

COMPORTAMENTO DE FASES DO CO₂ AO LONGO DE ISÓBARAS: UM ESTUDO COMPUTACIONAL COM OS MODELOS EPM2 E TRAPPE

LUCAS AVILA PINHEIRO¹; ELIZANE EFIGENIA DE MORAES²; JOSÉ RAFAEL BORDIN³

¹Universidade Federal de Pelotas – lucas.pinheiro@ufpel.edu.br

²Universidade Federal da Bahia – elizane.moraes@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – jrbordin@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho investiga o comportamento do dióxido de carbono (CO₂) sob diferentes condições termodinâmicas, com foco nas isóbaras subcríticas e supercríticas. O CO₂ é amplamente estudado devido ao seu papel nas mudanças climáticas e em processos industriais. Desde a era pré-industrial, sua concentração aumentou mais de 50%, contribuindo significativamente para o aquecimento global (OCEANIC; NOAA, 2022). O estudo do comportamento do CO₂ sob diferentes pressões e temperaturas é fundamental para o desenvolvimento de tecnologias de mitigação como a Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) (GAURINA-MEDIMUREC; MAVAR, 2019) e a Extração com Fluidos Supercríticos (SFE) (SAHENNA et al., 2011).

O uso industrial do CO₂ em sua forma supercrítica, que combina as propriedades de líquidos e gases, permite sua aplicação em processos de extração e síntese de materiais (GAO et al., 2019). Compreender as transições de fase do CO₂, entre os estados líquido e supercrítico, é essencial para otimizar tais processos (TANG; GUO; ZHANG, 2017). Modelos de dinâmica molecular, como os utilizados neste estudo, desempenham um papel crucial ao simular essas transições e prever as propriedades de transporte em condições extremas (AZCATL; DOMÍNGUEZ, 2019).

Para isso, foram empregados os modelos de força *Elementary Physical Model 2* (EPM2) e *Transferable Potentials for Phase Equilibria* (TraPPE-small), que são amplamente utilizados para descrever as interações moleculares em sistemas de CO₂ (HARRIS; YUNG, 1995; POTOFF; SIEPMANN, 2001). A capacidade desses modelos de prever propriedades termodinâmicas, como funções de distribuição radial (RDF) e deslocamento quadrático médio (MSD), foi avaliada (MOREIRA-SOARES et al., 2024). O objetivo do trabalho é comparar esses dois modelos em relação às transições de fase, propriedades estruturais e de transporte, como viscosidade e coeficientes de difusão, sob diversas condições de pressão e temperatura.

2. METODOLOGIA

A pesquisa utilizou simulações de dinâmica molecular (MD) com o software LAMMPS, cobrindo pressões de 1 atm a 150 atm e temperaturas de 228 K a 500 K. Dois modelos de campo de força amplamente aceitos foram usados: EPM2 e TraPPE-small, que descrevem as interações moleculares com base no potencial de Lennard-Jones e no potencial de Coulomb (HARRIS; YUNG, 1995; POTOFF; SIEPMANN, 2001). Para garantir a estabilidade estrutural durante as simulações, o algoritmo SHAKE foi utilizado para restringir as ligações moleculares (RYCKAERT; CICCOTTI; BERENDSEN, 1977).

As simulações ocorreram no ensemble NPT, com a pressão e temperatura

controladas pelos mecanismos de Nosé-Hoover (ALLEN; TILDESLEY, 2017). O sistema foi inicializado com 512 moléculas de CO₂, equilibrado por 0,1 ns e evoluído por mais 1,0 ns, registrando dados termodinâmicos e estruturais. As propriedades analisadas incluíram densidade, viscosidade, RDF, MSD e coeficiente de difusão. A curva de coexistência líquido-vapor foi obtida dos gráficos de temperatura versus densidade (T-ρ) e comparada a dados experimentais da literatura (HARRIS; YUNG, 1995).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As simulações de dinâmica molecular realizadas com os modelos EPM2 e TraPPE-small forneceram uma visão detalhada sobre o comportamento do dióxido de carbono (CO₂) ao longo de isóbaras, em condições subcríticas e supercríticas. Os resultados mostraram que ambos os modelos são capazes de capturar as transições de fase do CO₂ com boa precisão, em especial a coexistência líquido-vapor e o ponto crítico.

Comportamento de Fases: os gráficos de temperatura versus densidade (T-ρ) revelaram uma boa concordância entre as simulações e os dados experimentais (HARRIS; YUNG, 1995), especialmente em relação à curva de coexistência líquido-vapor. As isóbaras em condições subcríticas exibiram uma transição clara entre as fases líquida e gasosa, com uma variação abrupta de densidade conforme a temperatura aumentava. Ambas as simulações indicaram que, ao alcançar a condição supercrítica, o CO₂ se comporta como um fluido supercrítico, caracterizado pela perda da distinção entre as fases líquida e gasosa.

Embora ambos os modelos apresentem resultados semelhantes, observou-se que o modelo TraPPE-small prevê melhor o comportamento da fase gasosa, enquanto o EPM2 apresenta maior precisão na descrição das densidades da fase líquida. Essa diferença é atribuída à parametrização distinta dos modelos, sendo o TraPPE desenvolvido para simular misturas de gases e o EPM2 projetado para reproduzir o ponto crítico do CO₂ de forma mais precisa.

Propriedades Estruturais: a análise das funções de distribuição radial (RDF) indicou que, em temperaturas mais baixas e pressões mais altas, as moléculas de CO₂ apresentam um ordenamento local característico da fase líquida, com um pico bem definido na RDF correspondente às interações de primeira vizinhança. À medida que a temperatura aumenta, esse pico diminui, indicando uma transição para uma estrutura mais desordenada, típica da fase gasosa ou supercrítica (MOREIRA-SOARES et al., 2024).

Propriedades de Transporte: as análises de deslocamento quadrático médio (MSD) demonstraram que a mobilidade molecular do CO₂ aumenta significativamente com o aumento da temperatura, particularmente quando a substância atinge a fase supercrítica. Em baixas temperaturas, o deslocamento das moléculas é mais restrito, sugerindo uma fase líquida mais ordenada. Esses resultados foram complementados pelos coeficientes de difusão, que também aumentaram com a temperatura, indicando uma maior mobilidade das moléculas em fases menos densas.

A viscosidade, por outro lado, diminuiu à medida que a temperatura aumentava, especialmente no ponto de transição de fase para o estado supercrítico. Esse comportamento é consistente com as previsões teóricas, já que o aumento da energia térmica reduz as interações intermoleculares, facilitando o fluxo do fluido (YAMAMOTO; ONUKI, 2002).

Comparação Entre Modelos: a comparação entre os modelos EPM2 e TraPPE-small indicou que ambos são eficazes na previsão das propriedades termodinâmicas e de transporte do CO₂, mas apresentam diferenças sutis. O modelo TraPPE-small, por exemplo, apresentou uma previsão ligeiramente superior da fase gasosa, enquanto o EPM2 teve melhor desempenho na descrição das propriedades da fase líquida. Essas diferenças podem ser atribuídas às parametrizações específicas de cada modelo, que são ajustadas para diferentes finalidades (HARRIS; YUNG, 1995).

Estado Atual do Trabalho: até o momento, o estudo mostrou que ambos os modelos são capazes de prever o comportamento de fases e propriedades estruturais e de transporte do CO₂ com um nível elevado de precisão. As análises continuam em andamento para melhorar a compreensão das limitações dos modelos em condições extremas de pressão e temperatura. A próxima fase da pesquisa incluirá a comparação detalhada dos resultados com outros dados experimentais e o refinamento dos modelos para obter previsões ainda mais acuradas.

O trabalho encontra-se em um estágio avançado de desenvolvimento, com a maioria das análises concluídas. A continuidade do estudo visa aperfeiçoar os modelos existentes e explorar outras condições extremas de simulação.

4. CONCLUSÕES

O presente estudo contribuiu significativamente para o entendimento do comportamento do dióxido de carbono (CO₂) em diferentes condições termodinâmicas, utilizando simulações de dinâmica molecular com os modelos EPM2 e TraPPE-small. A inovação deste trabalho reside na comparação detalhada entre esses dois modelos de força, destacando suas respectivas capacidades e limitações na previsão de propriedades estruturais e de transporte do CO₂ ao longo de isóbaras subcríticas e supercríticas.

Essa abordagem proporcionou uma compreensão mais ampla das transições de fase e das dinâmicas moleculares do CO₂, com implicações diretas para o aprimoramento de processos industriais, como a Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) e a Extração com Fluidos Supercríticos (SFE). Além disso, o estudo avançou ao demonstrar que ambos os modelos são adequados para simular com precisão as propriedades termodinâmicas do CO₂, mas também evidenciou a necessidade de refinamento para melhorar a previsão em condições extremas de pressão e temperatura. Essa pesquisa abre novas possibilidades para o desenvolvimento de modelos mais robustos, que possam ser aplicados em uma gama ainda maior de processos industriais que utilizam CO₂, contribuindo assim para uma maior eficiência e sustentabilidade nesses processos.

Por fim, a principal inovação deste trabalho está na aplicação de uma metodologia comparativa robusta que permite identificar com precisão as áreas de melhoria nos modelos de força existentes, estabelecendo uma base sólida para futuras pesquisas e aplicações práticas envolvendo CO₂ em condições subcríticas e supercríticas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, M.P.; TILDESLEY, D.J. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford: Oxford University Press, 2017.

AZCATL, R.F.; DOMÍNGUEZ, H. Carbon Dioxide Confined between Two Charged Single Layers of Graphene: Molecular Dynamics Studies. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v.123, n.38, p.23705-23710, 2019.

GAO, Z.; GENG, Y.; WU, R.; CHEN, W.; WU, F.; TIAN, X. Analysis of energy-related CO₂ emissions in China's pharmaceutical industry and its driving forces. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v.223, p.94-108, 2019.

GAURINA-MEDIMUREC, N.; MAVAR, K.N. Carbon capture and storage (CCS): geological sequestration of CO₂. In: MEDIMUREC, N.G.; MAVAR, K.N. (Ed.). **Carbon Capture and Storage**. London: IntechOpen, 2019. Cap.1, p.1-21.

HARRIS, J.G.; YUNG, K.H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v.31, n.47, p.12021-12024, 1995.

MOREIRA-SOARES, M.; MOSSMANN, E.; TRAVASSO, R.D.M.; BORDIN, J.R. TrajPy: Empowering Feature Engineering for Trajectory Analysis Across Domains. **Bioinformatics Advances**, Oxford, v.4, p.vbae026, 2024.

OCEANIC; NOAA. **Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide**. 2022. Online. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>>. Acessado em: 20 set. 2023.

POTOFF, J.J.; SIEPMANN, J.I. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. **AIChE Journal**, New York, v.47, n.7, p.1676-1682, 2001.

RYCKAERT, J.P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H.J.C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. **Journal of Computational Physics**, New York, v.23, p.327-341, 1977.

SAHENA, F.; ZAIDUL, I.S.M.; JINAP, S.; KARIM, A.A.; ABBAS, K.A.; NORULAINI, N.A.N.; OMAR, A.K.M. Application of Supercritical CO₂ in Lipid Extraction—A Review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v.15, p.1936-1950, 2011.

TANG, Y.; GUO, X.P.; ZHANG, G.A. Corrosion behavior of X65 carbon steel in supercritical-CO₂ containing H₂O and O₂ in carbon capture and storage (CCS) technology. **Corrosion Science**, Oxford, v.118, p.118-128, 2017.

YAMAMOTO, R.; ONUKI, A. Determining the Shear Viscosity of Model Liquids by Molecular Dynamics Simulations. **Journal of Chemical Physics**, New York, v.116, n.1, p.209-219, 2002.