pressão do sistema. A linha pontilhada indica o valor da tensão superficial de uma superfície plana, 0,6 N/m.

O controle de confinamento pode ser realizado conhecendo o comportamento do  $\text{CO}_2$  no interior de nanoporos, a partir dos parâmetros estudados (pressão, tensão interfacial e diâmetro dos poros). Esse conhecimento adquirido nos permite, por exemplo, propor sistemas nos quais este fluido agiria como uma meio mecânico e ou de miscibilidade para extrair, por exemplo, o petróleo retido em nanoporose substituindo-o pelo próprio  $\text{CO}_2$  e ou outros produtos (surfactantes). Portanto, para o controle de fluidos nanoconfinados se faz necessário o conhecimento das características intrínsecas dos sistema que estão sendo estudados.

## 4 Conclusões

---

A conclusão deste projeto de pesquisa mostrou que a metodologia que foi empregada pode ser utilizada para o estudo da captura e sequestro do  $\text{CO}_2$  em nanocanais de sílica amorfa. Além disso, o estudo sistemático das propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas foram estudadas para geometrias de poros cilíndricos, buscando o seu entendimento para a captura e sequestro de  $\text{CO}_2$ .

Com o estudo da distribuição radial de pares,  $g(r)$ , foi concluído que o  $\text{CO}_2$  apresenta a sua primeira camada de solvatação há aproximadamente 2 Å da superfície do canal e também foi obtido que esta distância não se altera significante com a variação de pressão, concentração das terminações de SiOH ou com o diâmetro do canal.

Um estudo complementar ao  $G(r)$  foi a obtenção dos gráficos de perfil de densidade, onde foi obtido que os maiores valores da densidade de  $\text{CO}_2$  aparecem na superfície do canal e, semelhante a função radial de pares, esse comportamento não varia ao se mudar a concentração de terminações SiOH ou a pressão no interior desses canais. Porém, quando aumentamos o diâmetro do canal é observada uma alteração crescente no valor da densidade máxima do  $\text{CO}_2$ , obtendo-se valores próximos à densidade experimental para este fluido no estado supercrítico a mesma distância obtida através do estudo da função distribuição radial de pares.

Para o coeficiente de difusão observou-se o aumento no valor desta medida quando o diâmetro do canal é maior. Esse comportamento foi observado tanto na variação das terminações SiOH, quanto na variação da pressão. Porém, ao variarmos a pressão, obtivemos que os valores são aproximadamente constantes,

comportamento semelhante ao obtido quando se varia a concentração das terminações SiOH mantendo o diâmetro constante.

Os valores da tensão interfacial obtidos mostraram que ocorre uma redução dos valores à medida que se aumenta a concentração de terminações SiOH na superfície do canal mantendo o diâmetro constante. Esse resultado mostra que, para o valor experimental destas terminações, os valores obtidos são menores, portanto mostra-se favorável ao estudo da captura e sequestro de CO<sub>2</sub>. Foi observado também que à medida que o diâmetro do canal aumenta, também ocorre uma queda nos valores da tensão interfacial, mostrando novamente que esse sistema é favorável para a redução do CO<sub>2</sub> na atmosfera. De uma maneira geral, todas as propriedades estudadas mostraram-se favorável à utilização do CO<sub>2</sub> como fluido injetor para a recuperação melhorada de petróleo, já que esse fluido se comporta de maneira diferente do seu estado *bulk*.

## 5 Perspectivas

---

As perspectivas de continuação desse projeto é um estudo, usando a mesma metodologia, do comportamento do metano ( $\text{CH}_4$ ) no interior de nanocanais de sílica amorfa, já que esse gás também tem grande influência no aquecimento global. A mistura entre o  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  também será estudada, buscando descobrir se é possível obter um método para separação desses gases. Nesse intuito, a interação com óleo também será estudada podendo, em caso afirmativo, ser um fluido de injeção melhor que o  $\text{CO}_2$  supercrítico puro. Por fim, será estudada a mudança dos diagramas de fases entre o *bulk* e o fluido em regime confinado, buscando mostrar que efetivamente ocorre uma mudança nas propriedades termodinâmicas dos fluidos quando estes estão confinados.

## Referências Bibliográficas

---

- [1] Metz, B.; Davidson, O. R.; Bosch, P. R.; Dave, R.; Meyer, L. A. *Climate Change* 2007. Cambridge University Press, New York (2007)
- [2] Alcamo J et al. *The Emissions Gap Report 2013: A UNEP Synthesis Report* (2013)
- [3] ONU Report - <http://www.uncsd2012.org/thefuturewewant.html> - Acesso em 03/2014 (1992)
- [4] Kyoto Protocol - <http://unfccc.int/cop3/resource/docs/cop3/protocol.pdf> - Acesso em 03/2014 (1997)
- [5] [https://unfccc.int/meetings/copenhagen\\_dec\\_2009/meeting/6295.php](https://unfccc.int/meetings/copenhagen_dec_2009/meeting/6295.php) - Acesso em 03/2014
- [6] <http://www.uncsd2012.org/about.html> - Acesso em 03/2014
- [7] Solomon, S. *Carbon Dioxide Storage: Geological Security and Environmental Issues – Case Study on the Sleipner Gas field in Norway*, Bellona Report (2007)
- [8] Speybrouck, D; Corens, D; Argouillon, JM., *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 12, 1250-1263 (2012)
- [9] Metz, B. *Carbon Dioxide capture and Storage: IPCC Special Report*, Cambridge University Press (2005)
- [10] Matthew E. Boot-Handford, M. E.; Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Blunt, M. J.; Brandani, S.; Dowell, N. M.; Fernández, J. R.; Ferrari, M.; Gross, R.; Hallett, J. P.; Haszeldine, R. S.; Heptonstall, P.; Lyngfelt, A.; Makuch, Z.; Mangano, E.; Porter, R. T. J.; Pourkashanian, M. Rochelle, G. T.; Shah, N.; Yao, J. G.; Fennell, P. S. *Carbon capture and storage update*. Energy Environ. Sci, 7, 130 (2014)

- [11] Rassenfoss, S. *More Carbon Dioxide Means More Oil*. Journal of Petroleum Technology. 66 (2), 38-56 (2014)
- [12] U.S Department of Energy - <http://energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas/enhanced-oil-recovery> - Acesso em 01/2014
- [13] de Lara, L. S.; Michelin, M. F.; Miranda, C. R. *Molecular Dynamics Studies of Fluid/Oil Interfaces for Improved Oil Recovery Processes*. J. Phys. Chem. B., 116, 14667-14676 (2012)
- [14] Jing, Y; Wei, L; Wang, YD; Yu, YM. *Synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> capture of mesoporous SBA-15 adsorbents functionalized with melamine-based and acrylate-based amine dendrimers*. Microporous and Mesoporous Materials, 183, 124-133 (2014)
- [15] Sanz, R; Calleja, G; Arencibia, A; Sanz-Perez, ES. *CO<sub>2</sub> Uptake and Adsorption Kinetics of Pore-Expanded SBA-15 Double-Functionalized with Amino Groups*. Energy & Fuels, 27 (12), 7637-7644 (2013)
- [16] Zhang, XY; Qin, HY; Zheng, XX; Wu, W. *Development of efficient amine-modified mesoporous silica SBA-15 for CO<sub>2</sub> capture*. Materials Research Bulletin, 48 (10), 3981-3986 (2013)
- [17] Serna-Guerrero, R.; Belmabkhout, Y.; Sayari, A. *Further investigations of CO<sub>2</sub> capture using triamine-grafted pore-expanded mesoporous silica*. Chem. Eng. J., 158, 513-519 (2010)
- [18] Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. *Adsorption of CO<sub>2</sub>-Containing Gas Mixtures over Amine-Bearing Pore-Expanded MCM-41 Silica: Application for Gas Purification*. Chem. Eng. J., 49, 359-365 (2010)



- [19] Belmabkhout, Y.; Sayari, A. *Effect of pore expansion and amine functionalization of mesoporous silica on CO<sub>2</sub> adsorption over a wide range of conditions*. Adsorption, 15, 318-328 (2009)
- [20] Schmitt, M.; Fernandes, C. P.; Cunha Neto, J. A. B.; Wolf, F. G.; Santos, V. S. S. *Characterization of pore systems in seal rocks using Nitrogen Gas Adsorption combined with Mercury Injection Capillary Pressure techniques*. Marine and Petroleum Geology, 39, 138-149 (2013)
- [21] Padhy, G.S.; Lemaire, C.; Amirtharaj, E.S.; Ioannidis, M.A. *Pore size distribution in multiscale porous media as revealed by DDIF–NMR, mercury porosimetry and statistical image analysis*. Coll. Surf. A: Physiochem. Eng. Asp. A, 300, 222-234 (2007)
- [22] Iijima, S. *Helical Microtubules Of Graphitic*. Carbon. Nature, 354, 56–58 (1991)
- [23] Levinger, N. E. *Water in Confinement*. Science, 298, 1722-1723 (2002)
- [24] Overloop, K. & Vangerven, L. *Freezing Phenomena in Adsorbed Water as Studied by NMR*. Journal of Magnetic Resonance, Series A 101, 179 –187 (1993)
- [25] Jing, Y.; Wei, L.; Wang, Y.; Yangxin, Y. *Molecular simulation of MCM-41: Structural properties and adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and flue gas*. Chemical Engineering Journal, 220, 264-275 (2013)
- [26] Maiti, A. *Atomistic modeling toward high-efficiency carbon capture: A brief survey with a few illustrative examples*. International Journal of Quantum Chemistry, 114 (3), 163-175 (2014)

- [27] Builes, S.; Vega, L. F. *Understanding CO<sub>2</sub> Capture in Amine-Functionalized MCM-41 by Molecular Simulation*. Journal of Physical Chemistry C, 116 (4), 3017-3024 (2012)
- [28] Siirola, J. *The impact of shale gas in the chemical industry*. J. American Institute of Chemical Engineers, 60 (3), 810-819 (2014)
- [29] Zhou, J.; Zhao, H.; Li, J.; Zhu, Y.; Hu, J.; Liu, H.; Hu, Y. *CO<sub>2</sub> capture on micro/mesoporous composites of (zeolite A)/(MCM-41) with Ca<sup>2+</sup> located: Computer simulation and experimental studies*. Solid State Sciences, 24, 107-114 (2013)
- [30] Bhowan, A. S.; Freeman, B. *Program on Technology Innovations: Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Technology Development*. EPRI, Palo Alto, CA: 2008. 1016995 (2012)
- [31] <http://www.cecarn.org/workshop-404.html> - Acessado em 11/2013
- [32] Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. *J. Why Is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?*. J. Am. Chem. Soc., 126, 5300 (2004)
- [33] Krishna, R.; van Baten, J. M. *Using molecular simulations for screening of zeolites for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures*. Chem. Eng. J. 2007, 133, 121 (2007)
- [34] Garcia-Sanchez, A.; Ania, C. O.; Parra, J. B.; Dubbeldam, D.; Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Calero, S. *Transferable Force Field for Carbon Dioxide Adsorption in Zeolites*. J. Phys. Chem. C, 113, 8814 (2009)
- [35] Liu, B.; Smit, B. *Comparative Molecular Simulation Study of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Separation in Zeolites and Metal-Organic Frameworks*. Langmuir, 25, 5918. (2009)

- [36] Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature*. J. Am. Chem. Soc., 127, 17998 (2005)
- [37] Walton, K. S.; Millward, A. R.; Dubbeldam, D.; Frost, H.; Low, J. J.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *Understanding Inflections and Steps in Carbon Dioxide Adsorption Isotherms in Metal-Organic Frameworks*. J. Am. Chem. Soc., 130, 406 (2008)
- [38] Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO<sub>2</sub> Capture*. Science, 319, 939 (2008)
- [39] Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, 402, 276-279 (1999)
- [40] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage*. Science, 295, 469-472 (2002)
- [41] Chae, H. K.; Siberio-Pérez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y. B.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. Nature, 427, 523-527 (2004)
- [42] Ockwig, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks*. Acc. Chem. Res. 2005, 38, 176-182 (2005)
- [43] Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Reticular synthesis and the design of new materials*. Nature, 423, 705-714 (2003)

- [44] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Functional Porous Coordination Polymers*. Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2334-2375 (2004)
- [45] Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Rosseinsky, M. J. *Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties*. J. Solid State Chem., 8, 2491-2510 (2005)
- [46] Kepert, C. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J. *A Versatile Family of Interconvertible Microporous Chiral Molecular Frameworks: The First Example of Ligand Control of Network Chirality*. J. Am. Chem. Soc., 122, 5158-5168. (2000)
- [47] Côté, A. P.; Shimizu, G. K. H. *The supramolecular chemistry of the sulfonate group in extended solids*. Coord. Chem. ReV., 245, 49-64. (2003)
- [48] Duren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *Design of New Materials for Methane Storage*. Langmuir 2004, 20, 2683-2689 (2004)
- [49] Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Metal-organic open frameworks (MOFs)*. Microporous Mesoporous Mater., 73, 81-88 (2004)
- [50] Sutherland, W. *A kinetic theory of solids, with an Experimental Introduction*. Philos. Mag., 32 (194), 31–43 (1891)
- [51] Sutherland, W. *A kinetic theory of solids, with an experimental introduction*. Philos. Mag., 32 (195), 215–225 (1891)
- [52] Sutherland, W. *A kinetic theory of solids, with an experimental introduction*. Philos. Mag., 32 (199), 524–553 (1891)
- [53] Tadmor, E. B.; Miller, R. E. *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. Cambridge University Press, 2011. 759 p.

- [54] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. W.; Teller, E. *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. J. Chem. Phys., 21, 1087 (1953)
- [55] Wood, W. W.; Parker, F. R. *Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard-Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about Twice the Critical Temperature*. J. Chem. Phys., 27, 720 (1957)
- [56] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. New York: Oxford University Press, 1987. 385 p.
- [57] Frenkel, D; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. 2nd Edition. San Francisco: Academic Press, 2002. 638 p.
- [58] Alder, B. J.; Wainright T. E. *Phase transitions for a hard sphere system*. J. Chem. Phys., 27, 1208–1209 (1957)
- [59] Alder, B. J.; Wainright, T. E. *Studies in molecular dynamics: I. General method*. J. Chem. Phys., 31, 459–466 (1959)
- [60] Verlet, L. *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*. Phys. Rev., 159, 98-103 (1967)
- [61] Nose, S. J. *A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods*. Chem. Phys., 81, 511–519 (1984).
- [62] Hoover, W. G. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Phys. Rev. A, 31, 1695–1697 (1985).
- [63] Andersen, H. C. *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*. J. Chem. Phys., 72, 2384 (1980).
- [64] lammps.sandia.org – Acessado em 08/2012

- [65] Lennard-Jones, J. E. *From the Equation of State of a Gas on the Determination of Molecular Fields*. Proc. R. Soc. Lond. A 106 (738): 463–477 (1924)
- [66] Cruz-Chu, E. R.; Aksimentiev, A.; Schulten, K. *Water-Silica Force Field for Simulating Nanodevices*. J. Phys.Chem. B, 110, 21497-21508 (2006)
- [67] Murthy, C. S.; O'Shea, S. F.; McDonald, I. R. *Electrostatic interactions in molecular crystals Lattice dynamics of solid nitrogen and carbon dioxide*. Molecular Physics, 50, 3, 531-541 (1983).
- [68] Harris, J. G.; Yung, K. H. *Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model*. J. Phys. Chem., 99, 12021–12024 (1995).
- [69] Vrabec, J.; Fischer, J. *Vapor–liquid equilibria of the ternary mixture  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2$  from molecular simulation*. J. AIChE Journal, 43, 212 (1997).
- [70] Moller, D.; Fischer, J. *Determination of an effective intermolecular potential for carbon dioxide using vapour-liquid phase equilibria from NpT + test particle simulations*. J. Fluid Phase Equilibria, 100, 35-61 (1994).
- [71] Maillet, J. B.; Boutin, A.; Buttefey, S.; Calvo, F.; Fuchs, A. H. *From molecular clusters to bulk matter. I. Structure and thermodynamics of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{SF}_6$  clusters*. J. Chem. Phys., 109, 329-337 (1998).
- [72] Zhang, Z.; Duan, Z. *An optimized potential for carbon dioxide*. J. Chem. Phys., 122, 214507 (2005)
- [73] Combariza, A. F.; Gomez, D. A.; Sastre, G. *Simulating the properties of small pore silica zeolites using interatomic potentials*. Chem. Soc. Rev., 42, 114 (2013)

- [74] Auerbach, S. M.; Henson N. J.; Cheetham, A. K.; Metiu, H. I. *Transport Theory for Cationic Zeolites: Diffusion of Benzene in Na-Y*. J. Phys. Chem., 1995, 99, 10600–10608.
- [75] Vessal, B. *Simulation studies of silicates and phosphates*. J. Non-Cryst. Solids, 177, 103–124 (1994)
- [76] Jaramillo, E.; Auerbach, S. M. *New Force Field for Na Cations in Faujasite-Type Zeolites*. J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 9589–9594.
- [77] R. A. Jackson and C. R. A. Catlow. *Computer Simulation Studies of Zeolite Structure*. Mol. Simul., 1, 207–224 (1988)
- [78] Pedone, A.; Malavasi, G.; Menziani, M.C.; Cormack, A. N.; Segre, U. *A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses*. J. Phys. Chem. B, 110, 11780–11795 (2006)
- [79] M. J. Sanders, M. Leslie and C. R. A. Catlow, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1271–1273 (1984)
- [80] Gale, J. D. *Analytical Free Energy Minimization of Silica Polymorphs*. J. Phys. Chem. B, 102, 5423–5431 (1998)
- [81] G. Sastre and A. Corma. *Rings and Strain in Pure Silica Zeolites*. J. Phys. Chem. B, 110, 17949–17959 (2006)
- [82] Schröder, K. P.; Sauer, J. *Potential Functions for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 3. A Shell Model Ion Pair Potential for Silica and Aluminosilicates*. J. Phys. Chem., 100, 11043–11049 (1996)

- [83] Sierka, M.; Sauer, J. *Structure and reactivity of silica and zeolite catalysts by a combined quantum mechanics[ndash ]shell-model potential approach based on DFT*. Faraday Discuss., 106, 41–62 (1997)
- [84] Pedone, A.; Malavasi, G.; Menziani, M. C.; Segre, U.; Musso, F.; Corno, M.; Civarelli, B.; Ugliengo, P. *FFSiOH: a new Force Fields for Silica Polymorphs and their Hydroxylated Surfaces based on Periodic B3LYP calculations*. Chem. Mater., 20, 2522 (2008)
- [85] Werder, T.; Walther, J. H.; Jaffe, R. L.; Halicioglu, T.; Koumoutsakos, P. *On the Water-Carbon Interaction for Use in Molecular Dynamics Simulations of Graphite and Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 1345–1352 (2002)
- [86] Hill, J. R.; Sauer, J. *Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations*. J. Phys. Chem., 98, 1238–1244 (1994)
- [87] Lorentz, H. A. *Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase*. Annalen der Physik 12 pp. 127-136 (1881)
- [88] Berthelot, D. *Sur le mélange des gaz*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 126 pp. 1703-1855 (1898)
- [89] Rolando, M. A.; Roque Malherbe Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. CRC Press, Flórida (EUA), 2007. 269 p.
- [90] Lucas S. de Lara. Tese de Doutorado: Estudo de nanopartículas em interfaces fluido/fluido via dinâmica molecular: aplicações às tecnologias do petróleo, UFABC, 2013
- [91] Kirkwood, J. G. and Buff, F. P. *The statistical mechanical theory of surface tension*. J. Chem. Phys., 17, 338 (1949).



- [92] J.H. Irving and J.G. Kirkwood. *The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics*. J. Chem. Phys. 18, 817 (1950).
- [93] [http://www.brown.edu/Departaments/Engineering/Courses/En221/Notes/Polar\\_Coords/ Polar\\_coords.htm](http://www.brown.edu/Departaments/Engineering/Courses/En221/Notes/Polar_Coords/Polar_coords.htm) – Acesso em 07/2013
- [94] Anderson, M. W. ; Egger, C. C.; Tiddy, G. J. T.; Casci, J. L.; Brakke, K. A. *A New Minimal Surface and the Structure of Mesoporous Silicas*. Angew. Chem. Int. Ed., 44, 3243-3248 (2005)
- [95] Zhuravelev, L.T. *The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model*. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 173, 1 (2000)
- [96] Bellows, J. C. *ASME International Steam Tables for Industrial Use*. (2nd ed.) American Society of Mechanical Engineers, U.S., 2009.
- [97] Chang, R. *Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences*. University Science Books, 2000.
- [98] <https://www.efunda.com/> - Acesso em 08/2012
- [99] Huang, K. *Statistical Mechanics*. (2nd ed.) Wiley, 1987.
- [100] The International Association for the Properties of Water and Steam. *Release on the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*. IAPWS Releases, Guidelines, Advisory Notes, and Technical Guidance Documents.
- [101] Kreith, F. (Ed.). *The CRC Handbook of Thermal Engineering*. CRC Press, 2000.
- [102] Lide, D. R. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (87th ed.) CRC Press, 2006.

- [103] Lide, D. R. and H. V. Kehiaian. *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*. (1st ed.). CRC Press, 1994.
- [104] Metiu, H. *Physical Chemistry: Thermodynamics*. Routledge, 2006.
- [105] Noggle, J. H. *Physical Chemistry*. (3rd ed.). Prentice Hall, 1997.
- [106] Owen, M. 2005 ASHRAE Handbook: SI Edition [Parsons, R. (Ed.)]. *American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning*, 2005.
- [107] Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and B. E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*. (4th ed.) McGraw-Hill, 1987.
- [108] Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood. *The Properties of Liquids and Gases*. (3rd ed.) McGraw-Hill, 1977.
- [109] Reklaitis, G. V. *Introduction to Material and Energy Balances*. John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- [110] Silbey, R. J., R. A. Alberty, and M. G. Bawendi. *Physical Chemistry*. (4th ed.) John Wiley & Sons, 2004.
- [111] United States National Institute of Standards and Technology. *NIST Standard Reference Database 23*.
- [112] United States Secretary of Commerce. *NIST Standard Reference Database Number 69. NIST Chemistry*. WebBook.
- [113] Wagner, W. and A. Pruss. *The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 31, 387-535 (2002).
- [114] Saharay, M; Balasubramanian, S. *Ab initio molecular-dynamics study of supercritical carbon dioxide*. J. Chem. Phys., 120, 20 (2004)
- [115] Criscenti, L. J.; Cygan, R. T. *Molecular simulations of carbon dioxide and water: Cation solvation Environ. Sci. Technol.* 47, 87–94 (2013)

## Apêndice 1

**Tabela 1: Valores para os coeficientes de difusão para todos os sistemas estudados.**  
As unidades estão em  $\times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

	50 atm				150 atm			
	1 nm	2 nm	3 nm	4 nm	1 nm	2 nm	3 nm	4 nm
13%	2.907	8.478	10.923	19.422	3.155	22.202	24.577	40.045
50%	2.116	5.450	9.373	13.229	3.478	11.398	31.883	46.937
87%	3.167	6.530	9.059	18.293	3.773	17.688	34.397	47.858
100%	2.905	3.891	8.034	12.792	3.103	18.551	28.027	42.900
	100 atm				200 atm			
	1 nm	2 nm	3 nm	4 nm	1 nm	2 nm	3 nm	4 nm
13%	4.606	17.393	28.128	44.627	3.601	19.383	24.238	43.380
50%	4.470	13.543	33.623	43.610	3.159	9.740	29.173	40.633
87%	4.506	18.332	32.213	47.867	6.202	21.300	32.108	45.105
100%	3.010	22.105	26.680	45.260	2.580	17.415	21.637	38.437

**Tabela 2: Valores para as tensões interfaciais para todos os sistemas estudados.**  
As unidades estão em N/m

	50 atm				150 atm			
	1 nm	2 nm	3 nm	4 nm	1 nm	2 nm	3 nm	4 nm
13%	0.468	0.111	0.063	0.078	0.666	0.188	0.233	0.191
50%	0.162	0.073	0.099	0.106	0.214	0.299	0.187	0.194
87%	0.689	0.559	0.498	0.382	0.703	0.536	0.505	0.444
100%	0.805	0.566	0.585	0.453	1.162	0.601	0.669	0.547
	100 atm				200 atm			
	1 nm	2 nm	3 nm	4 nm	1 nm	2 nm	3 nm	4 nm
13%	0.697	0.176	0.211	0.147	0.520	0.225	0.295	0.193
50%	0.215	0.248	0.158	0.171	0.205	0.321	0.191	0.201
87%	0.708	0.530	0.504	0.399	0.670	0.534	0.543	0.499
100%	0.942	0.591	0.629	0.521	1.112	0.594	0.706	0.580