

Dióxido de Carbono: um estudo sobre o modelo de simulação computacional EPM2

**LUCAS AVILA PINHEIRO¹; ELIZANE E. DE MORAES²;
JOSÉ RAFAEL BORDIN³**

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

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

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

1. INTRODUÇÃO

As necessárias restrições às emissões de gases do efeito estufa estão impulsionando a necessidade de processos industriais para que sejam ecologicamente corretos na captura e armazenamento de carbono. Portanto, para enfrentar os desafios da mitigação de carbono devemos conhecer a molécula e seu comportamento com detalhes atomísticos.

Nas últimas décadas, simulações computacionais deram importantes contribuições para prever, compreender e descrever propriedades físico-química da matéria. Nesta direção, para a compreensão da molécula de CO₂, é necessário um melhor entendimento sobre a dinâmica molecular (DM) e dos modelos de simulação computacional. Neste trabalho focaremos nossos estudos na DM, analisando a molécula de CO₂, seus comportamentos, características físico-químicas através de modelos já existentes na literatura. Utilizamos inicialmente o modelo EPM2 de HARRIS e YUNG (1995), pois este foi ajustado para descrever a curva de coexistência líquido-vapor e ponto crítico concordando com os dados experimentais.

Para o desenvolvimento deste trabalho, nosso referencial teórico parte de uma análise do diagrama de fases, o qual é uma representação gráfica de diferentes fases de uma substância. Podemos ter diagramas da pressão em função da temperatura (PT) com curvas a volume constante (denominadas isócoras ou isovolumétricas) CALLEN (1998); ZEMANSKY (1978), ou qualquer outra combinação entre as variáveis termodinâmicas que definem o estado do sistema. Ao estudarmos o diagrama de fases do CO₂, nota-se que seu ponto crítico possui uma temperatura crítica de 31 °C visto em ERKEY (2011). Tal característica é atrativa para pesquisadores, pois, seria “fácil” atingir o estado supercrítico. Temos que um fluido supercrítico (SCF, do inglês Supercritical Fluid) é um fluido com temperatura e pressão superiores à temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c). Portanto, na região supercrítica não existe diferenciação entre as fases líquida e gasosa PROCTOR (2020), ERKEY (2011). O CO₂ supercrítico tem sido, até agora, o fluido mais amplamente utilizado em diversas áreas de aplicações de acordo com os trabalhos de RAVENTÓS; DUARTE e ALARCÓN (2002), SAHENA et al. (2009), AHN et al. (2015) e NIKOLAI et al. (2019).

Uma solução viável para contornar estes problemas experimentais, seria o estudo destes fenômenos via simulações computacionais. Nas quais podemos obter detalhes microscópicos de um sistema proposto nos artigos de PROCTOR (2020). Existem vários métodos e técnicas de simulação que podemos verificar nos trabalhos de GHASEMIAN; ASHRAFI e SEDAGHAT (2017), e WANG e ZHAI (2016). A escolha de qual utilizar está diretamente relacionada com as escalas de

tempo e tamanho que estamos interessados. Neste trabalho, utilizamos simulações atomísticas com a utilização de DM clássica.

Neste trabalho utilizamos o modelo de simulação EPM2 para descrever as interações do CO_2 como podemos ver nos artigos de IKUSHIMA; SAITO e ARAI (1992), MURTHY; SINGER e MCDONALD (1981), GEIGER; LADANYI e CHAPIN (1990), MERKER et al. (2010) e ZHANG e DUAN (2005). Nosso objetivo, posteriormente, é investigar o comportamento do CO_2 e compreender quais modelos conseguem capturar corretamente as interações do bulk e em condições de extremo confinamento.

2. METODOLOGIA

Partindo de um estudo sobre os conceitos da DM clássica, um estudo do simulador LAMMPS e sobre o modelo EPM2, desenvolvemos um script para executar no LAMMPS, que nos fornece informações sobre o comportamento dinâmico microscópico, variando no tempo, dos átomos que compõem o sistema, juntamente de seus parâmetros de campo de força. Em um primeiro momento realizamos vinte e oito simulações, utilizando 512 moléculas de CO_2 ou 1536 partículas, para temperaturas e pressões variadas (levando em consideração a pressão crítica do modelo que equivale a 72.0454 atm, e a pressão crítica experimental do CO_2 que equivale a 72,83 atm), de acordo com o artigo da publicação do EPM2 de HARRIS e YUNG (1995), então com os dados fornecidos pela simulação tentamos reproduzir o diagrama de fases da temperatura pela densidade ($T\rho$), conforme o diagrama do artigo. As primeiras simulações foram para pressão de 100 atm, para a segunda leva de simulações este valor de pressão foi alterado para 72,0454 atm. Novamente com o intuito de reproduzir a curva de coexistência de acordo com o artigo de HARRIS e YUNG (1995).

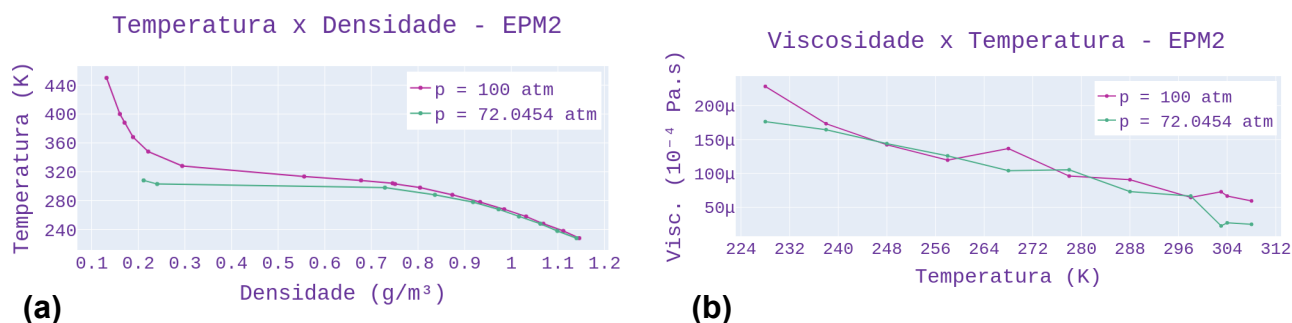
Com os resultados das simulações, um novo script foi montado para plotar os gráficos com os valores de densidade e temperatura, outro para plotar a $g(r)$, a MSD, e as energias do sistema durante as fases de equilíbrio e produção. Então uma análise dos diagramas de fase $T\rho$ é realizada, para que possamos compreender o quão bem os modelos conseguem descrever os comportamentos do CO_2 .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente momento, com a realização de, aproximadamente, vinte e oito simulações que utilizam parâmetros diferentes, realizamos uma coleta de dados dos arquivos gerados contendo os valores resultantes da simulação. Partindo dos resultados obtidos reproduzimos as, no momento duas isóbaras, curvas de coexistência líquido-vapor do CO_2 , e a curva da viscosidade pela densidade a uma pressão de 100 atm, como podemos verificar na Figura 1. Para reproduzir o diagrama de fases do artigo de HARRIS e YUNG (1995), necessita-se realizar mais simulações para pressões diferentes, no intuito de reproduzir diversas isóbaras, e então construir o diagrama de fases $T\rho$ para o CO_2 .

Atualmente estamos terminando as simulações para a pressão de 72.0454 atm, feito isto iremos realizar mais simulações para valores de pressão menores, e alguns valores superiores, para então selecionarmos os pontos que delimitam a região de coexistência líquido-vapor, e construir o diagrama $T\rho$ a partir deles.

Figura 1: (a) Isóbaras $T\rho$ a 100 atm (linha magenta) e 72.0454 atm (linha verde-azul) e (b) viscosidade em função da temperatura obtidos para o modelo EPM2.



Fonte: O autor (2022).

4. CONCLUSÕES

Durante o estudo da molécula de dióxido de carbono, uma ideia de analisá-lo por meio de simulação computacional surgiu, então começamos a lapidar esta ideia. Em sua base, seria um estudo sobre a dinâmica da molécula, então detalhes e mais detalhes foram surgindo para enriquecer o desenvolvimento da pesquisa. Atualmente estamos estudando qual modelo de simulação conseguirá reproduzir os comportamentos do CO_2 concordando com os estudos experimentais já realizados, desta forma no presente momento estamos simulando o CO_2 com o modelo EPM2, e o analisando, para então aferirmos se a sua utilização descreverá bem as propriedades experimentais.

Futuramente pretendemos realizar um grande número de simulações utilizando diferentes modelos para o CO_2 , alguns deles sendo o TraPPE e o ReaxFF. Portanto, pode-se afirmar que a pesquisa está em uma fase intermediária de desenvolvimento. Então com os resultados futuros da pesquisa, provavelmente, será possível aferirmos qual será o modelo de simulação mais apropriado para utilização nas atividades do grupo, e quem sabe, até mesmo em trabalhos futuros.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, Y. et al. Review of supercritical CO_2 power cycle technology and current status of research and development. **Nuclear Engineering and Technology**, Elsevier, v. 47, n. 6, p. 647–661, 2015.
- CALLEN, H. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. College Park, MD: American Association of Physics Teachers, 1998.
- ERKEY, C. **Supercritical fluids and organometallic compounds: from recovery of trace metals to synthesis of nanostructured materials**. Oxford, UK: Elsevier, 2011.
- GEIGER, L.; LADANYI, B.; CHAPIN, M. A comparison of models for depolarized light scattering in supercritical CO_2 . **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 93, n. 7, p. 4533–4542, 1990.

GHASEMIAN, M.; ASHRAFI, Z.; SEDAGHAT, A. A review on computational fluid dynamic simulation techniques for darrieus vertical axis wind turbines. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 149, p. 87–100, 2017.

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

IKUSHIMA, Y.; SAITO, N.; ARAI, M. Supercritical carbon dioxide as reaction medium: examination of its solvent effects in the near-critical region. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 96, n. 5, p. 2293–2297, 1992.

MERKER, T. et al. Molecular model for carbon dioxide optimized to vapor-liquid equilibria. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 132, n. 23, p. 234512, 2010.

MURTHY, C.; SINGER, K.; MCDONALD, I. Interaction site models for carbon dioxide. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 44, n. 1, p. 135–143, 1981.

NIKOLAI, P. et al. Supercritical CO₂: properties and technological applications-A review. **Journal of Thermal Science**, Springer, v. 28, n. 3, p. 394–430, 2019.

PROCTOR, J. **The liquid and supercritical fluid states of matter**. Boca Raton, USA: CRC Press, 2020.

RAVENTÓS, M.; DUARTE, S.; ALARCÓN, R. Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food processing industry: an overview. **Food Science and Technology International**, Sage Publications Sage UK: London, England, v. 8, n. 5, p. 269–284, 2002.

SAHENA, F. et al. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction—A review. **Journal of Food Engineering**, Elsevier, v. 95, n. 2, p. 240–253, 2009.

WANG, H.; ZHAI, Z. Advances in building simulation and computational techniques: A review between 1987 and 2014. **Energy and Buildings**, Elsevier, v. 128, p. 319–335, 2016.

ZEMANSKY, M. **Calor e Termodinâmica. 5ª Edição**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1978.

ZHANG, Z.; DUAN, Z. An optimized molecular potential for carbon dioxide. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 122, n. 21, p. 214507, 2005.