

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação

Explorando a Termodinâmica e Dinâmica do CO_2 com Modelos Computacionais Rígidos.

Lucas Avila Pinheiro

Pelotas, 2025

Lucas Avila Pinheiro

Explorando a Termodinâmica e Dinâmica do CO₂ com Modelos Computacionais Rígidos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Rafael Bordin
Coorientador: Prof. Dr^a. Elizane Efigenia Moraes

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

P654e Pinheiro, Lucas Avila

Explorando a termodinâmica e dinâmica do CO₂ com modelos computacionais rígidos [recurso eletrônico] / Lucas Avila Pinheiro ; José Rafael Bordin, orientador ; Elizane Efigeia de Moraes, coorientadora. — Pelotas, 2025.

114 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Dióxido de carbono. 2. Comportamento de fases. 3. Dinâmica molecular. 4. LAMMPS. 5. Modelos rígidos. I. Bordin, José Rafael, orient. II. Moraes, Elizane Efigeia de, coorient. III. Título.

CDD 533.29

Lucas Avila Pinheiro

Explorando a Termodinâmica e Dinâmica do CO₂ com Modelos Computacionais Rígidos.

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 04 de julho de 2025

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **JOSE RAFAEL BORDIN**
Data: 15/07/2025 09:29:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Rafael Bordin (orientador)
Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Documento assinado digitalmente
 **LEANDRO MARTINEZ**
Data: 15/07/2025 17:01:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leandro Martinéz
Doutor em Físico-Química pela Universidade Estadual de Campinas.

Documento assinado digitalmente
 **MATEUS HENRIQUE KOHLER**
Data: 15/07/2025 11:04:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mateus H. Köhler
Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho só foi possível devido à paciência e à sabedoria de meus orientadores, José Rafael e Elizane, que tiveram a coragem de aceitar um novato na área e sempre se dispuseram a elucidar minhas infindáveis dúvidas. Ao meu orientador, Professor Doutor José Rafael Bordin, agradeço profundamente pelo suporte acadêmico e pessoal ao longo desta jornada, pela atenção aos detalhes, pela confiança depositada no desenvolvimento deste trabalho e, acima de tudo, pela amizade construída ao longo dos anos, que tornou esta trajetória ainda mais significativa.

À minha coorientadora, Professora Doutora Elizane Efigenia de Moraes, agradeço pelas orientações sempre precisas, pelo incentivo constante e pela disponibilidade em todos os momentos, seja nos necessários “puxões de orelha” ou nas celebrações. Sua confiança e amizade foram fundamentais para meu desenvolvimento como cientista e pessoa, e, sem sombra de dúvidas, para a conclusão deste trabalho.

À minha mãe e ao meu pai, cuja força e dedicação foram fontes contínuas de inspiração. Seu apoio incondicional, suas palavras e pensamentos positivos ajudaram a tornar mais leve o peso das avaliações e qualificações, além de possibilitar que eu alcançasse esta etapa da minha formação.

Aos amigos que fiz ao longo do curso, seja nas salas de aula sofrendo com listas intermináveis, no grupo de pesquisa enfrentando momentos de susto quando a luz caía e a simulação se perdia, ou nas mesas de RPG, com aventuras e planos totalmente sem fundamento, minha gratidão. Cada um contribuiu de maneira única para tornar esse percurso mais leve e significativo. Obrigado por compartilharem momentos de aprendizado e descontração.

Ao Bordin Lab, que proporcionou não só a realização desta pesquisa, mas também um ambiente de colaboração e crescimento. Aos colegas de laboratório, agradeço pelo companheirismo, pelas conversas enriquecedoras e pelo aprendizado mútuo.

À Universidade Federal de Pelotas, pelo fornecimento dos recursos e do ambiente necessários ao meu crescimento acadêmico, e pela formação que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, pela disponibilização de equipamentos técnicos essenciais ao andamento da pesquisa, e ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC/MCTI, Brasil), pelo acesso aos recursos de computação de alto desempenho do supercomputador SDumont, indispensáveis para os resultados aqui apresentados.

A todos os que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta trajetória, minha mais profunda gratidão.

RESUMO

PINHEIRO, Lucas Avila. **Explorando a Termodinâmica e Dinâmica do CO₂ com Modelos Computacionais Rígidos.** Orientador: José Rafael Bordin. 2025. 114 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

Este estudo investiga o comportamento termodinâmico e dinâmico do dióxido de carbono (CO₂) em condições sub e supercríticas, cobrindo uma ampla faixa de temperaturas (228 a 500 K) e pressões (1 a 150 atm). Utilizando simulações de dinâmica molecular (MD) com modelos rígidos bem estabelecidos — EPM2 e TraPPE-small — foram analisadas propriedades estruturais, termodinâmicas e de transporte. Ambos os modelos demonstraram boa concordância com dados experimentais nas curvas de coexistência líquido-vapor, validando sua aplicabilidade na descrição do CO₂ sob as condições simuladas. As funções de distribuição radial (RDF) revelaram diferenças estruturais significativas entre as fases líquida, gasosa, coexistência líquido-gás e supercrítica, refletindo a reorganização molecular nessas regiões. Já as análises de deslocamento quadrático médio (MSD) mostraram aumento consistente na difusividade do CO₂ com a elevação da temperatura, em todas as pressões simuladas (25,85; 44,41; 72,045 e 150 atm). Por exemplo, observou-se um crescimento de $5,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 300 K para $1,8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ a 500 K, nas condições de 150 atm, refletindo o aumento da mobilidade molecular em regime supercrítico. Além disso, propriedades termodinâmicas derivadas de funções resposta, como a capacidade calorífica a volume constante, capturaram adequadamente as transições de fase, oferecendo uma visão aprofundada do comportamento do fluido. Os resultados obtidos evidenciam a eficácia das simulações de MD com modelos rígidos na representação do CO₂ e sua relevância para o entendimento de fenômenos em condições extremas, como as encontradas em tecnologias emergentes. Embora este trabalho se restrinja a modelos rígidos, seus achados contribuem para futuras investigações voltadas a aplicações como extração com fluido supercrítico e estudos preliminares em contextos relacionados à Captura e Armazenamento de Carbono (CCS), desde que validadas por abordagens complementares.

Palavras-chave: dióxido de carbono; comportamento de fases; dinâmica molecular; LAMMPS; modelos rígidos; isóbaras subcríticas e supercríticas.

ABSTRACT

PINHEIRO, Lucas Avila. **Exploring the Thermodynamics and Dynamics of CO₂ with Rigid Computational Models.** Advisor: José Rafael Bordin. 2025. 114 f. Thesis (Masters in Graduate Program in Physics) – , Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

This study investigates the thermodynamic and dynamic behavior of carbon dioxide (CO₂) under subcritical and supercritical conditions, covering a wide range of temperatures (228 to 500K) and pressures (1 to 150 atm). Using molecular dynamics (MD) simulations with well-established rigid models—EPM2 and TraPPE-small—structural, thermodynamic, and transport properties were analyzed. Both models showed good agreement with experimental data for the liquid-vapor coexistence curves, validating their applicability in describing CO₂ under the simulated conditions. Radial distribution functions (RDF) revealed significant structural differences between the liquid, gas, liquid-gas coexistence, and supercritical phases, reflecting molecular reorganization in these regions. Mean squared displacement (MSD) analyses indicated a consistent increase in CO₂ diffusivity with rising temperature at all simulated pressures (25.85, 44.41, 72.045, and 150 atm). For example, an increase from 5.2×10^{-9} , m²/s at 300K to 1.8×10^{-8} , m²/s at 500 K was observed at 150 atm, reflecting the enhanced molecular mobility in the supercritical regime. In addition, thermodynamic properties derived from response functions, such as the heat capacity at constant volume, adequately captured phase transitions, providing deeper insights into the fluid's behavior. The results obtained highlight the effectiveness of MD simulations with rigid models in representing CO₂ and their relevance for understanding phenomena under extreme conditions, as encountered in emerging technologies. Although this work is restricted to rigid models, its findings contribute to future investigations aimed at applications such as supercritical fluid extraction and preliminary studies in contexts related to Carbon Capture and Storage (CCS), provided they are validated by complementary approaches.

Keywords: carbon dioxide; phase behavior; molecular dynamics; LAMMPS; rigid models; subcritical and supercritical isobars.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Evolução histórica das emissões de CO ₂	12
Figura 2	Projeção das concentrações atmosféricas de CO ₂ até 2026.	13
Figura 3	Diagrama de fases pressão-temperatura (pT) do CO ₂	14
Figura 4	Processo de extração com CO ₂ supercrítico.	15
Figura 5	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.	16
Figura 6	Métodos de simulações computacionais.	23
Figura 7	Fluxograma típico de uma simulação de Dinâmica Molecular (MD).	27
Figura 8	Separação do potencial de Lennard-Jones.	30
Figura 9	Representação da interação Coulombiana.	31
Figura 10	Representação do potencial de ligação.	33
Figura 11	Representação do potencial harmônico angular.	34
Figura 12	Potenciais de interação.	36
Figura 13	Discretização do tempo do método de resolução <i>Leap-Frog</i>	40
Figura 14	Representação do intercalamento das atualizações de posições e velocidades.	41
Figura 15	Representação das diferentes formas do algoritmo de Verlet.	43
Figura 16	Esquemático de sistema periódico.	54
Figura 17	Exemplo do comportamento da função de distribuição radial.	66
Figura 18	Esquemático representando a RDF.	67
Figura 19	Comportamento característico da capacidade térmica (C_p) em função da temperatura durante a transição de fase.	69
Figura 20	Representação 3D da molécula utilizada.	73
Figura 21	Diagramas da temperatura pela densidade dos modelos EPM e EPM2.	73
Figura 22	Curva de coexistência Líquido-Vapor.	76
Figura 23	Diagrama da Temperatura pela Densidade — TraPPE-small.	80
Figura 24	Diagrama da Temperatura pela Densidade — EPM2.	80
Figura 25	Demonstração dos regimes de baixa e alta densidade.	81
Figura 26	Região de coexistência líquido-gás para o CO ₂ simulada com o modelo TraPPE-small.	81
Figura 27	Comparação entre os modelos TraPPE-small (acima) e EPM2 (abaixo) para o CO ₂ , com base nas curvas de isóbara (T vs. ρ).	82
Figura 28	Diagrama P vs. ρ para o modelo TraPPE-small.	83
Figura 29	Diagrama P vs. ρ para o modelo EPM2.	83
Figura 30	$g(r)$ para CO ₂ simulados com o TraPPE-small.	85
Figura 31	$g(r)$ para CO ₂ simulados com o modelo EPM2.	86

Figura 32	Diagramas da capacidade calorífica a pressão constante (C_p) em função da temperatura para o CO_2	88
Figura 33	Deslocamento Quadrático Médio (MSD) para o CO_2 utilizando o modelo TraPPE-small.	89
Figura 34	Deslocamento Quadrático Médio (MSD) para o CO_2 utilizando o modelo EPM2.	91
Figura 35	Comparação do deslocamento quadrático médio (MSD) para o CO_2 nos modelos TraPPE-small e EPM2 a 72,04 atm, próximo ao ponto crítico.	92
Figura 36	Coeficiente de difusão D de ambos modelos em função da pressão para três temperaturas (298, 304 e 313 K).	93
Figura 37	Viscosidade como função da pressão comparando ambos os modelos.	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivos Gerais	20
2.1.1	Objetivos Específicos	20
3	REFERENCIAL TEÓRICO E METODOLOGIA	21
3.1	Importância das Simulações Computacionais	21
3.2	Dinâmica Molecular: Princípios e Implementação	24
3.2.1	Fluxograma usualmente utilizado em uma simulação MD	26
3.2.2	Potenciais de Interação de Ligação e de Não Ligação	28
3.2.3	Formato do Potencial Utilizado	35
3.2.4	Resolução das Equações de Movimento e Evolução Temporal do Sistema	38
3.3	Dinâmica Molecular no Ensemble Isotérmico-isobárico	44
3.3.1	Formalismo Estatístico do Ensemble NPT	45
3.3.2	Relações Termodinâmicas no Ensemble NPT	46
3.3.3	Equações de Movimento e Controle no Ensemble NPT	47
3.4	Condições Periódicas de Contorno	53
3.4.1	Alcance infinito da interação coulombiana	55
3.4.2	Tratamento Numérico das Interações Coulombianas via Soma de Ewald	56
3.4.3	O método <i>Particle-Particle-Particle-Mesh</i> Ewald	61
3.5	Modelo teórico de difusão para fluidos	62
3.5.1	Deslocamento Médio Quadrático e Coeficiente de Difusão	63
3.5.2	Viscosidade Via formalismo de Green-Kubo	63
3.6	Caracterização Estrutural	65
3.6.1	Função de Distribuição Radial — RDF ou $g(r)$	65
3.6.2	Capacidade Calorífica a Pressão Constante — C_p	68
3.7	Modelos para o CO_2 e Detalhes Computacionais	69
3.8	Modelos Utilizados	71
3.8.1	<i>Elementary Physical Model 2</i> — EPM2	72
3.8.2	<i>Transferable Potentials for Phase Equilibria</i> — TraPPE-small	74
3.8.3	Detalhes das Simulações	76
4	RESULTADOS	79
4.1	Comportamento Termodinâmico	79
4.1.1	Diagramas de Fases e Coexistência Líquido-Vapor	79
4.1.2	Análise da Função de Distribuição Radial	84
4.1.3	Capacidade Calorífica a Pressão Constante — C_p	87

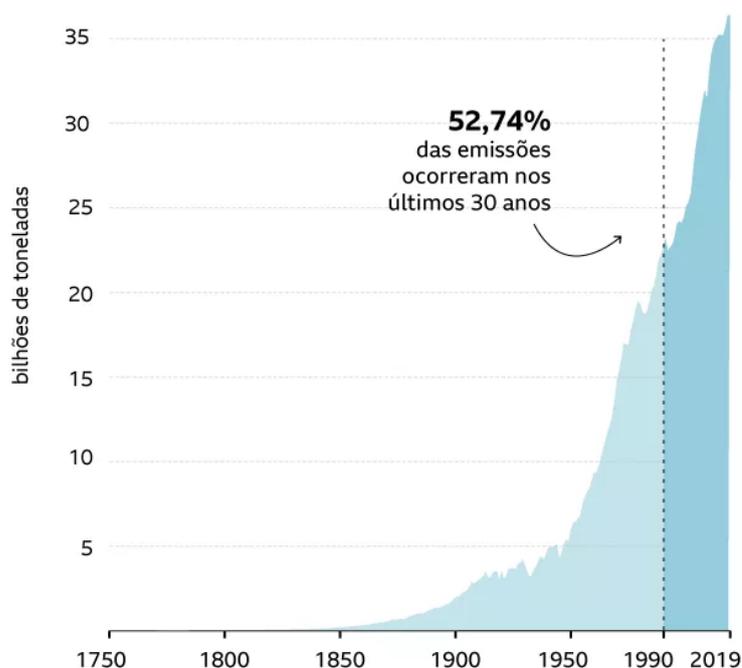
4.2	Comportamento Dinâmico	88
4.2.1	Deslocamento Quadrático Médio — MSD	89
4.2.2	Coeficiente de Difusão e Viscosidade — D e η	92
5	CONCLUSÕES	95
	CONCLUSÃO	95
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO₂) desempenha um papel central no sistema climático terrestre e é amplamente reconhecido como o principal responsável pelo aquecimento global (Portner; Roberts; Adams; Adler; Aldunce; Ali; Begum; Betts; Kerr; Biesbroek et al., 2022). Desde o início da era industrial, as concentrações atmosféricas de CO₂ aumentaram de maneira significativa, ultrapassando 420 ppm em 2022, representando um crescimento superior a 50% em relação aos níveis pré-industriais (Lan; Tans; Thoning, 2025; Portner; Roberts; Adams; Adler; Aldunce; Ali; Begum; Betts; Kerr; Biesbroek et al., 2022). Esse aumento alarmante está diretamente relacionado

Figura 1 – Evolução histórica das emissões de CO₂.

Emissões totais de CO₂ por ano



Fonte: Global Carbon Project

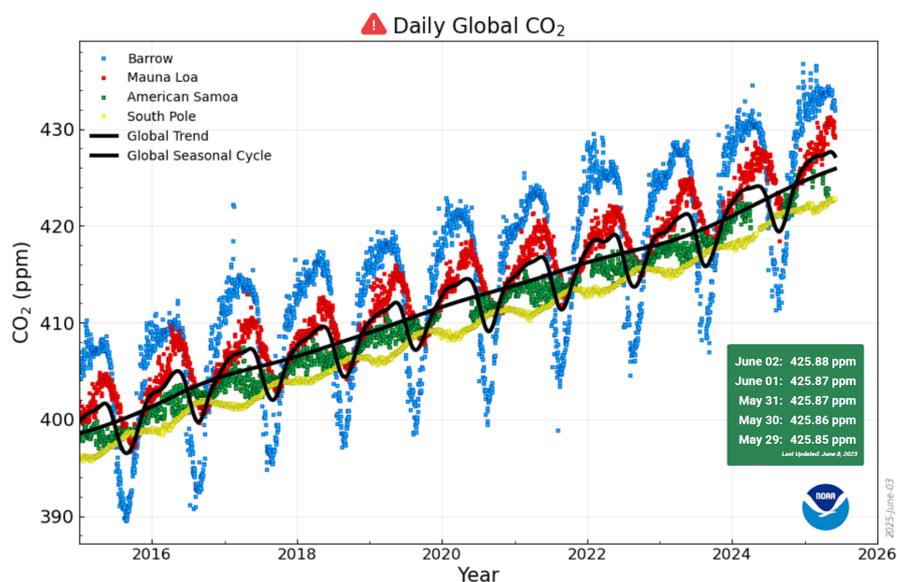


Descrição histórica das emissões totais de CO₂ por ano, em bilhões de toneladas, destacando que 52,74% das emissões ocorreram nos últimos 30 anos. Retirado de (Global Carbon Project, 2019).

às atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis, o desmatamento e práticas industriais intensivas em carbono, que intensificaram o desequilíbrio no ciclo do carbono. Os efeitos disso são evidentes: derretimento acelerado de calotas polares, elevação do nível do mar e aumento da frequência de eventos climáticos extremos

O panorama apresentado pela Figura 1 evidencia a correlação entre emissões antropogênicas e o aumento contínuo das concentrações atmosféricas de CO₂. Projeções baseadas em dados do Global Monitoring Laboratory (Lan; Tans; Thoning, 2025) indicam que as concentrações devem ultrapassar 430 ppm em 2025, conforme demonstrado na Figura 2. Esta trajetória ascendente, que reflete a inércia do sis-

Figura 2 – Projeção das concentrações atmosféricas de CO₂ até 2026.



Dados diários de CO₂ de quatro observatórios de base: Barrow, Alasca (azul); Mauna Loa, Havai (vermelho); Samoa Americana (verde); Polo Sul, Antártida (amarelo). As linhas pretas representam a média global (tendência e ciclo sazonal). Valores recentes: 425.88 ppm (02/jun). Projeção para 2025: > 430 ppm. Retirado de Global Monitoring Laboratory (Lan; Tans; Thoning, 2025).

tema climático mesmo em cenários de mitigação, reforça a necessidade urgente de esforços globais coordenados para reduzir emissões e minimizar impactos climáticos irreversíveis. O acréscimo contínuo das emissões de CO₂ observado desde 2016 (Figura 2) sugere que os atuais compromissos do Acordo de Paris são insuficientes para estabilizar as concentrações abaixo de 450 ppm antes de 2030 (Lan; Tans; Thoning, 2025).

Diante desse cenário, tecnologias inovadoras, como a Captura e Armazenamento de Carbono (*Carbon Capture and Storage, CCS*), surgem como soluções estratégicas para mitigar as emissões de CO₂ enquanto apoiam a transição para uma economia de baixo carbono (Portner; Roberts; Adams; Adler; Aldunce; Ali; Begum; Betts; Kerr; Biesbroek et al., 2022). A CCS consiste em capturar o CO₂ emitido por fontes industriais, como usinas termoeletricas, para posterior armazenamento em formações geológicas ou reutilização como matéria-prima em processos químicos (Tang; Guo;

Zhang, 2017; Gaurina-medimurec; Mavar, 2019). Embora promissor, esse processo exige uma compreensão detalhada das propriedades termodinâmicas e dinâmicas do CO_2 , especialmente em condições extremas de temperatura e pressão, para garantir eficiência e segurança operacional. Além de sua relevância climática, o CO_2 também desempenha um papel fundamental em diversas indústrias devido às suas propriedades únicas. Em condições supercríticas, isto é, quando a temperatura e a pressão do CO_2 ultrapassam, respectivamente, 31°C ($304,25\text{ K}$) e $72,8\text{ atm}$, a substância deixa de apresentar uma distinção clara entre as fases líquida e gasosa. Este comportamento pode ser visualizado no diagrama de fases apresentado na Figura 3, onde a região supercrítica está destacada. Nessa região, o CO_2 adquire propriedades híbridas: alta difusividade, típica de gases, e elevado poder de solvatação, semelhante a líquidos (Lin; Chang; Lin; Lin, 2003; Li; Gurgenci; Guan, 2017). Essas características tornam o CO_2 supercrítico (scCO_2) um fluido versátil e tecnicamente atrativo para processos industriais como extração, síntese e separação. Entre as aplicações mais

Figura 3 – Diagrama de fases pressão-temperatura (pT) do CO_2 .

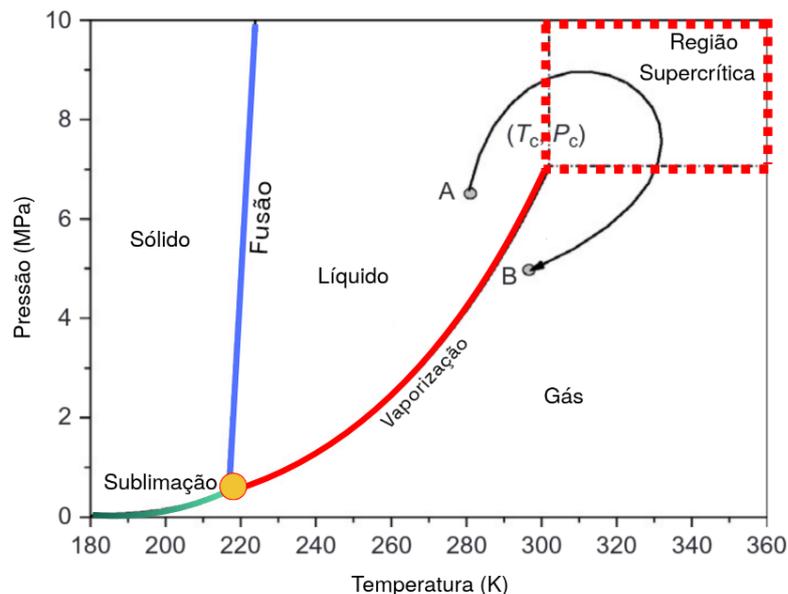
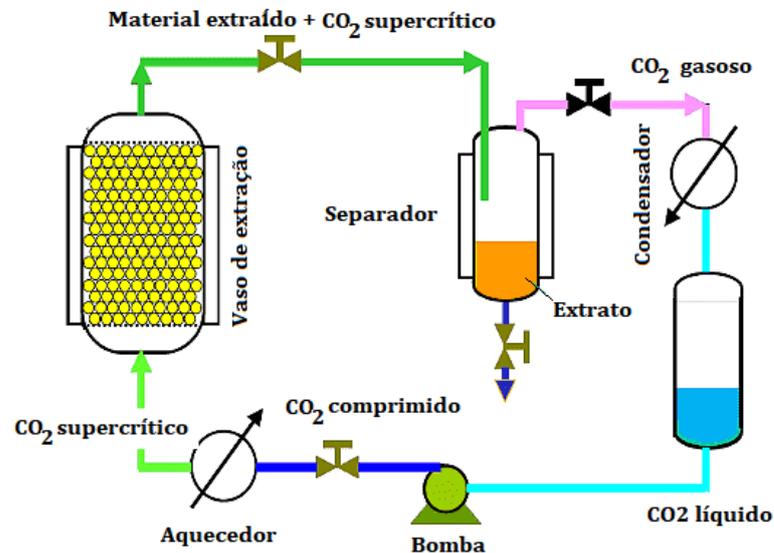


Diagrama de fases pressão-temperatura (pT) do CO_2 , indicando a região supercrítica (em destaque vermelho). Pontos característicos incluem o ponto triplo e o ponto crítico, a partir do qual não há distinção entre as fases líquida e gasosa. Adaptado de (Erkey, 2011).

notáveis do scCO_2 , destaca-se a Extração com Fluido Supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction*, SFE) (Martínez; Mattea; Maestri, 2013). Essa técnica tem se mostrado altamente eficiente na extração de compostos naturais, como cafeína, óleos essenciais e pigmentos, eliminando o uso de solventes tóxicos (Chemat; Vian; Fabiano-tixier; Nutrizio; Jambrak; Munekata; Lorenzo; Barba; Binello; Cravotto, 2020; Rogers; Johnston; Iii, 2001). Na indústria farmacêutica, o scCO_2 permite a obtenção de compostos bioativos de alta pureza, contribuindo para processos mais seguros e sustentáveis (Díaz-reinoso; Moure; Domínguez; Parajó, 2006). A Figura 4 ilustra o processo de

extração com CO_2 supercrítico, destacando os principais componentes e etapas do sistema.

Figura 4 – Processo de extração com CO_2 supercrítico.

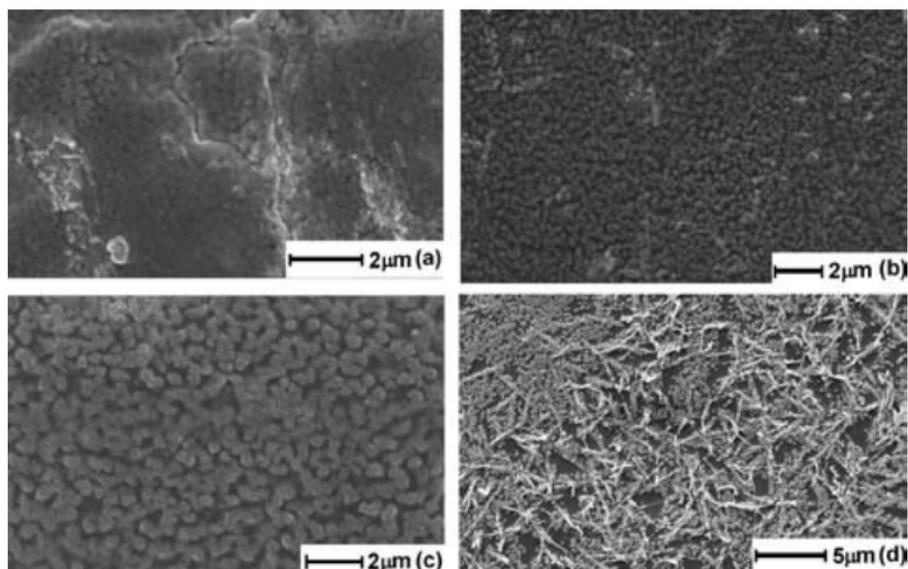


Esquema do processo de extração com CO_2 supercrítico, mostrando os componentes principais do sistema. Adaptado de (Sebrae, 2023).

Além disso, o scCO_2 encontra aplicação no desenvolvimento de materiais avançados, como polímeros e compósitos (Nikolai; Rabiya; Aslan; Ilmutdin, 2019). Suas propriedades ajustáveis permitem o controle de variáveis críticas durante a síntese, como a morfologia e cristalinidade, possibilitando a criação de materiais com características específicas, como biodegradabilidade e maior resistência mecânica (Muthuraj; Mekonnen, 2018). A Figura 5 ilustra o papel do CO_2 na fabricação de polímeros e compósitos. Desempenhando um papel importante como meio reacional em processos catalíticos, promovendo a síntese de produtos químicos com menor impacto ambiental. Sua utilização em catálise heterogênea facilita a transferência de massa, acelerando reações e reduzindo resíduos tóxicos (Ikariya; Noyori, 2003; Oliveira; Salcedo; Chakravarty; Barbosa, 2010). Além disso, em processos de carboxilação e hidrogenação, o CO_2 atua tanto como solvente quanto como reagente, demonstrando sua versatilidade em abordagens químicas alinhadas aos princípios da química verde.

Assim, vemos que a compreensão detalhada das propriedades físicas e químicas do CO_2 é de importância para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas. Métodos experimentais, como estudos de equilíbrio de fases (Mehl, 2009), modelagem térmica e troca de calor (Li; Gurgenci; Guan, 2022, 2020; Jia; Gadalla; Jia, 2019), e extração supercrítica de compostos (Zhang; Heinonen; Levänen, 2014; Kulkarni; Sparg; Light; Staden, 2014), desempenham um papel importante nesse contexto. No entanto, suas limitações práticas, como custos elevados e dificuldades em replicar condições específicas, incentivam o uso crescente de simulações computacionais,

Figura 5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando o papel do CO₂ supercrítico na síntese e modificação de polímeros e compósitos. As imagens ilustram diferentes condições de tratamento térmico e impregnação de partículas de prata em matrizes poliméricas: (a) superfície inicial do polímero, (b) polímero impregnado com CO₂, (c) crescimento de nanopartículas de prata, e (d) formação de rede cristalina em polímeros modificados. Adaptado de (Silva; colaboradores, 2008).

especialmente a dinâmica molecular (MD) (Mi; Ramos; Maranhao; Pavanello, 2019; Li; Yao; Pan, 2024; Cockrell; Dicks; Wang; Trachenko; Soper; Brazhkin; Marinakis, 2020), para investigar fenômenos como transporte de massa, reatividade química e propriedades termodinâmicas do CO₂.

Essas simulações permitem prever propriedades do Dióxido de Carbono com elevado grau de precisão, abrangendo desde parâmetros macroscópicos, como densidade e viscosidade, até interações moleculares mais complexas (Harris; Yung, 1995; Potoff; Siepmann, 2001). A integração de modelos computacionais com dados experimentais tem se mostrado essencial para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis que utilizem o CO₂ de forma eficiente e ambientalmente responsável (Sori; Moghaddas; Abedpour, 2024; Makul, 2021; Zhang; Vo; Nguyen; Sun; Lee, 2024; Khan; Abba; Usman; Jibril; Usman; Aljundi, 2025; Yang; Rees; Xiao, 2017). Para explorar o comportamento multifacetado do CO₂ em diferentes regimes termodinâmicos e dinâmicos, as simulações de MD surgem como ferramentas indispensáveis na pesquisa contemporânea. Essas simulações fornecem detalhes sobre propriedades microscópicas, do comportamento do CO₂ em estados subcrítico, crítico e supercrítico.

Os modelos computacionais empregados em Dinâmica Molecular podem ser divididos em três categorias principais: rígidos, flexíveis e reativos, cada um com características que os tornam mais adequados para aplicações específicas. Os modelos rígidos, como o *Elementary Physical Model 2* (EPM2) e o *Transferable Potentials for Phase Equilibria-small* (TraPPE-small) (Harris; Yung, 1995; Potoff; Siepmann, 2001),

são utilizados devido à sua eficiência computacional (Frenkel; Smit, 2002; Allen; Tildesley, 2017). Esses modelos assumem ligações moleculares fixas, oferecendo uma descrição precisa de propriedades macroscópicas, como densidade e comportamento líquido-vapor (Watanabe; Ito; Hu, 2012; Errington; Panagiotopoulos, 1998), enquanto negligenciam vibrações internas das moléculas, sendo ideal para simulações de larga escala (Plimpton, 1995; Rapaport, 2004).

Por outro lado, modelos flexíveis, como o CO_2/ϵ (Fuentes-azcatl; Domínguez, 2019), incorporam graus de liberdade internos adicionais, proporcionando uma representação mais realista do comportamento molecular. Esses modelos são particularmente úteis em condições extremas de temperatura e pressão (Holian; Ravelo, 1995; Kadau; Germann; Lomdahl, 2006), mas tendem a exigir um custo computacional mais elevado, devido ao maior nível de detalhe que são capazes de representar, limitando sua aplicação a estudos de menor escala (Plimpton, 1995; Shaw et al., 2008; Karplus; Mccammon, 2002). Já os modelos reativos, como o *Reactive Force Field* (ReaxFF) (Van duin; Dasgupta; Lorant; Goddard, 2001), representam um avanço na modelagem molecular. Esses modelos são capazes de simular reações químicas complexas em nível atômico, como mecanismos de captura de carbono e reações catalíticas (Truhlar; Garrett, 1980; Sumida; Rogow; Mason; McDonald; Bloch; Herm; Bae; Long, 2012; Yu; Xie; Li; Ma; Seminario; Balbuena, 2017). Embora sua versatilidade seja notável, o alto custo computacional os torna mais adequados para investigações específicas envolvendo processos reativos (Van duin; Dasgupta; Lorant; Goddard, 2001; Senftle; Hong; Islam; Kylasa; Zheng; Shin; Junkermeier; Engel-herbert; Janik; Aktulga et al., 2016). A transição entre modelos rígidos e flexíveis permite explorar nuances no comportamento do CO_2 , especialmente em suas propriedades de transporte sob diferentes condições de pressão e temperatura. Estudos anteriores demonstraram que o modelo EPM2 é particularmente preciso na previsão de densidades líquidas e da curva de coexistência líquido-vapor (Harris; Yung, 1995), enquanto o TraPPE-small mostrou-se eficaz na modelagem do CO_2 em misturas multicomponentes (Potoff; Siepmann, 2001).

Modelos flexíveis têm demonstrado desempenho superior na descrição de propriedades dinâmicas sob condições amplas de temperatura e pressão. Zhong et al. (?) mostraram que versões flexíveis dos modelos MSM, EPM2 e TraPPE reproduzem coeficientes de difusão e viscosidade com erros médios inferiores a 7% em relação a dados experimentais, sendo o modelo EPM2-flex o mais preciso. No entanto, Aimoli et al. (?) observaram que a inclusão de flexibilidade nem sempre resulta em maior acurácia para propriedades estruturais e termodinâmicas, o que sugere que o ganho depende fortemente da propriedade avaliada e do regime termodinâmico considerado. Neste trabalho, optou-se por utilizar modelos rígidos devido ao seu excelente equilíbrio entre acurácia e custo computacional, o que possibilita simulações em escalas

maiores e em uma ampla faixa de condições termodinâmicas, mantendo boa correspondência com dados experimentais.

Com base nessa escolha metodológica, este trabalho se concentra em uma análise detalhada dos modelos rígidos utilizados em simulações de CO₂, avaliando suas vantagens e limitações na previsão de propriedades termodinâmicas e dinâmicas que desempenham um papel importante para aplicações industriais, especialmente em tecnologias de CCS e SFE, que demandam precisão na caracterização do comportamento físico-químico do CO₂. Tais tecnologias são altamente dependentes da confiabilidade dos modelos utilizados, visto que pequenas variações nas propriedades podem impactar o desempenho e a eficiência desses processos industriais. Portanto, garantir que os modelos empregados reproduzam corretamente propriedades fundamentais do CO₂ é essencial para aplicações em estados subcrítico, crítico e supercrítico. Ao correlacionar os resultados simulados com dados experimentais, como os de Duschek *et al.* (Duschek; Kleinrahm; Wagner, 1990) e Michels *et al.* (Michels; Botzen; Schuurman, 1957), este trabalho não apenas valida a robustez dos modelos empregados, mas também estabelece uma base sólida para refinamentos futuros.

Para alcançar esses objetivos, as simulações realizadas exploram regiões subcríticas e supercríticas do diagrama de fase do CO₂, comparando os resultados obtidos com dados experimentais. A validação da capacidade dos modelos de reproduzir medições experimentais de propriedades dinâmicas permite analisar o comportamento físico do CO₂ em diferentes regimes. Embora os modelos EPM2 e TraPPE-small tenham sido originalmente desenvolvidos por Harris & Yung (Harris; Yung, 1995) e Potoff & Siepmann (Potoff; Siepmann, 2001), respectivamente, com foco na reprodução de propriedades termodinâmicas — como densidades líquidas e curvas de coexistência líquido-vapor —, esses estudos iniciais não abordaram sistematicamente as propriedades de transporte sob uma ampla faixa de pressões e temperaturas, especialmente em condições críticas e supercríticas.

Diferentemente desses trabalhos originais, o presente estudo investiga simultaneamente propriedades termodinâmicas e de transporte (como difusividade e capacidade calorífica) dos modelos rígidos EPM2 e TraPPE-small em uma faixa termodinâmica expandida, que vai de 228 K a 500 K e de 1 a 150 atm. As simulações realizadas aqui também se destacam pelo maior tempo de produção e escala amostral, o que permite a extração confiável de propriedades dinâmicas por meio de análises de deslocamento quadrático médio (MSD) e funções resposta. Adicionalmente, correlacionamos os resultados obtidos pelas simulações com os dados experimentais da literatura, como os de Duschek *et al.* (Duschek; Kleinrahm; Wagner, 1990) e Michels *et al.* (Michels; Botzen; Schuurman, 1957). Por fim, ao inserir essa análise no contexto de tecnologias industriais emergentes, como Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) e extração com fluido supercrítico (SFE), este trabalho oferece uma avaliação contem-

porânea e aplicada da confiabilidade dos modelos rígidos em condições operacionais reais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Desenvolver uma análise comparativa abrangente dos modelos moleculares EPM2 e TraPPE-small aplicados ao CO₂, investigando seu desempenho em diferentes regimes termodinâmicos — incluindo condições subcríticas, críticas e supercríticas —, com validação por meio de dados experimentais e aplicação dos resultados em processos industriais sustentáveis. A proposta visa fornecer subsídios teóricos e computacionais que contribuam para a escolha e o refinamento de modelos em simulações de CO₂, com especial atenção às suas aplicações em tecnologias baseadas em fluidos supercríticos.

2.1.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste estudo são: realizar uma avaliação quantitativa comparativa dos modelos EPM2 e TraPPE-small, identificando e quantificando diferenças estruturais e dinâmicas relevantes, com vistas à proposição de eventuais aprimoramentos paramétricos; mapear sistematicamente o comportamento do CO₂ em condições subcríticas, críticas e supercríticas, por meio da caracterização de propriedades termodinâmicas, de transporte e das transições de fase associadas; validar numericamente os modelos utilizados a partir da correlação com dados experimentais clássicos da literatura, especialmente os de Duschek (1990) e Michels (1937–1957); explorar a aplicabilidade dos modelos analisados na simulação de processos industriais relevantes, com ênfase em tecnologias sustentáveis, como a captura e o armazenamento de carbono (CCS) e a extração com fluido supercrítico (SFE); e desenvolver conexões multiescala entre os resultados moleculares obtidos por simulação e o projeto de sistemas de engenharia avançados, promovendo a transferência de conhecimento entre escalas computacionais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO E METODOLOGIA

O Método da Dinâmica Molecular e os Campos de Força Utilizados

A Dinâmica Molecular (MD) é uma técnica computacional amplamente utilizada para investigar o comportamento microscópico de sistemas compostos por átomos e moléculas. Neste capítulo, são apresentados os fundamentos teóricos e metodológicos que sustentam a aplicação da MD, com foco particular no estudo das propriedades estruturais, termodinâmicas e dinâmicas do dióxido de carbono (CO_2) em variadas condições de temperatura e pressão. A abordagem adotada explora o controle termodinâmico por meio do ensemble de Gibbs, ou *NPT*, os algoritmos empregados na integração das equações de movimento e os modelos moleculares selecionados para representar o CO_2 . Discutem-se ainda os critérios para a escolha de modelos rígidos, flexíveis e reativos, ressaltando as vantagens e limitações de cada abordagem para a descrição precisa das propriedades do sistema.

3.1 Importância das Simulações Computacionais

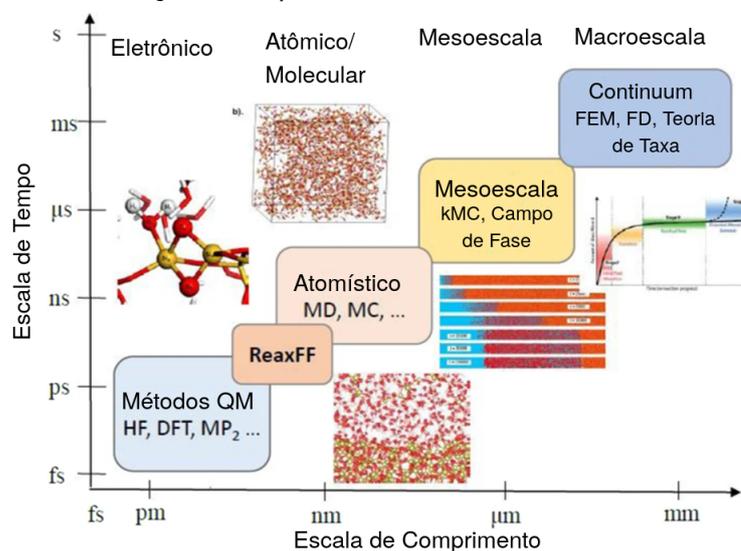
As simulações computacionais consolidaram-se como uma ferramenta indispensável na pesquisa científica moderna, particularmente para a análise de sistemas moleculares complexos (Frenkel; Smit, 2002; Karplus; Mccammon, 2002; Dror; Dirks; Grossman; Xu; Shaw, 2012; Hollingsworth; Dror, 2018). A principal vantagem dessa abordagem reside na sua capacidade de acessar escalas microscópicas e mesoscópicas com alta precisão, permitindo o estudo detalhado de propriedades estruturais, termodinâmicas e dinâmicas. Um exemplo notável da versatilidade das simulações é a investigação de sistemas em condições extremas de temperatura e pressão, muitas vezes inacessíveis experimentalmente (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Além disso, essas técnicas permitem conectar fenômenos microscópicos a comportamentos macroscópicos, como a relação entre pressão, volume e temperatura descrita pela equação de estado dos gases (Hansen; Mcdonald, 2013). A aplicação de simulações computacionais é relevante em diversas áreas, incluindo ciência dos materiais

(Kohn; Sham, 1965; Curtarolo; Hart; Nardelli; Mingo; Sanvito; Levy, 2013), química (Truhlar; Garrett, 1980; Jensen, 2017) e engenharia química (Allen; Tildesley, 2017; Hanna; Sandall, 1995). Por exemplo, as simulações são amplamente utilizadas no estudo de processos industriais como a captura e armazenamento de carbono (CCS) e a extração com fluido supercrítico (SFE), tecnologias para a mitigação das mudanças climáticas (Tang; Guo; Zhang, 2017; Chemat; Vian; Fabiano-tixier; Nutrizio; Jambrak; Munekata; Lorenzo; Barba; Binello; Cravotto, 2020). Ainda, a Mecânica Estatística apresenta poucos problemas não triviais que podem ser resolvidos exatamente (Baxter, 1982). Um exemplo clássico é o modelo bidimensional de Ising (Ising, 1924). Para a maioria dos problemas, é necessário recorrer a esquemas de aproximação, como abordagens de campo médio ou métodos numéricos. Nesse contexto, os computadores desempenham um papel crucial, realizando cálculos complexos em intervalos de tempo reduzidos. Por exemplo, na avaliação de integrais de *cluster* ou na resolução da expansão do virial para gases diluídos e imperfeitos (Rosenbluth; Rosenbluth, 1954; Wheatley, 2013). Contudo, muitos desses esquemas de aproximação, incluindo a expansão virial, falham quando aplicados a líquidos. A complexidade das propriedades líquidas muitas vezes dificulta até mesmo a formulação de uma teoria consistente (Hansen; Mcdonald, 2013).

A modelagem computacional utilizando a Dinâmica Molecular (MD) destaca-se na resolução de problemas da Mecânica Estatística que não podem ser abordados por métodos aproximativos ou analíticos (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Além disso, os resultados obtidos por meio de simulações moleculares podem ser diretamente confrontados com dados experimentais, permitindo uma validação quantitativa dos modelos utilizados. Inicialmente, pode-se empregar um modelo básico em uma simulação computacional para avaliar seu desempenho. Caso o modelo apresente um bom equilíbrio entre custo computacional e acurácia, ele se torna uma ferramenta valiosa para o pesquisador, que pode então fornecer subsídios interpretativos ao pesquisador experimental. Essa interação contribui não apenas para a compreensão mais profunda dos dados experimentais, mas também para a formulação de novos experimentos, potencialmente orientando o desenvolvimento de tecnologias inovadoras (C. f. matos; Bordin, 2020a,b). Nesse contexto, as simulações computacionais atuam como uma ponte entre a teoria e a prática, razão pela qual são frequentemente descritas como "experimentos de computador" (Allen; Tildesley, 2017). A seleção do método de simulação é guiada pela escala de tempo e comprimento do sistema em estudo, conforme ilustrado na Figura 6. Essa figura apresenta os principais métodos de simulação computacional e suas respectivas áreas de aplicação (Ghasemian; Ashrafi; Sedaghat, 2017; Wang; Zhai, 2016). A escolha do método adequado depende diretamente das escalas de tempo e comprimento relevantes para o problema em questão. Por exemplo, a descrição da estrutura eletrônica de átomos exige métodos basea-

dos na Mecânica Quântica, enquanto o comportamento de macromoléculas ou gases quentes pode ser adequadamente descrito por interações clássicas. De acordo com a Figura 6, estes são alguns dos principais métodos utilizados (Du; Rimsza, 2017).

Figura 6 – Métodos de simulações computacionais.



Métodos e aplicações para simulação computacional em diferentes escalas. Adaptado de (Du; Rimsza, 2017).

No nível atômico e eletrônico, métodos baseados na Mecânica Quântica (QM), como *Hartree-Fock* (HF) e *Density Functional Theory* (DFT), são essenciais para descrever propriedades eletrônicas e reações químicas (Hohenberg; Kohn, 1964; Szabo; Ostlund, 1996; Kohn; Sham, 1965; Parr; Yang, 1989). No entanto, essas abordagens são limitadas em termos de escalabilidade devido ao alto custo computacional (Du; Rimsza, 2017). Para macromoléculas e líquidos em condições moderadas, técnicas clássicas como Dinâmica Molecular (MD) e Monte Carlo (MC) são mais indicadas, oferecendo um equilíbrio adequado entre precisão e eficiência computacional (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002; Karplus; Mccammon, 2002; Dror; Dirks; Grossman; Xu; Shaw, 2012; Hollingsworth; Dror, 2018; Landau; Binder, 2014). Por outro lado, sistemas em escalas mesoscópicas, como misturas complexas e polímeros em solução, são frequentemente analisados utilizando métodos como *Kinetic Monte Carlo* (KMC), Dinâmica Dissipativa de Partículas (DPD) e *Phase Field* (Du; Rimsza, 2017; Voter, 2007; Groot; Warren, 1997; Chen, 2002). Essas abordagens são particularmente úteis para descrever interações em sistemas com alta complexidade estrutural e dinâmica. Em macroescala, técnicas como a Modelagem por Elementos Finitos (FEM) predominam, sendo aplicadas na engenharia de materiais e no desenvolvimento de tecnologias industriais, devido à sua capacidade de modelar fenômenos em grandes volumes e longas escalas de tempo (Zienkiewicz; Taylor; Zhu, 2013; Reddy, 2021; Plimpton, 1995; Raabe, 1998). O método utilizado neste trabalho foi a Dinâmica Molecular, devido à sua capacidade de equilibrar precisão e custo com-

putacional. Esse método permite investigar propriedades estruturais, termodinâmicas e dinâmicas do CO₂ com detalhamento atômico. A análise do comportamento do CO₂ nas diferentes regiões do diagrama de fases — incluindo os estados subcrítico, crítico e supercrítico — requer simulações longas e detalhadas, a fim de garantir que o sistema simulado, composto por um conjunto representativo de moléculas, atinja o equilíbrio termodinâmico e que suas configurações moleculares reflitam com fidelidade as propriedades da fase estudada. Para alcançar tal precisão, é fundamental empregar modelos moleculares confiáveis, capazes de representar adequadamente tanto os estados de equilíbrio quanto as transições de fase.

As simulações realizadas empregaram os modelos TraPPE-small e EPM2, amplamente validados na literatura por sua precisão em prever propriedades macroscópicas do CO₂ (Potoff; Siepmann, 2001; Harris; Yung, 1995; Zhang; Duan, 2005; Vrabc; Stoll; Hasse, 2001; Merker; Engin; Vrabc; Hasse, 2010). Esses modelos são capazes de descrever o sistema em equilíbrio e na transição líquido-vapor, fornecendo uma base robusta para análises detalhadas em simulações atômicas. Neste trabalho, os resultados computacionais foram comparados com dados experimentais obtidos por (Duschek; Kleinrahm; Wagner, 1990; Span; Wagner, 1996), estabelecendo uma base sólida para a caracterização atômica do CO₂ e contribuindo para o entendimento de seu comportamento em diferentes regiões do diagrama de fase.

3.2 Dinâmica Molecular: Princípios e Implementação

A Dinâmica Molecular é uma metodologia computacional utilizada para estudar o comportamento microscópico de sistemas de muitos corpos em escala atômica e molecular. Este método permite que detalhes sobre propriedades termodinâmicas, estruturais e de transporte sejam obtidos a partir da solução numérica das equações de movimento (Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010). No contexto clássico, a evolução temporal das partículas do sistema é descrita pelas equações de movimento de Newton, que estabelecem a relação entre a força resultante \vec{F}_i sobre uma partícula i e sua aceleração \vec{a}_i :

$$\vec{F}_i = m\vec{a}_i = -\vec{\nabla}U(r^N), \quad (1)$$

onde $U(r^N)$ representa o potencial de interação entre as partículas do sistema em função das coordenadas atômicas r^N . Essa equação é a base da MD clássica, permitindo descrever o comportamento de sistemas que variam desde fluidos simples até biomoléculas complexas (Rapaport, 2004; Leach, 2001).

Embora a formulação newtoniana seja direta e intuitiva para sistemas de partículas clássicas, a mecânica lagrangiana oferece uma abordagem mais geral, baseada no princípio da ação mínima. A equação de Lagrange, que governa a evolução das

coordenadas generalizadas q_k , é dada por:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0, \quad (2)$$

onde a função lagrangiana \mathcal{L} é definida como:

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{V}. \quad (3)$$

Aqui, $\mathcal{K} = \frac{1}{2}m_i\dot{\mathbf{r}}_i^2$ é a energia cinética e $\mathcal{V} = U(r^N)$ é a energia potencial. Quando aplicamos essa formulação ao problema de partículas interagentes, recuperamos as equações de Newton:

$$m_i\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad (4)$$

onde \mathbf{f}_i é a força resultante sobre cada partícula, dada pelo gradiente do potencial:

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i}\mathcal{V}. \quad (5)$$

A formulação lagrangiana é particularmente útil para descrever sistemas sujeitos a vínculos e restrições, como moléculas flexíveis, cadeias poliméricas e sistemas macromoleculares (Goldstein; Poole; Safko, 2002; Knapek; Zumbusch, 2007). Além disso, para simulações de sistemas de muitas partículas, o formalismo hamiltoniano pode ser empregado para a descrição de ensembles estatísticos (Goldstein; Poole; Safko, 2002; Frenkel; Smit, 2002).

Na prática, a MD é empregada para investigar fenômenos físicos e químicos, desde processos de difusão em líquidos até a estabilidade conformacional de proteínas (Karpus; Mccammon, 2002; Levitt; Warshel, 1975). No entanto, embora os sistemas reais frequentemente envolvam um número extremamente grande de partículas (da ordem de $N \sim 10^{23}$), as simulações computacionais são limitadas a um número muito menor de partículas devido às restrições de custo computacional (Frenkel; Smit, 2002; Allen; Tildesley, 2017). Essa redução é necessária porque a resolução das equações diferenciais de movimento para sistemas com tamanho macroscópico é inviável. Assim, a MD utiliza amostras representativas do sistema, permitindo a extrapolação de propriedades macroscópicas a partir de simulações com um número gerenciável de partículas (Frenkel; Smit, 2002; Allen; Tildesley, 2017). Dessa forma, algoritmos numéricos eficientes, como os métodos de integração de Verlet e Velocity-Verlet, são empregados para a evolução temporal do sistema (Verlet, 1967; Swope; Andersen; Berens; Wilson, 1982; Rapaport, 2004). O primeiro passo para realizar uma simulação MD é a definição da configuração inicial do sistema. Isso envolve a atribuição das posições iniciais $\mathbf{r}_i(0)$ e das velocidades iniciais $\mathbf{v}_i(0)$ das partículas no instante $t = 0$. As posições podem ser determinadas a partir de configurações cristalinas ou

distribuídas aleatoriamente no espaço. Já as velocidades são usualmente amostradas de uma distribuição estatística, como a de Maxwell-Boltzmann, garantindo que a temperatura inicial do sistema seja compatível com a desejada (Mcquarrie, 2000; Tuckerman, 2010).

Após a configuração inicial, a simulação avança por meio de ciclos iterativos. Em cada iteração, as forças sobre as partículas são recalculadas com base no campo de forças, ou modelo, escolhido, e suas posições e velocidades são atualizadas de acordo com as equações de movimento. A precisão dessa evolução temporal depende do integrador numérico utilizado. Os métodos de Verlet e Velocity-Verlet são os mais empregados devido à sua estabilidade e eficiência (Leach, 2001; Allen; Tildesley, 2017). O tempo total da simulação é discretizado em pequenos intervalos denominados passos de tempo (δt). A escolha adequada desse parâmetro é crucial: valores muito grandes podem introduzir erros na conservação da energia, enquanto passos de tempo muito pequenos aumentam o custo computacional sem ganhos significativos de precisão (Frenkel; Smit, 2002). Tipicamente, passos de tempo na ordem de 1 a 2 fs são utilizados para simular sistemas moleculares em fase condensada (Karplus; Mccammon, 2002).

A capacidade da Dinâmica Molecular de modelar processos em diferentes escalas de tempo e espaço torna essa técnica uma ferramenta de extrema importância para a investigação de sistemas complexos, como proteínas, polímeros, interfaces e fluidos supercríticos (Vanommeslaeghe; Hatcher; Acharya; Kundu; Zhong; Shim; Darian; Guvench; Lopes; Vorobyov; Mackerell, 2010; Jorgensen; Maxwell; Tirado, 1996). Além disso, simulações de dinâmica molecular (MD) podem ser combinadas com métodos estatísticos para a amostragem de ensembles termodinâmicos e o cálculo de funções resposta, ampliando sua aplicabilidade em áreas como físico-química, ciência dos materiais e biofísica computacional (Tuckerman, 2010). Representando um método utilizado para a investigação de sistemas mais complexos em escala microscópica, permitindo a análise detalhada de fenômenos físicos e químicos com precisão (Frenkel; Smit, 2002; Rapaport, 2004; Leach, 2001).

3.2.1 Fluxograma usualmente utilizado em uma simulação MD

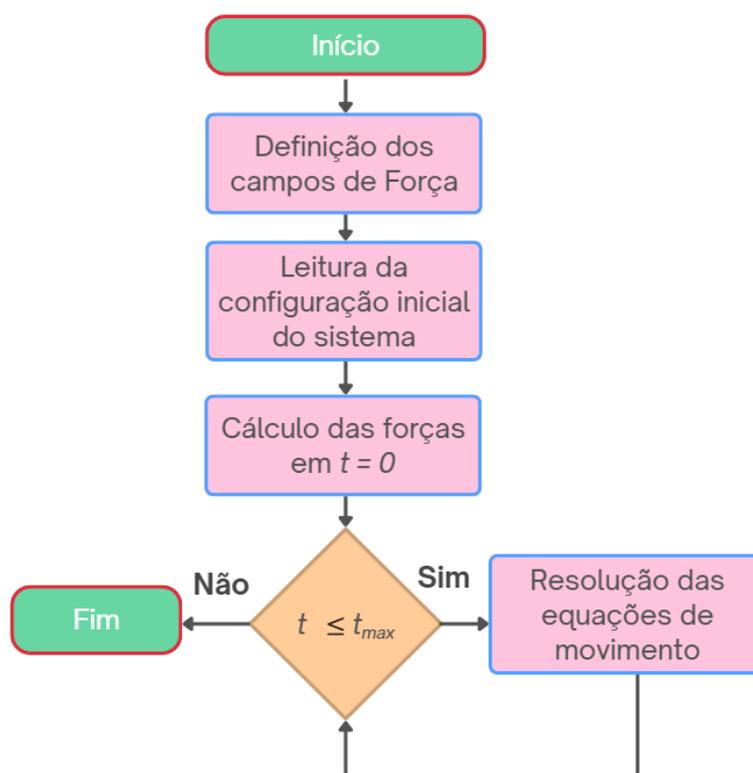
O processo de uma simulação MD pode ser esquematizado de forma clara e organizada por meio do fluxograma apresentado na Figura 7. Esse fluxograma ilustra as etapas fundamentais de uma simulação de Dinâmica Molecular, desde a configuração inicial do sistema até a finalização dos cálculos, destacando a sequência lógica de operações e os fluxos de informação necessários (Frenkel; Smit, 2002; Allen; Tildesley, 2017; Rapaport, 2004).

A simulação inicia-se com a definição do campo de forças, que constitui a base para o cálculo das interações entre as partículas do sistema. Esse campo de forças

(em inglês, *force field*) é estabelecido a partir dos potenciais de interação, normalmente de pares, que descrevem as forças conservativas f_i responsáveis por governar a dinâmica do sistema (Levitt; Warshel, 1975; Karplus; Mccammon, 2002). Diferentes campos de forças, como AMBER (Cornell; Cieplak; Bayly; Gould; Merz jr.; Ferguson; Spellmeyer; Fox; Caldwell; Kollman, 1995), CHARMM (Vanommeslaeghe; Hatcher; Acharya; Kundu; Zhong; Shim; Darian; Guvench; Lopes; Vorobyov; Mackerell, 2010), OPLS-AA (Jorgensen; Maxwell; Tirado, 1996), e ReaxFF (Van duin; Dasgupta; Lorant; Goddard, 2001) são utilizados para modelar sistemas moleculares complexos.

Após a escolha do campo de forças, realiza-se a leitura da configuração inicial, atribuindo-se posições iniciais $r_i(0)$ e velocidades iniciais $v_i(0)$ para cada partícula. As posições podem ser configuradas aleatoriamente no espaço ou distribuídas de forma ordenada (Frenkel; Smit, 2002). Já as velocidades são comumente atribuídas com base em distribuições estatísticas, como a gaussiana ou uniforme, refletindo a temperatura inicial desejada (Mcquarrie, 2000). Essa configuração inicial é importante para definir o estado de partida do sistema e garantir uma correta amostragem do espaço de fases.

Figura 7 – Fluxograma típico de uma simulação de Dinâmica Molecular (MD).



O processo envolve a escolha do campo de forças, a geração da configuração inicial e a execução iterativa de cálculos de forças e integrações das equações de movimento, até o término dos ciclos da simulação (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Elaborado pelo autor.

Na etapa seguinte, calcula-se a força que atua sobre cada partícula no instante

inicial $t = 0$, utilizando as equações clássicas de movimento (Tuckerman, 2010). Com as forças definidas, o sistema progride por ciclos iterativos. Em cada passo de tempo, verifica-se se o tempo atual t permanece dentro do intervalo especificado ($t \leq t_{\max}$). Caso a condição seja satisfeita, o sistema avança para o cálculo das novas velocidades no instante intermediário $t + \delta t/2$ e, posteriormente, das novas posições no instante $t + \delta t$ (Allen; Tildesley, 2017). As forças no novo instante também são recalculadas, garantindo a conservação da energia total do sistema e a estabilidade do integrador numérico. Em seguida, realiza-se a atualização das velocidades de $t + \delta t/2$ para $t + \delta t$, e o tempo da simulação é incrementado. Esse processo continua até que a condição $t \leq t_{\max}$ deixe de ser atendida, indicando o término da simulação (Allen; Tildesley, 2017).

O fluxograma apresentado na Figura 7 sintetiza de maneira visual e objetiva esse ciclo, evidenciando a interdependência entre as etapas do processo e a lógica de sua execução. Ele reflete a importância do uso de algoritmos de integração numérica, como o método de Verlet, ou suas variantes Velocity-Verlet e Leapfrog que serão discutidos em detalhes na próxima seção. Além de esquemas mais sofisticados, como Nosé-Hoover para controle de temperatura e Parrinello-Rahman para controle de pressão, que asseguram a estabilidade e a precisão necessárias para a obtenção de trajetórias confiáveis das partículas no sistema (Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010).

3.2.2 Potenciais de Interação de Ligação e de Não Ligação

Em uma simulação MD, a energia potencial das partículas é definida pelos potenciais de interação que governam as forças entre os constituintes do sistema. A escolha do potencial adequado é crucial para garantir que as propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas sejam corretamente reproduzidas (Frenkel; Smit, 2002; Allen; Tildesley, 2017). Esses potenciais variam conforme a natureza da interação, podendo descrever efeitos de curto alcance, como as forças de van der Waals modeladas pelo potencial de Lennard-Jones, ou interações de longo alcance, como as forças eletrostáticas descritas pelo potencial de Coulomb (Rapaport, 2004; Jackson, 1999). Além disso, potenciais específicos são empregados para representar ligações covalentes, deformações angulares e torções em moléculas flexíveis (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977).

3.2.2.1 Interações de Não Ligação

Os potenciais de pares, devido à sua simplicidade matemática e eficiência computacional, são utilizados para descrever as interações entre partículas em sistemas moleculares. Esses potenciais modelam interações entre átomos ou moléculas que não estão diretamente ligados quimicamente (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit,

2002). Em particular, eles são utilizados na modelagem de gases inertes e forças do tipo van der Waals, capturando efeitos de atração e repulsão que emergem da polarização instantânea dos elétrons e da sobreposição das nuvens eletrônicas. Essas interações são descritas pelos seguintes potenciais:

3.2.2.1.1 Potencial de Lennard-Jones

O potencial de Lennard-Jones (LJ), proposto por John Lennard-Jones (Lennard-Jones, 1931), é amplamente utilizado para descrever interações intermoleculares, especialmente em gases nobres e moléculas apolares (Allen; Tildesley, 2017). Sua formulação matemática é dada por:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (6)$$

onde ϵ representa a profundidade do poço de potencial, σ é a distância em que o potencial se anula, e r é a separação entre os dois átomos interagentes (Hansen; McDonald, 2013). O termo r^{-12} descreve a repulsão de curto alcance, resultante da sobreposição das nuvens eletrônicas e regida pelo princípio de exclusão de Pauli. Já o termo r^{-6} está associado à atração de longo alcance, decorrente das forças de dispersão de London, que surgem de flutuações temporárias nas distribuições eletrônicas (Hansen; McDonald, 2013).

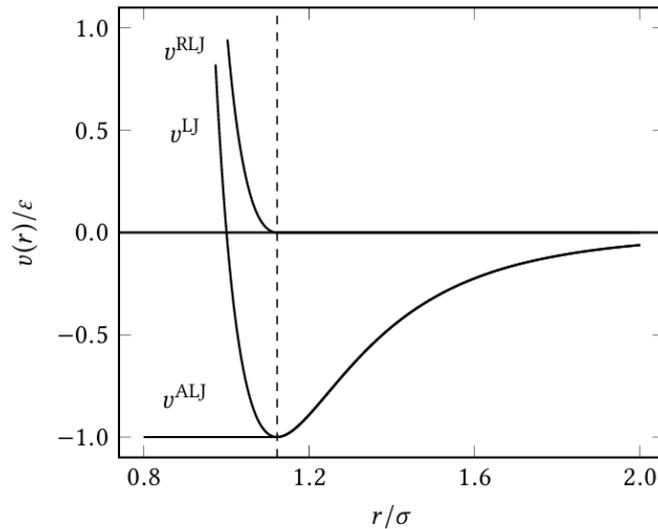
O comportamento do potencial de Lennard-Jones (v^{LJ}) é ilustrado na Figura 8, que mostra a contribuição relativa dos termos atrativo e repulsivo. O potencial exibe um mínimo em r_{\min} , que corresponde à distância de equilíbrio entre duas partículas (Hirschfelder j. o.; Bird, 1964). Para $r > \sigma$, o termo atrativo domina, resultando em uma interação líquida atrativa. Por outro lado, para $r < \sigma$, o termo repulsivo prevalece, gerando um potencial positivo devido à forte repulsão causada pela sobreposição das nuvens eletrônicas.

A força resultante do potencial de Lennard-Jones pode ser obtida derivando U_{LJ} em relação à distância interatômica r :

$$F_{LJ}(r) = -\frac{dU_{LJ}}{dr} = 24\epsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \frac{1}{r}. \quad (7)$$

Essa expressão descreve a intensidade da força que atua entre dois átomos, onde os componentes atrativo e repulsivo desempenham papéis complementares. O equilíbrio entre essas forças ocorre no ponto de mínimo do potencial, onde as forças atrativas e repulsivas se cancelam mutuamente, resultando na distância interatômica de menor energia. Sendo utilizado em misturas envolvendo diferentes espécies. Nesses casos, os parâmetros ϵ e σ são ajustados para refletir as propriedades específicas dos átomos ou moléculas envolvidos. Para misturas de espécies distintas, os parâmetros

Figura 8 – Separação do potencial de Lennard-Jones.



Descrição da separação do potencial de Lennard-Jones (v^{LJ}) em componentes atrativas (v^{ALJ}) e repulsivas (v^{RLJ}). A linha vertical tracejada indica a posição de r_{min} . Adaptado de (Allen; Tildesley, 2017).

cruzados ϵ_{ij} e σ_{ij} são frequentemente calculados utilizando as regras empíricas de Lorentz-Berthelot (Lorentz, 1881; Berthelot, 1898):

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \quad (8)$$

Essas regras permitem combinar as propriedades de dois elementos distintos para modelar suas interações cruzadas. Por exemplo, em uma mistura de partículas do tipo “a” e “b”, ϵ_{ab} determina a intensidade da interação atrativa entre elas, enquanto σ_{ab} define a distância em que o potencial entre as partículas se anula (Weeks; Chandler; Andersen, 1971), sendo útil em simulações de sistemas multicomponentes, onde as interações entre diferentes espécies possuem um papel importante no comportamento do sistema. Outro potencial que descreve as interações de não-ligação é o potencial de Coulomb.

3.2.2.1.2 Potencial de Coulomb

Em sistemas físicos, as interações eletrostáticas desempenham um papel essencial na descrição das forças entre partículas carregadas. Essas interações são governadas pela lei de Coulomb, formulada inicialmente por Charles-Augustin de Coulomb no século XVIII (Coulomb, 1785), e constituem um dos pilares da eletrostática clássica (Griffiths, 2017). A magnitude da força entre duas cargas pontuais q_i e q_j é diretamente proporcional ao produto das cargas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre elas. A energia potencial associada a essa interação é descrita pelo

potencial de Coulomb, dado pela equação:

$$U_C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (9)$$

onde q_i e q_j são as cargas das partículas i e j , respectivamente, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, e r_{ij} é a separação entre os centros dessas partículas (Jackson, 1999). Essa relação representa a energia potencial de interação entre duas cargas pontuais em um meio homogêneo e isotrópico, assumindo que o efeito de meios dielétricos seja desprezível.

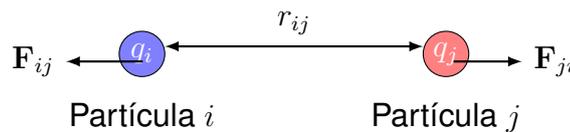
A interação Coulombiana é caracterizada por algumas propriedades fundamentais. Primeiramente, ela é proporcional ao produto das cargas q_i e q_j , sendo atrativa se $q_i q_j < 0$ e repulsiva se $q_i q_j > 0$. Em segundo lugar, o decaimento com $1/r$ é uma interação de longo alcance (Landau; Lifshitz, 2013). Isso contrasta com potenciais de curto alcance, como o de Lennard-Jones, que decaem rapidamente para zero.

Quando calculamos o gradiente do potencial $U_C(r_{ij})$ em relação à posição das partículas, obtemos a força eletrostática que uma partícula exerce sobre a outra:

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla U_C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (10)$$

onde $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ é o vetor unitário que aponta da partícula i para j . A força resultante segue a terceira lei de Newton, sendo igual em magnitude e oposta em direção ($\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$), como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Representação da interação Coulombiana.



Representação esquemática da interação coulombiana entre duas partículas carregadas, q_i e q_j , separadas por uma distância r_{ij} . As forças de interação \mathbf{F}_{ij} e \mathbf{F}_{ji} atuam em sentidos opostos, conforme o princípio da ação e reação. Ilustração elaborada pelo autor.

A Eq. (9) descreve a interação entre duas partículas. Em sistemas que envolvem muitas partículas carregadas, como as simuladas com Dinâmica Molecular, o potencial eletrostático total é obtido somando todas as interações par-a-par:

$$U_C = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (11)$$

onde N é o número total de partículas no sistema. Tanto as interações de van der Waals, como o potencial de Lennard-Jones, quanto as interações eletrostáticas, como a Coulombiana, envolvem somatórios sobre pares de partículas, o que leva a um custo

computacional que cresce proporcionalmente a N^2 . No entanto, enquanto o potencial de Lennard-Jones pode ser truncado de forma eficiente devido ao seu caráter de curto alcance, as interações Coulombianas apresentam longo alcance e não podem ser simplesmente ignoradas além de uma certa distância. Isso torna os cálculos diretos inviáveis para sistemas com milhares ou milhões de partículas (Frenkel; Smit, 2002). Para contornar essa limitação, métodos numéricos mais eficientes, como as Somas de Ewald (*Ewald Summation*) e o método *Particle-Particle Particle-Mesh* (PPPM), foram desenvolvidos para tratar as interações eletrostáticas de forma precisa e escalável em simulações moleculares (Darden; York; Pedersen, 1993; Essmann; Perera; Berkowitz; Darden; Lee; Pedersen, 1995). O método de Ewald, por exemplo, divide a soma de Coulomb em uma contribuição de curto alcance, que pode ser tratada diretamente, e uma contribuição de longo alcance, que é resolvida no espaço recíproco, garantindo uma convergência eficiente (Ewald, 1921).

A importância do potencial de Coulomb estende-se a diversos sistemas físicos, desde materiais cristalinos até sistemas biológicos, como proteínas e DNA. Em materiais iônicos, por exemplo, as interações Coulombianas são responsáveis pela estabilidade da rede cristalina, enquanto em sistemas biológicos, elas desempenham importância na formação de estruturas moleculares e na interação entre biomoléculas.

3.2.2.2 Interações de Ligação

As interações intramoleculares desempenham um papel crucial na determinação das propriedades estruturais e dinâmicas das moléculas (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Para descrever essas interações em simulações de dinâmica molecular, utilizamos potenciais que modelam as forças responsáveis pela manutenção das geometrias moleculares. Esses potenciais são fundamentais para definir as distâncias de ligação, ângulos de valência e outras características geométricas essenciais (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Portanto, os potenciais que compõem as interações de ligação estão descritos abaixo.

3.2.2.2.1 Potencial de Ligação

As interações químicas que mantêm os átomos unidos em uma molécula podem ser descritas por potenciais de ligação, que capturam como as distâncias entre os átomos oscilam em torno de valores médios de equilíbrio (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Esses potenciais são fundamentais para simulações de MD, pois permitem modelar a estabilidade estrutural e a vibração das moléculas.

No caso do potencial de ligação covalente (*bond potential*), consideramos dois átomos, i e j , conectados por uma ligação que oscila em torno de um comprimento de equilíbrio r_0 (Frenkel; Smit, 2002). Esse comportamento é modelado matematicamente

mente como:

$$V_{\text{bond}}(r_{ij}) = k_b(r_{ij} - r_0)^2, \quad (12)$$

onde r_{ij} representa a distância instantânea entre os átomos, r_0 é o comprimento de equilíbrio da ligação, e k_b é a constante de força associada à rigidez da ligação. A figura 10 ilustra esquematicamente esse conceito, destacando os dois átomos conectados e o comprimento de equilíbrio r_0 :

Figura 10 – Representação do potencial de ligação.

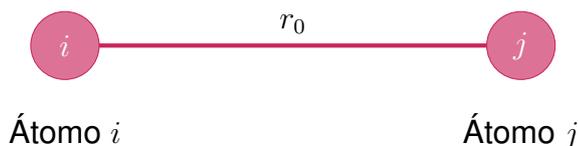


Ilustração esquemática do perfil de um potencial de ligação, destacando a dependência da energia potencial com a distância interatômica. O mínimo da curva corresponde ao comprimento de equilíbrio da ligação, r_0 . Elaborado pelo autor.

O potencial de ligação utilizado no modelo é baseado no comportamento de uma mola ideal, conforme descrito pela Lei de Hooke (Hooke, 1678; Pathria; Beale, 2011). Ele é eficaz para capturar oscilações moderadas em torno do comprimento de equilíbrio, proporcionando uma aproximação satisfatória para temperaturas e condições comuns em simulações. Apesar de sua simplicidade e utilidade em descrições locais, o potencial harmônico apresenta limitações importantes. Ele assume uma curva simétrica em torno do ponto de equilíbrio r_0 e prevê um crescimento indefinido da energia potencial à medida que a distância entre os átomos r_{ij} se afasta de r_0 . No entanto, em sistemas reais, a curva de energia não é simétrica e, para estiramentos significativos, a ligação química se enfraquece progressivamente até se romper, resultando em um comportamento assintótico e não em um crescimento ilimitado da energia. Esse fenômeno não é capturado pelo modelo harmônico (Pathria; Beale, 2011).

Ainda assim, essa abordagem é amplamente utilizada em simulações devido à sua simplicidade e à boa capacidade de descrever vibrações no regime elástico. Para impor restrições internas, como comprimentos de ligação fixos, são empregados algoritmos especializados, como o *SHAKE* e o *LINCS*, que restauram iterativamente a geometria molecular a cada passo de integração (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977; Hess, 2008). Essa estratégia permite utilizar passos de tempo maiores na integração das equações de movimento, aumentando a eficiência computacional sem comprometer a estabilidade ou a precisão dos resultados, uma vez que elimina a necessidade de representar explicitamente as vibrações de alta frequência.

Embora a fixação de ligações reduza a complexidade associada a modos vibracionais rápidos, a modelagem tridimensional de moléculas requer também a consideração de deformações angulares. Para esse fim, são utilizados potenciais harmônicos angulares, que descrevem a energia associada aos desvios em torno dos ângulos de

equilíbrio, sendo essenciais para representar a flexibilidade conformacional em sistemas moleculares mais complexos, como cadeias orgânicas e estruturas com torções internas.

3.2.2.2.2 Potencial de Deformação Harmônica Angular

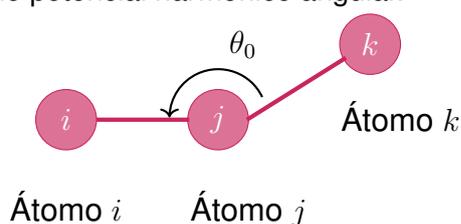
As ligações químicas em uma molécula não apenas oscilam em torno de um comprimento de equilíbrio, mas também formam ângulos bem definidos, cuja estabilidade pode ser descrita por potenciais de ângulo. Esses potenciais capturam a resistência da molécula a deformações angulares, possuindo papel de importância na modelagem de estruturas moleculares flexíveis, como cadeias poliméricas e biomoléculas (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002).

No modelo harmônico angular, assume-se que a energia potencial associada à deformação de um ângulo θ_{ijk} oscila em torno de um valor de equilíbrio θ_0 , sendo descrita pela seguinte expressão:

$$U_{\text{bend}}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (13)$$

onde k_{θ} é a constante de força angular, que define a rigidez da interação angular (Mcquarrie, 2000; Pathria; Beale, 2011; Leach, 2001). Esse modelo é análogo ao potencial harmônico de ligação, mas agora aplicado à variação angular, de modo que pequenas perturbações em relação ao ângulo de equilíbrio resultam em forças restauradoras proporcionais ao deslocamento angular. A figura 11 ilustra a definição do potencial harmônico angular, onde três átomos i, j, k formam um ângulo θ_{ijk} , com o átomo j servindo de pivô:

Figura 11 – Representação do potencial harmônico angular.



Esquema representativo do potencial harmônico angular. O ângulo θ_0 é formado entre os átomos i, j e k , com j como o pivô central. Elaborado pelo autor.

Este potencial é empregado para representar a flexibilidade de cadeias moleculares, sendo particularmente útil para descrever moléculas como proteínas, polímeros e líquidos complexos (Karplus; Mccammon, 2002; GROMACS Development Team, 2024). No entanto, assim como ocorre no potencial de ligação, essa formulação não é adequada para grandes deformações angulares, pois assume que a energia potencial cresce indefinidamente conforme θ_{ijk} se afasta de θ_0 . Em sistemas reais, forças de repulsão e efeitos eletrônicos podem permitir variações significativas nos ângulos de

ligação, especialmente em moléculas flexíveis ou em ambientes de alta energia. Nesses casos, potenciais harmônicos simples tornam-se insuficientes, sendo necessário o uso de modelos mais sofisticados, baseados em funções trigonométricas ou ajustes empíricos (Jorgensen; Maxwell; Tirado, 1996).

Embora o potencial harmônico não capture o comportamento real de uma ligação em estiramentos severos, sua simplicidade matemática e eficiência computacional o tornam uma escolha ideal para descrever vibrações moleculares em aplicações práticas. Além disso, em sistemas mais complexos, como moléculas com interações múltiplas, a inclusão de potenciais adicionais (como de ângulo ou torção) garante uma modelagem mais completa. Portanto, a importância do potencial harmônico angular estende-se a diversos sistemas físicos, desde materiais cristalinos até sistemas biológicos. Além das deformações em ligações e ângulos, a rotação em torno de ligações químicas também influencia significativamente a energia do sistema, sendo modelada pelo potencial de torção, que descreve as variações energéticas associadas a movimentos conformacionais.

3.2.3 Formato do Potencial Utilizado

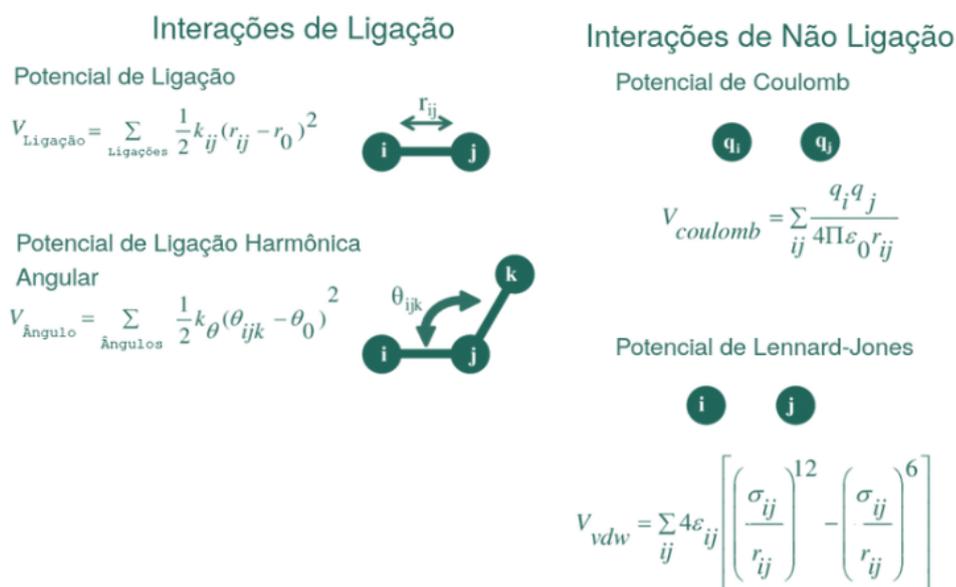
Neste estudo, o potencial utilizado para descrever as interações entre partículas combina termos de ligação e de não ligação, com o objetivo de representar adequadamente a dinâmica do sistema molecular (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). As interações de ligação englobam potenciais harmônicos de estiramento e de deformação angular, responsáveis por descrever o comportamento interno das moléculas, como variações nos comprimentos de ligação e nos ângulos de valência (Tuckerman, 2010; Pathria; Beale, 2011). No entanto, essas interações são tratadas de forma restrita: os comprimentos de ligação são mantidos fixos por meio do algoritmo *SHAKE* (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977), enquanto os ângulos são fortemente confinados com o uso de constantes de mola suficientemente altas para limitar os desvios em torno do valor de equilíbrio. Essa abordagem garante a estabilidade geométrica das moléculas ao longo da simulação e permite a utilização de passos de tempo maiores na integração das equações de movimento, o que reduz significativamente o custo computacional (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977).

Por outro lado, as interações de não ligação possuem um papel importante na descrição do comportamento intermolecular. Essas interações são modeladas a partir do potencial de Lennard-Jones e do potencial de Coulomb, que capturam, respectivamente, os efeitos de repulsão e atração de curto alcance e as forças eletrostáticas entre partículas carregadas (Plimpton; Thompson; Moore; Kohlmeyer; Berger, 2004). Os parâmetros desses potenciais, como σ , ϵ e q_i , são determinados com base em dados experimentais e ajustados para reproduzir propriedades macroscópicas específicas, garantindo que as interações sejam fisicamente consistentes com o sistema

estudado (Leach, 2001; Mcquarrie, 2000).

A Figura 12 apresenta os diferentes tipos de potenciais abordados. Ela ilustra a natureza parabólica dos potenciais harmônicos associados às ligações e ângulos, bem como o comportamento periódico do potencial de torção, que é particularmente relevante para evitar distorções em planos moleculares (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Adicionalmente, a figura destaca os potenciais de Lennard-Jones e de Coulomb, que são essenciais para descrever as interações de não ligação em sistemas moleculares. Portanto, o potencial utilizado neste estudo é representado ex-

Figura 12 – Potenciais de interação.



Potenciais de interação abordados. Adaptado de (Dantu, 2012).

clusivamente pela soma das interações de não ligação, como mostrado na equação 14. Este formato permite uma abordagem simplificada para modelar sistemas moleculares em diferentes escalas, mantendo a consistência física das interações. A energia potencial entre duas partículas i e j é dada pela soma das contribuições do potencial de Lennard-Jones (eq. 6) e do potencial de Coulomb (eq. 9):

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (14)$$

Essa combinação das interações de não ligação foi escolhida porque o objetivo deste trabalho é o estudo e a análise dos modelos rígidos reproduzindo os experimentos em situações sub e supercríticas, em conjunto com as transições de fase do CO_2 . A descrição adequada das interações atrativas e repulsivas é fundamental para capturar corretamente os fenômenos associados às mudanças estruturais e termodinâmicas que ocorrem durante essas transições. O potencial de Lennard-Jones fornece uma representação eficiente para o equilíbrio entre forças de curto alcance (repulsi-

vas) e de longo alcance (atrativas), enquanto o potencial de Coulomb é indispensável para descrever as interações eletrostáticas, que desempenham um papel importante na estabilidade e no comportamento das fases moleculares (Pathria; Beale, 2011).

3.2.3.1 Algoritmo SHAKE para Restrições Rígidas

O algoritmo SHAKE é um método fundamental em dinâmica molecular para impor vínculos rígidos em ligações químicas ($d_{ij} = constante$), permitindo a utilização de passos de tempo maiores ($\Delta t \uparrow$) e evitando oscilações de alta frequência associadas a vibrações moleculares rápidas (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977). Esta abordagem aumenta significativamente a eficiência computacional de simulações, especialmente em sistemas com ligações covalentes rígidas.

O mecanismo central do SHAKE opera através de um ajuste cíclico iterativo para cada par de átomos vinculados (i, j) (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977). Após cada passo de dinâmica livre (sem restrições), as posições dos átomos são corrigidas iterativamente até que a distância interatômica satisfaça a condição de restrição:

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = d_{ij} \quad (15)$$

O deslocamento de correção $\Delta \mathbf{r}_{ij}$ necessário para impor a restrição é determinado pela diferença entre as posições livres (\mathbf{r}^{free}) e as posições restritas (\mathbf{r}^g):

$$\Delta \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}^{free} - \mathbf{r}_{ij}^g \quad \text{ou equivalentemente} \quad \mathbf{r}_{ij}^g = \mathbf{r}_{ij}^{free} + \Delta \mathbf{r}_{ij} \quad (16)$$

Este deslocamento está intrinsecamente relacionado ao multiplicador de Lagrange λ associado ao vínculo holônomo:

$$\Delta \mathbf{r}_{ij} = \lambda d_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (17)$$

onde $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ é o vetor unitário na direção da ligação.

A condição de convergência é derivada da imposição geométrica da restrição:

$$0 = (\mathbf{r}_{ij}^{free} + \Delta \mathbf{r}_{ij})^2 - d_{ij}^2 \quad (18)$$

Substituindo (3) em (4) e resolvendo para λ , obtém-se:

$$\lambda = \frac{d_{ij}^2 - (\mathbf{r}_{ij}^{free})^2}{2d_{ij}(\mathbf{r}_{ij}^{free} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})} \quad (19)$$

Esta solução é válida sob a aproximação de pequenos deslocamentos ($\|\Delta \mathbf{r}_{ij}\| \ll \|\mathbf{r}_{ij}\|$ ou $\lambda \ll 1$), condição geralmente satisfeita quando o passo de integração é suficientemente pequeno. O processo é repetido para todos os pares vinculados em

múltiplas iterações até convergência global dentro de uma tolerância numérica pré-definida (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977).

A implementação eficiente do SHAKE permite:

- Estabilização de ligações com constantes de força elevadas
- Redução de modos vibracionais rápidos no espectro de frequências
- Conservação de energia melhorada em longas simulações
- Aceleração computacional de 2-5× comparado a métodos sem restrições

3.2.4 Resolução das Equações de Movimento e Evolução Temporal do Sistema

Na literatura científica, existem diversos algoritmos para a resolução das equações clássicas de movimento em Dinâmica Molecular. Dentre eles, destacam-se os métodos de Verlet, Leap-Frog e Velocity-Verlet, cada um com características específicas em relação à eficiência, estabilidade e precisão (Frenkel; Smit, 2002). O *Velocity-Verlet* (Verlet, 1967, 1968; Swope; Andersen; Berens; Wilson, 1982) é utilizado em simulações MD e constitui o método adotado neste trabalho, com implementação via o pacote LAMMPS (Plimpton; Thompson; Moore; Kohlmeyer; Berger, 2004). Embora o método Velocity-Verlet seja a escolha prática nesta implementação, sua base teórica remonta ao método original proposto por Verlet, cuja relevância histórica e robustez matemática continuam a fundamentar algoritmos modernos de dinâmica molecular.

3.2.4.1 Método de Verlet

O método de Verlet, desenvolvido por Loup Verlet em 1967 (Verlet, 1967, 1968), é reconhecido como uma das abordagens mais influentes para integrar as equações de movimento em sistemas clássicos de muitos corpos. Sua simplicidade matemática, aliada à alta precisão e estabilidade numérica, o torna uma escolha ideal para simulações moleculares, especialmente aquelas governadas por forças conservativas (Allen; Tildesley, 2017). Baseando-se em expansões de Taylor, o método calcula a posição de uma partícula $\mathbf{r}(t)$ em tempos futuros ($t + \delta t$) e passados ($t - \delta t$), permitindo uma evolução temporal eficiente do sistema. As expansões de Taylor para $\mathbf{r}(t)$ são expressas como:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4), \quad (20)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4), \quad (21)$$

onde $\mathbf{v}(t)$ é a velocidade da partícula no instante t , $\mathbf{a}(t)$ é a aceleração, e $\mathbf{b}(t)$ é a derivada cúbica da posição em relação ao tempo. Ao somar as duas expansões, os

termos cúbicos $\mathbf{b}(t)$ e superiores são cancelados, resultando na relação:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (22)$$

Essa equação mostra que a nova posição $\mathbf{r}(t + \delta t)$ é calculada diretamente a partir das posições no tempo atual $\mathbf{r}(t)$ e no instante anterior $\mathbf{r}(t - \delta t)$, além da aceleração $\mathbf{a}(t)$ no instante t . Como estamos resolvendo as equações de movimento de Newton, a aceleração $\mathbf{a}_i(t)$ de cada partícula i é obtida a partir do gradiente do potencial de interação, dado por:

$$\mathbf{a}_i(t) = -\frac{1}{m_i} \nabla U(r_{ij}), \quad (23)$$

onde m_i é a massa da partícula i e $U(r_{ij})$ representa o potencial de interação entre as partículas i e j . Essa relação assegura que as forças atuantes no sistema sejam adequadamente incluídas no cálculo da dinâmica das partículas (Pathria; Beale, 2011; Mcquarrie, 2000).

Embora o método de Verlet apresente alta precisão para a integração das posições, com erros da ordem de $\mathcal{O}(\delta t^4)$, uma de suas principais limitações é a ausência de cálculo explícito das velocidades durante o processo de integração (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Em vez disso, as velocidades $\mathbf{v}(t)$ são aproximadas retroativamente, usando a diferença entre as posições em tempos futuros e passados:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2). \quad (24)$$

Essa aproximação introduz incertezas nas velocidades, com erros da ordem de $\mathcal{O}(\delta t^2)$. Tal imprecisão pode ser particularmente problemática em cálculos de propriedades termodinâmicas, como a energia cinética e a temperatura, que dependem diretamente das velocidades das partículas (Frenkel; Smit, 2002). Apesar dessa limitação, o método de Verlet continua sendo amplamente empregado em simulações onde o foco principal está na evolução espacial das partículas (Allen; Tildesley, 2017).

Outro aspecto essencial do método de Verlet é sua combinação com potenciais clássicos, como Lennard-Jones e Coulomb, que descrevem interações de curto e longo alcance em sistemas moleculares. Em particular, sua implementação em pacotes de simulação como o LAMMPS garante eficiência computacional ao integrar forças derivadas desses potenciais (Thompson; Aktulga; Berger; Bolintineanu; Brown; Crozier; Veld; Kohlmeyer; Moore; Nguyen; Shan; Stevens; Tranchida; Trott; Plimpton, 2022). Embora a integração do método de Verlet com potenciais clássicos em ferramentas como o LAMMPS otimize eficiência computacional, outras abordagens como o Leap-Frog emergem como alternativas estratégicas, equilibrando simplicidade algorítmica e estabilidade em sistemas conservativos de alta demanda numérica.

3.2.4.2 Método Leap-Frog

O método *Leap-Frog*, proposto por Hockney (Hockney, 1970), é amplamente utilizado em simulações de Dinâmica Molecular devido à sua simplicidade, eficiência computacional e estabilidade numérica (Rapaport, 2004). Sua formulação é especialmente útil para sistemas conservativos, onde a precisão na integração das trajetórias é essencial (Allen; Tildesley, 2017). Ele é particularmente eficiente para resolver equações diferenciais de segunda ordem, como a equação do movimento clássico:

$$\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{a}(\mathbf{r}), \quad (25)$$

onde $\mathbf{a}(\mathbf{r})$ representa a aceleração, que pode depender da posição \mathbf{r} . Para resolver essa equação, ela é reescrita como um conjunto de equações diferenciais acopladas de primeira ordem:

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt}, \quad \mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}. \quad (26)$$

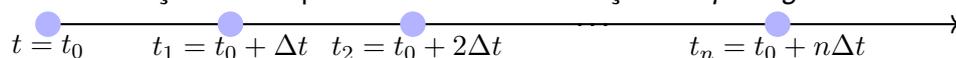
O método *Leap-Frog* utiliza um esquema iterativo para calcular posições e velocidades (Hockney, 1970). Primeiro, as velocidades \mathbf{v} são atualizadas em tempos intermediários $t + \frac{1}{2}\Delta t$, enquanto as posições \mathbf{r} são calculadas nos tempos inteiros t . As equações que governam esse processo são:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v} \left(t + \frac{1}{2}\Delta t \right), \quad (27)$$

$$\mathbf{v} \left(t + \frac{1}{2}\Delta t \right) = \mathbf{v} \left(t - \frac{1}{2}\Delta t \right) + \Delta t \mathbf{a}(t), \quad (28)$$

onde $\mathbf{a}(t)$ é a aceleração no instante t , obtida a partir do gradiente do potencial de interação. Essas equações deixam claro que, no método *Leap-Frog*, as velocidades “saltam” (*leap*) sobre as posições, e vice-versa, garantindo a alternância temporal. A Figura 13 ilustra esse esquema temporal, destacando como as posições são calculadas nos tempos inteiros t_0, t_1, t_2, \dots , enquanto as velocidades são determinadas nos tempos intermediários $t_{1/2}, t_{3/2}, \dots$. Esse intercalamento garante que as variáveis sejam atualizadas de forma alternada ao longo do tempo, característica essencial do método.

Figura 13 – Discretização do tempo do método de resolução *Leap-Frog*.



Esquema da discretização do tempo no método *Leap-Frog*. As posições são calculadas nos tempos inteiros, enquanto as velocidades são determinadas nos tempos intermediários. Elaborado pelo Autor.

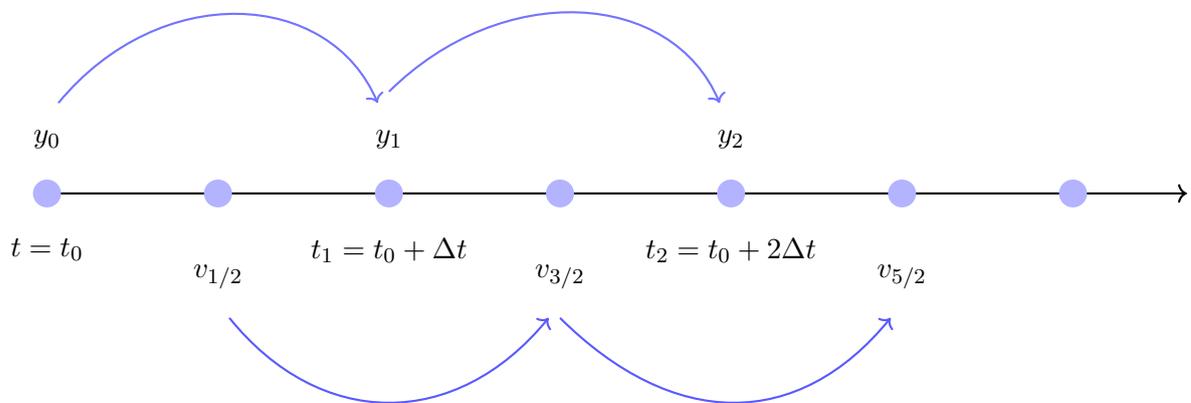
Eliminando a dependência explícita da velocidade nas equações acima, é possível obter novamente o algoritmo de Verlet, que também calcula as posições nos tempos

inteiros. De fato, o método *Leap-Frog* pode ser visto como uma reformulação do Verlet, enfatizando a alternância temporal entre velocidades e posições (Frenkel; Smit, 2002). No entanto, uma característica importante do *Leap-Frog* é que ele fornece informações explícitas sobre as velocidades, ainda que essas não estejam disponíveis no mesmo instante das posições. Para estimar as velocidades em tempos inteiros, utiliza-se a seguinte relação:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v} \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \mathbf{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right]. \quad (29)$$

Essa interpolação permite acessar as velocidades no tempo t , o que é particularmente útil para o cálculo de grandezas como energia cinética e propriedades termodinâmicas. Entretanto, esse procedimento pode introduzir pequenas imprecisões, especialmente para sistemas não lineares (Rapaport, 2004). Por consequência, a interpolação adiciona uma leve complexidade ao método. A Figura 14 apresenta um esquema mais detalhado do método *Leap-Frog*, ilustrando a intercalagem entre posições e velocidades. As setas superiores representam a evolução das posições ao longo do tempo, enquanto as setas inferiores indicam a atualização das velocidades nos tempos intermediários.

Figura 14 – Representação do intercalamento das atualizações de posições e velocidades.



Intercalamento das atualizações de posições e velocidades no método *Leap-Frog*. Elaborado pelo autor.

O método *Leap-Frog*, portanto, oferece vantagens significativas em relação a outros esquemas numéricos, como sua simplicidade de implementação e eficiência computacional. Contudo, a precisão e a estabilidade do método dependem fortemente da escolha do passo de tempo Δt , que deve ser pequeno o suficiente para garantir a estabilidade numérica e a conservação das grandezas físicas. Um passo de tempo muito grande pode levar a erros de integração, enquanto um passo muito pequeno pode aumentar desnecessariamente o custo computacional. Portanto, a escolha de Δt deve ser cuidadosamente ajustada para capturar corretamente a dinâmica do sistema sem comprometer a precisão das simulações (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002).

3.2.4.3 Método Velocity-Verlet

O método *Velocity-Verlet*, introduzido por Swope et al. (Swope; Andersen; Berens; Wilson, 1982), é uma evolução direta do método de Verlet, projetado para superar suas principais limitações. Enquanto o método de Verlet tradicional calcula as posições diretamente a partir das posições anteriores e das acelerações atuais, sem fornecer acesso explícito às velocidades, o *Velocity-Verlet* atualiza simultaneamente posições, velocidades e acelerações, garantindo maior precisão e consistência na dinâmica molecular (Allen; Tildesley, 2017; Tuckerman, 2010). Essa abordagem elimina as dificuldades encontradas no método *Leap-Frog*, onde as velocidades são calculadas em tempos intermediários, complicando a interpretação de grandezas termodinâmicas como temperatura e energia cinética.

A derivação do *Velocity-Verlet* parte das relações presentes no algoritmo de Verlet tradicional, mas incorpora explicitamente o cálculo das velocidades. A evolução temporal das posições é descrita por:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2, \quad (30)$$

onde $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{v}(t)$ e $\mathbf{a}(t)$ representam, respectivamente, a posição, a velocidade e a aceleração no instante t . Essa equação leva em conta a contribuição das velocidades e acelerações atuais para a atualização das posições. A atualização das posições neste método é realizada por:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2, \quad (31)$$

onde $\mathbf{a}(t)$ é calculada a partir das forças no instante t . Em seguida, a aceleração $\mathbf{a}(t + \delta t)$ é atualizada com base nas novas posições:

$$\mathbf{a}_i(t + \delta t) = -\frac{1}{m_i}\nabla U(r_{ij}). \quad (32)$$

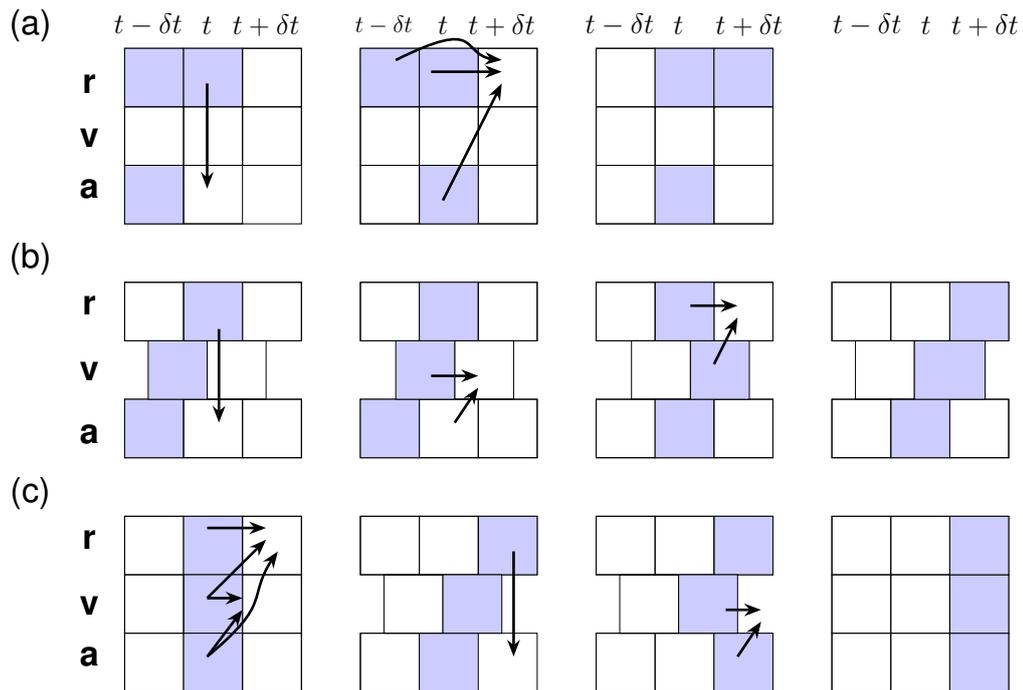
Por fim, a velocidade no instante $t + \delta t$ é obtida diretamente por:

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\delta t}{2} [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)]. \quad (33)$$

Estas relações garantem que as velocidades e posições sejam calculadas no mesmo instante de tempo, eliminando as limitações associadas ao método *Leap-Frog*. Além disso, o *Velocity-Verlet* é derivado diretamente do algoritmo de Verlet tradicional, combinando a precisão deste com a praticidade do *Leap-Frog*.

Como ilustrado na Figura 15, o *Velocity-Verlet* integra a precisão do método original de Verlet (Figura 15a) com a flexibilidade do *Leap-Frog* (Figura 15b), resultando em

Figura 15 – Representação das diferentes formas do algoritmo de Verlet.



Representação das diferentes formas do algoritmo de Verlet. (a) Método original de Verlet. (b) Forma *Leap-Frog*. (c) Forma *Velocity-Verlet*. Figura elaborada pelo autor, adaptada da página 80 de (Allen; Tildesley, 1989).

um método eficiente para o cálculo simultâneo de posições e velocidades (Figura 15c). Essa combinação é particularmente útil em simulações de dinâmica molecular, onde a conservação de energia e a consistência temporal são críticas.

Uma derivação alternativa para a velocidade no método *Velocity-Verlet* pode ser obtida a partir das equações do método de Verlet tradicional, onde:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2). \quad (34)$$

Embora o método de Verlet tradicional forneça boa precisão para o cálculo das posições, sua formulação apresenta limitações na determinação de propriedades termodinâmicas dependentes das velocidades, como energia cinética e temperatura. O *Velocity-Verlet* supera essas limitações ao atualizar simultaneamente velocidades e posições, garantindo maior consistência e precisão na dinâmica molecular. Uma característica essencial desse método é sua capacidade de conservar a energia total do sistema ao longo de simulações prolongadas, o que é crucial em sistemas conservativos (Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010).

A escolha do passo de tempo Δt é um ponto importante deste método. Passos de tempo excessivamente grandes podem introduzir oscilações artificiais e não físicas, comprometendo a estabilidade do sistema e a conservação de energia. Por outro lado, passos de tempo muito pequenos aumentam o custo computacional de forma

desnecessária, especialmente em simulações de larga escala (Tuckerman, 2010). Em sistemas onde as forças derivadas do potencial $U(r_{ij})$ variam suavemente, o método permite integrar as equações de movimento com alta precisão, garantindo a conservação da energia e a integridade das trajetórias ao longo da simulação (Swope; Andersen; Berens; Wilson, 1982).

Devido à sua eficiência e simplicidade, o *Velocity-Verlet* é utilizado em pacotes de simulação molecular, como o LAMMPS (Plimpton; Thompson; Moore; Kohlmeyer; Berger, 2004). Sua implementação permite integrar sistemas de grande escala, mantendo um equilíbrio entre precisão numérica e eficiência computacional. Por exemplo, o método é empregado em simulações de líquidos, onde a conservação de energia é fundamental para a análise de estados de equilíbrio e transições de fase (Plimpton; Thompson; Moore; Kohlmeyer; Berger, 2004; Frenkel; Smit, 2002). Combinando a robustez do método de Verlet com a praticidade do *Leap-Frog*, garantindo estabilidade numérica e resultados consistentes. Sua popularidade em aplicações práticas reflete sua eficácia em descrever a dinâmica molecular de sistemas complexos, como líquidos, biomoléculas e sólidos cristalinos (Tuckerman, 2010; Pathria; Beale, 2011).

3.3 Dinâmica Molecular no Ensemble Isotérmico-isobárico

A Dinâmica Molecular, como discutido anteriormente, é uma técnica computacional utilizada para estudar sistemas moleculares com base em suas interações microscópicas, permitindo a simulação de processos físicos e químicos em escalas de tempo e espaço que são difíceis de acessar diretamente por métodos experimentais (Pathria; Beale, 2011; Tuckerman, 2010). A escolha do ensemble termodinâmico adequado é fundamental para reproduzir condições experimentais específicas, uma vez que diferentes ensembles permitem o controle de variáveis termodinâmicas distintas. Enquanto os ensembles microcanônico (NVE) e canônico (NVT) são comumente empregados para sistemas com energia ou temperatura constantes, respectivamente, o ensemble isotérmico-isobárico (NPT) destaca-se por permitir o estudo de fenômenos que envolvem flutuações volumétricas e pressão controlada (Andersen, 1980; Parrinello; Rahman, 1980; Frenkel; Smit, 2002).

No ensemble NPT , a temperatura (T) e a pressão (P) são mantidas constantes, enquanto, o volume (V) do sistema é permitido variar. Essa característica torna o NPT particularmente relevante para investigar transições de fase, como as de líquido-sólido e líquido-gás, além de propriedades mecânicas de materiais, como compressibilidade e elasticidade. Além disso, o ensemble NPT é essencial para estudos de sistemas biológicos, como proteínas e lipídios, em condições fisiológicas, onde a pressão e a temperatura desempenham papéis críticos na estabilidade estrutural e funcional (Tuckerman, 2010). Para garantir o controle preciso dessas variáveis, métodos avançados,

como o termostato e barostato de Nosé-Hoover, são empregados, assegurando que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico desejado.

3.3.1 Formalismo Estatístico do Ensemble NPT

A construção do ensemble NPT baseia-se na transformação de Legendre, substituindo a dependência no volume (V) pela pressão (P) como variável independente (Tuckerman, 2010). Essa abordagem é especialmente relevante para sistemas acoplados termicamente e mecanicamente a reservatórios, como em estudos de materiais sob pressão hidrostática ou processos biológicos com controle osmótico (Callen, 1998). Nesse formalismo, a energia livre de Gibbs (G) assume papel central, relacionando-se à energia livre de Helmholtz (F) através de:

$$G(N, P, T) = F(N, V, T) + PV, \quad (35)$$

onde o termo PV representa explicitamente a contribuição energética do trabalho contra a pressão externa.

A função de partição generalizada Ξ para o ensemble NPT integra sobre todos os volumes acessíveis ao sistema, incorporando a influência do reservatório de pressão:

$$\Xi(N, P, T) = \int_0^\infty dV e^{-\beta PV} Q(N, V, T), \quad (36)$$

sendo $Q(N, V, T)$ a função de partição canônica:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}. \quad (37)$$

Nesta expressão, $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ corresponde ao comprimento térmico de de Broglie - que estabelece a escala de efeitos quânticos residuais - enquanto $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ descreve as interações clássicas entre as N partículas. A conexão com a termodinâmica macroscópica é estabelecida por:

$$G = -k_B T \ln \Xi, \quad (38)$$

vinculando diretamente o formalismo microscópico às propriedades mensuráveis. As relações de resposta do sistema derivam-se naturalmente de G . O volume médio, por exemplo, obtém-se através de:

$$\langle V \rangle = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{N, T}, \quad (39)$$

enquanto a entropia e compressibilidade isotérmica seguem de:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,P}, \quad \kappa_T = - \frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial P} \right)_{N,T}. \quad (40)$$

A singularidade da compressibilidade isotérmica, κ_T , nas proximidades de pontos críticos — como em transições líquido-vapor — fornece um teste rigoroso para simulações moleculares, ao permitir a comparação entre flutuações microscópicas e previsões da teoria estatística (Frenkel; Smit, 2002). Essa correspondência reforça a validade do formalismo termodinâmico no ensemble NPT para a descrição de sistemas complexos sob condições próximas às observadas experimentalmente (Pathria; Beale, 2011).

3.3.2 Relações Termodinâmicas no Ensemble NPT

As relações fundamentais no ensemble NPT emergem das propriedades diferenciais de G . Temos que a entalpia, definida como:

$$H = E + PV, \quad (41)$$

apresenta variação dada por:

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \quad (42)$$

onde cada termo reflete distintas modalidades energéticas: TdS (trocas térmicas), VdP (trabalho de pressão) e μdN (variações composicionais). Essa decomposição é particularmente útil em processos industriais como síntese química em reatores pressurizados. Para G , a expressão diferencial:

$$dG = \mu dN + \langle V \rangle dP - SdT, \quad (43)$$

destaca sua dependência nas variáveis de controle P e T , sendo crucial para prever equilíbrios em sistemas sob pressão constante. A minimização de G direciona espontaneamente processos como adsorção em superfícies ou formação de fases em ligas metálicas. A compressibilidade isotérmica (κ_T), definida anteriormente por 40, quantifica a rigidez do material - em cerâmicas, valores baixos indicam estruturas rígidas, enquanto em géis, altos valores revelam deformabilidade (Tuckerman, 2010). Paralelamente, o potencial químico:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T}, \quad (44)$$

governa fenômenos de transporte, como difusão em membranas biológicas ou segregação de componentes em misturas (Mcquarrie, 2000). Essas relações fornecem uma

ponte quantitativa entre descrições microscópicas e propriedades macroscópicas, permitindo calibração precisa de parâmetros em simulações moleculares.

3.3.3 Equações de Movimento e Controle no Ensemble NPT

A implementação do ensemble isobárico-isotérmico na MD exige o acoplamento simultâneo do sistema a reservatórios térmico e mecânico, tornando-se assim, um desafio que demanda algoritmos sofisticados para garantir precisão numérica e estabilidade ao longo da simulação (Martyna; Tobias; Klein, 1994). O controle das variáveis termodinâmicas é realizado através da integração de dois componentes principais: termostatos, responsáveis pela regulação da temperatura (T), e barostatos, que ajustam o volume (V) para manter a pressão (P) fixa (Nosé, 1984; Hoover, 1985). Enquanto os primeiros atuam modificando as velocidades das partículas para equilibrar energia cinética e térmica, os últimos redistribuem coordenadas espaciais, adaptando a caixa de simulação a variações de pressão externa.

Entre os métodos mais utilizados para controle térmico destaca-se o termostato de Nosé-Hoover, que introduz um grau de liberdade adicional ao sistema, modelando o acoplamento a um reservatório térmico efetivo (Nosé, 1984; Hoover, 1985). Diferentemente de abordagens estocásticas, como o termostato de Andersen que reescala velocidades de forma aleatória, o Nosé-Hoover preserva a continuidade temporal das trajetórias moleculares, minimizando artefatos dinâmicos em processos de relaxamento estrutural (Andersen, 1980). A eficácia desse método depende criticamente da escolha do parâmetro Q , que determina a inércia do reservatório térmico: valores muito baixos levam a oscilações não físicas, enquanto altos valores retardam a resposta a flutuações térmicas (Tuckerman, 2010). A sincronização entre termostato e barostato é essencial para manter a estabilidade do ensemble NPT . Algoritmos modernos, como o proposto por Martyna et al. (Martyna; Tobias; Klein, 1994), integram essas componentes de forma acoplada, garantindo que as equações de movimento preservem a consistência termodinâmica mesmo em sistemas com gradientes de pressão pronunciados ou taxas de deformação volumétrica elevadas.

3.3.3.1 Termostato de Nosé-Hoover

O termostato de Nosé-Hoover revolucionou o controle térmico em simulações de Dinâmica Molecular ao permitir amostragem determinística do ensemble canônico (NVT), superando limitações de métodos estocásticos como o termostato de Andersen (Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010). Enquanto abordagens anteriores reescalavam velocidades de forma aleatória perturbando trajetórias moleculares e limitando estudos de dinâmica temporal, este método introduz um acoplamento contínuo a um reservatório térmico virtual através de variáveis dinâmicas auxiliares (Nosé, 1984; Hoover, 1985). Essa inovação preserva a continuidade das equações de movimento,

tornando-o preferencial para simulações que requerem fidelidade cinética, como estudos de relaxação conformacional em proteínas.

Antes do desenvolvimento do método de Nosé, técnicas como o termostato estocástico de Andersen (Andersen, 1980) impunham controle térmico por meio de colisões aleatórias com partículas fictícias. Embora eficaz para manter a temperatura média em simulações do ensemble NVT , o termostato de Berendsen introduz artefatos dinâmicos irreais, suprimindo flutuações naturais e distorcendo propriedades dependentes do tempo, como coeficientes de difusão e correlações temporais (Berendsen; Postma; Gunsteren; Dinola; Haak, 1984). A formulação de Nosé superou essas limitações ao propor um esquema determinístico capaz de reproduzir corretamente a estatística do ensemble canônico sem comprometer a dinâmica molecular subjacente.

3.3.3.2 Formulação Hamiltoniana de Nosé

O termostato de Nosé é um artifício teórico que permite simular sistemas no ensemble canônico (temperatura constante) através da extensão do espaço de fases. Para isso, introduz-se uma variável auxiliar adimensional s , interpretada como um fator de escala dinâmico, e seu momento conjugado p_s . O Hamiltoniano do sistema combinado (sistema físico + termostato) é dado por:

$$H_{\text{Nosé}} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2}}_{\text{Energia cinética reescalada por } s} + \underbrace{U(\mathbf{r}^N)}_{\text{Energia potencial}} + \underbrace{\frac{p_s^2}{2Q}}_{\text{Energia associada ao termostato}} + \underbrace{(3N + 1)k_B T \ln s}_{\text{Acoplamento térmico (trabalho virtual)}}. \quad (45)$$

Aqui, Q controla a inércia do termostato: valores maiores implicam ajustes mais lentos de s . O termo logarítmico $(3N + 1)k_B T \ln s$ assegura que, após projetar o espaço de fases estendido no espaço físico ($s = 1$), recupera-se a distribuição canônica do ensemble NVT .

As equações são obtidas aplicando-se as relações fundamentais da mecânica hamiltoniana:

Para as equações para as partículas (r_i, p_i) , temos o seguinte *as velocidades reescaladas*: Derivando H em relação a p_i :

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2}. \quad (46)$$

O fator s^2 reduz efetivamente as velocidades quando $s > 1$.

Forças físicas: Derivando H em relação a r_i :

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\nabla_i U(\mathbf{r}^N). \quad (47)$$

As forças dependem apenas do potencial $U(\mathbf{r}^N)$, como na dinâmica newtoniana padrão.

Para as equações para o termostato (s, p_s) , temos o seguinte *a evolução de s* : Derivando H em relação a p_s :

$$\dot{s} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}. \quad (48)$$

A variável s muda a uma taxa proporcional a p_s , análoga a um “momento angular” do termostato.

A evolução de p_s : Derivando H em relação a s :

$$\begin{aligned} \dot{p}_s &= -\frac{\partial H}{\partial s} \\ &= -\frac{\partial}{\partial s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} \right) - \frac{\partial}{\partial s} ((3N + 1)k_B T \ln s) \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i s^3} - \frac{(3N + 1)k_B T}{s}. \end{aligned} \quad (49)$$

O primeiro termo representa a pressão cinética do sistema, e o segundo atua como força térmica de restauração.

Quando o sistema está mais quente que a temperatura alvo T , a energia cinética média é alta. O termo $\sum p_i^2/(m_i s^3)$ domina em (49), causando $\dot{p}_s > 0$ e aumentando s via $\dot{s} = p_s/Q$. Como s cresce, as velocidades efetivas $p_i/(m_i s^2)$ diminuem, resfriando o sistema.

No estado estacionário ($\langle \dot{p}_s \rangle = 0$), obtém-se:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i s^2} \right\rangle = (3N + 1)k_B T. \quad (50)$$

O fator $3N + 1$ inclui os $3N$ graus de liberdade translacionais das partículas e um grau adicional do termostato, preservando o teorema de equipartição.

A variável p_s atua como erro térmico integrado, desvios de T geram acúmulos em p_s , que retroalimentam o sistema via ajustes de s . A reformulação de Hoover (1985) elimina s redefinindo o tempo como $t' = t/s$, simplificando a implementação numérica. Contudo, a versão original de Nosé mantém relevância teórica por sua elegância hamiltoniana.

3.3.3.3 Reformulação de Hoover

A implementação prática do termostato de Nosé enfrentava dificuldades numéricas, como oscilações instáveis na variável de escala s e sensibilidade excessiva ao parâmetro de inércia Q (Hoover, 1985). Para contornar esses problemas, Hoover

propôs uma transformação de variáveis que substitui s por um coeficiente de fricção dinâmico ξ , simplificando drasticamente as equações de movimento:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (51)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \xi \mathbf{p}_i, \quad (52)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - (3N + 1)k_B T \right). \quad (53)$$

A equação (51) preserva a relação clássica entre posição e momento, mantendo a estrutura da dinâmica newtoniana. Já a equação (52) introduz um termo de amortecimento proporcional a $\xi \mathbf{p}_i$, no qual ξ atua como um “freio” dinâmico global. Quando $\xi > 0$, os momentos são progressivamente reduzidos, dissipando o excesso de energia cinética; quando $\xi < 0$, há uma aceleração do sistema. A equação (53) estabelece um mecanismo de retroalimentação (feedback), ajustando dinamicamente o valor de ξ com base na diferença entre a energia cinética instantânea, $\sum p_i^2/m_i$, e o valor térmico alvo, $(3N + 1)k_B T$. Assim, se a energia cinética for superior ao valor desejado, ξ aumenta, intensificando o amortecimento até que o equilíbrio térmico seja restabelecido.

O parâmetro Q , conhecido como “massa térmica”, controla a inércia do termostato e determina o tempo característico de relaxação térmica, aproximadamente dado por $\tau_{\text{term}} \approx 2\pi\sqrt{Q/(3N + 1)k_B T}$. Para sistemas biomoleculares, valores típicos de τ_{term} situam-se entre 100 e 500 fs, o que corresponde a Q na faixa de 10^{-1} a 10^1 ps² (Tuckerman, 2010). Valores muito pequenos de Q ($Q \ll 1$ ps²) resultam em oscilações artificiais de ξ , simulando flutuações térmicas não físicas, enquanto valores excessivamente altos ($Q \gg 1$ ps²) levam a uma resposta térmica lenta, prejudicando o controle eficiente da temperatura.

No equilíbrio, a média temporal da energia cinética obedece:

$$\langle \mathcal{K} \rangle = \frac{3N + 1}{2} k_B T, \quad (54)$$

onde o fator $3N + 1$ inclui os graus de liberdade do termostato. Essa relação garante consistência com o teorema de equipartição, assegurando amostragem correta do ensemble canônico.

Embora eficaz para líquidos e sólidos homogêneos, o termostato de Nosé–Hoover pode apresentar limitações em sistemas mais complexos, como aqueles que exibem:

- **Gradientes térmicos locais:** diferentes regiões do sistema podem exigir controle térmico independente, inviabilizado por um único parâmetro global ξ ;
- **Acoplamento fraco entre modos:** graus de liberdade lentos, como rotações

moleculares ou movimentos coletivos, podem não trocar energia eficientemente com o termostato, comprometendo a ergodicidade.

Nesses casos, técnicas como as *correntes de Nosé–Hoover* (*Nosé–Hoover chains*) (Martyna; Klein; Tuckerman, 1992) introduzem múltiplos termostatos acoplados em série, permitindo um controle térmico mais eficiente, promovendo a distribuição uniforme de energia e assegurando a amostragem adequada do espaço de fases.

Ainda assim, a simplicidade computacional — com a adição de apenas uma equação diferencial — e a precisão na manutenção das propriedades termodinâmicas tornam o método de Nosé–Hoover amplamente utilizado em pacotes de simulação como LAMMPS e GROMACS (Plimpton; Thompson; Moore; Kohlmeyer; Berger, 2004; GROMACS Development Team, 2024), especialmente em estudos de equilíbrio na escala nanoscópica.

3.3.3.4 Barostato de Nosé–Hoover

Desenvolvido como extensão do termostato homônimo, o barostato de Nosé–Hoover possibilita simulações no ensemble NPT através de um esquema determinístico que acopla o sistema a reservatórios térmico e mecânico simultaneamente (Martyna; Tobias; Klein, 1994). Diferentemente de métodos estocásticos como o barostato de Andersen, que ajusta o volume através de saltos discretos, esta abordagem mantém a continuidade das trajetórias moleculares, preservando propriedades dinâmicas essenciais para estudos de relaxação estrutural e transporte (Andersen, 1980; Tuckerman, 2010).

A regulação da pressão é realizada através de duas variáveis dinâmicas acopladas: o volume instantâneo V e um parâmetro de controle η que governa sua taxa de variação relativa. A dinâmica do volume é descrita por:

$$\dot{V} = \eta V, \quad (55)$$

onde η atua como taxa de deformação volumétrica. A evolução temporal de η é determinada pelo desequilíbrio entre pressão interna (P_{int}) e externa (P_{ext}):

$$\dot{\eta} = \frac{1}{M} (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}), \quad (56)$$

sendo M um parâmetro de inércia que determina a velocidade de resposta do barostato. A pressão interna é calculada como:

$$P_{\text{int}} = \frac{1}{dV} \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{m_i} + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right) - V \frac{\partial U}{\partial V} \right], \quad (57)$$

onde o termo $V \partial U / \partial V$ captura contribuições do potencial à pressão, particularmente

relevante em sistemas com interações dependentes do volume, como potenciais de esfera rígida ou modelos de campo médio. A variação contínua do volume exige modificações nas equações dinâmicas das partículas. As posições são atualizadas considerando tanto o movimento intrínseco quanto a deformação da caixa de simulação:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \eta \mathbf{r}_i, \quad (58)$$

enquanto os momentos incorporam um termo de amortecimento proporcional a η :

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \eta \mathbf{p}_i. \quad (59)$$

Esses acoplamentos garantem que a energia cinética e potencial respondam adequadamente às flutuações volumétricas, mantendo a consistência termodinâmica. A energia total conservada no ensemble NPT combina contribuições mecânicas e termostáticas:

$$H_{NPT} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}}_{\mathcal{H}(\mathbf{r},\mathbf{p})} + U(\mathbf{r}) + \underbrace{\frac{M\eta^2}{2}}_{\text{Energia do barostato}} + P_{\text{ext}}V, \quad (60)$$

onde $P_{\text{ext}}V$ representa o trabalho contra a pressão externa. A conservação numérica de H_{NPT} serve como indicador da estabilidade do algoritmo de integração.

3.3.3.5 Integração com o Termostato

Em simulações NPT completas, o barostato é combinado com o termostato de Nosé-Hoover através de equações acopladas:

$$\dot{s} = \frac{\xi}{Q}s, \quad (61)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left(\frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2/m_i}{gk_B T} - 1 \right), \quad (62)$$

onde s e ξ são as variáveis termostáticas. A sincronização entre os ajustes de temperatura e pressão é crítica para evitar artefatos como deriva energética ou flutuações no volume.

Este método é particularmente útil em estudos onde condições ambientais realistas são essenciais, especialmente quando é necessário amostrar corretamente o ensemble NPT . Por exemplo, pode ser aplicado na análise de transições conformacionais em proteínas sob pressão osmótica ou na caracterização de materiais porosos sob compressão hidrostática (Martyna; Klein; Tuckerman, 1992). Embora métodos como o barostato de Berendsen também possam ser utilizados nessas situações, o formalismo de Nosé–Hoover garante uma descrição estatística mais rigorosa, especi-

almente quando flutuações de volume e transações de fase são relevantes. Em sistemas cristalinos, o formalismo permite ainda investigar transformações induzidas por tensão mecânica, como demonstrado por Parrinello e Rahman (Parrinello; Rahman, 1980).

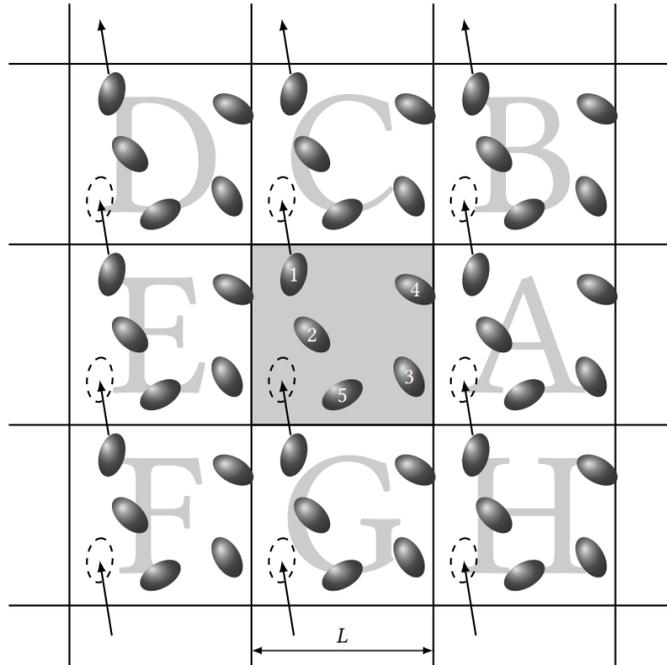
A escolha dos parâmetros M e Q requer cuidado: valores muito baixos de M ($< 10^2$ u.m.a. \AA^2) podem causar oscilações não físicas no volume, enquanto valores elevados ($> 10^4$ u.m.a. \AA^2) levam a tempos de relaxação incompatíveis com escalas de simulação típicas. Uma estratégia comum consiste em calibrar M com base no módulo de compressibilidade do material (Frenkel; Smit, 2002). Apesar de sua complexidade, a combinação Nosé-Hoover para NPT mantém-se como referência em simulações moleculares, equilibrando precisão termodinâmica e eficiência computacional.

3.4 Condições Periódicas de Contorno

O problema dos efeitos de superfície, que frequentemente distorcem os resultados de simulações de sistemas finitos, pode ser superado pela implementação de condições de contorno periódicas (CPCs) (Born; Karman, 1912; Allen; Tildesley, 2017; Tuckerman, 2010). Nesse método, a caixa de simulação, geralmente cúbica, é replicada em todas as direções para formar uma rede espacial infinita, em que cada réplica age como uma extensão periódica do sistema original. Durante a evolução temporal da simulação, quando uma molécula sai pelo limite de uma das faces da caixa central, uma de suas imagens periódicas entra pela face oposta. Essa replicação garante a continuidade das interações entre partículas sem a presença de fronteiras artificiais ou superfícies, eliminando assim os efeitos de borda (Allen; Tildesley, 2017; Tuckerman, 2010).

Esse arranjo periódico permite tratar a caixa central como um domínio fundamental, onde as coordenadas de N moléculas são computadas sem a necessidade de armazenar as posições de todas as imagens. Em outras palavras, apenas as partículas dentro da caixa central precisam ser consideradas explicitamente, enquanto o efeito das imagens periódicas é levado em conta implicitamente. Isso resulta em uma simplificação computacional significativa. A periodicidade pode ser intuitivamente visualizada como uma superfície tridimensional enrolada em um toroide, onde não há limites definidos, e o movimento é contínuo em todas as direções (Tuckerman, 2010). Uma versão bidimensional deste sistema pode ser observada na Figura 16, que ilustra como as imagens das partículas se comportam nas réplicas adjacentes. As caixas periódicas duplicadas são nomeadas arbitrariamente como A, B, C, etc. Supondo que uma partícula 1 se mova através de uma fronteira da caixa central, suas imagens periódicas 1_A , 1_B e assim por diante se movem de maneira correspondente em suas respectivas caixas. Essa configuração mantém a densidade numérica uniforme

Figura 16 – Esquemático de sistema periódico.



Exemplo de uma representação de um sistema periódico bidimensional. Adaptado de (Allen; Tildesley, 2017).

ao longo de todo o espaço, o que é crucial para a modelagem de sistemas de interesse mecânico-estatístico. Quando uma partícula atravessa a fronteira da caixa de simulação, ela é realocada para o lado oposto por meio das condições de contorno periódicas, assegurando a continuidade do sistema e a conservação da densidade e das interações. Dessa forma, as CPCs estabelecem uma rede coesa que simula um sistema infinito, eliminando descontinuidades artificiais e evitando artefatos associados à presença de superfícies (Allen; Tildesley, 2017; Tuckerman, 2010).

A utilização de CPCs apresenta vantagens adicionais em termos de estabilidade das propriedades físicas simuladas. A periodicidade inibe flutuações de densidade de comprimento de onda longo, pois qualquer onda com comprimento maior que o lado da caixa L é automaticamente suprimida. Esse comportamento tem implicações importantes na modelagem de transições de fase, especialmente em sistemas pequenos. Por exemplo, transições de primeira ordem frequentemente exibem características de transições de ordem superior devido à limitação das flutuações (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010). Exemplos específicos incluem a transição nemático-isotrópica em cristais líquidos (Luckhurst; Simpson, 1982) e a transição sólido-plástico-cristal observada no nitrogênio adsorvido em superfícies de grafite (Mouritsen; Berlinsky, 1982). Além disso, as CPCs restringem os modos vibracionais permitidos em sólidos modelo, resultando na discretização dos vetores de onda dentro da primeira zona de Brillouin, expressos como $k = (n_x, n_y, n_z)2\pi/L$, onde n_x , n_y e n_z são inteiros (Klein; Weis, 1977).

Contudo, embora as CPCs sejam amplamente vantajosas, elas podem impactar fenômenos que envolvem interações de longo alcance ou processos de transição rápida, como a formação de sólidos ou vidros durante resfriamentos abruptos (Honeycutt; Andersen, 1984). Esse impacto pode ser minimizado por meio de análises cuidadosas das propriedades simuladas em diferentes tamanhos de caixa, uma prática essencial para garantir a robustez e a confiabilidade dos resultados. A experiência em simulações sugere que, para a maioria dos sistemas onde as interações são de curto alcance e longe de transições críticas, os efeitos das CPCs nas propriedades termodinâmicas de equilíbrio são geralmente pequenos (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010). Porém, verificar a validade dessa afirmação para cada modelo é fundamental. A simplicidade geométrica da caixa cúbica faz dela a escolha predominante em estudos computacionais. Contudo, em situações onde os potenciais não possuem periodicidade compatível com a da caixa, ou onde as propriedades desejadas dependem de condições anisotrópicas, pode ser necessário abandonar as CPCs em uma ou mais direções (Tuckerman, 2010).

3.4.1 Alcance infinito da interação coulombiana

O caráter de longo alcance da interação de Coulomb representa um dos maiores desafios em simulações de sistemas carregados. Em teoria, cada partícula interage com todas as demais, independentemente da distância, o que torna o esforço computacional proporcional a N^2 , sendo N o número de partículas presentes na caixa central de simulação. Esse crescimento quadrático é particularmente problemático em sistemas de grande escala, tornando inviável o cálculo direto de todas as interações.

Para contornar tais problemas e os efeitos de borda e simular sistemas efetivamente infinitos, empregam-se condições de contorno periódicas (CPCs), que replicam o sistema em todas as direções e asseguram a continuidade espacial (Allen; Tildesley, 2017; Tuckerman, 2010). No entanto, embora as CPCs resolvam a questão das bordas, elas não eliminam o custo elevado das interações eletrostáticas, pois cada partícula interage não apenas com as outras na célula principal, mas também com suas infinitas imagens periódicas. Assim, são necessários métodos numéricos mais sofisticados para lidar com as interações de Coulomb, como a soma de Ewald e suas variantes, que tratam eficientemente essas contribuições de longo alcance.

Entre as abordagens desenvolvidas, destaca-se a conhecida soma de Ewald (Ewald, 1921; Heyes, 1981; Leeuw; Perram; Smith, 1980a,b; Holm, 2004). Esse método é amplamente reconhecido por sua capacidade de dividir o problema em duas contribuições separadas: uma soma no espaço real, que trata as interações de curto alcance, e uma soma no espaço recíproco, que trata as interações de longo alcance. A separação é feita de forma que cada soma tenha uma convergência exponencial, garantindo a precisão do método. Apesar de sua eficácia, a soma de Ewald apresenta

limitações importantes. Primeiramente, o método requer um esforço computacional significativo no espaço recíproco, devido à necessidade de múltiplas transformadas de Fourier para calcular as interações de longo alcance (Holm, 2004; Sutmann; Gibbon; Lippert, 2011). Esse processo é especialmente oneroso para sistemas com um grande número de partículas, como aqueles presentes em simulações biomoleculares ou em materiais carregados. Além disso, mesmo com otimizações no parâmetro de divisão κ , que controla a separação entre as somas de curto e longo alcance, o método escala computacionalmente como N^2 ou, na melhor das hipóteses, como $N^{3/2}$ quando cortes avançados são utilizados (Perram; Petersen; Leeuw, 1988).

O problema é ainda mais exacerbado quando condições de contorno parcialmente periódicas são empregadas. Em sistemas que apresentam periodicidade reduzida, como filmes finos ou interfaces líquido-vapor, as interações de Coulomb tornam-se mais difíceis de modelar. Métodos como o Multilevel Mesh Method em duas dimensões (MMM2D) foram desenvolvidos para tratar especificamente casos em que a periodicidade ocorre apenas em duas dimensões (Arnold; Holm, 2002; Deserno; Holm, 1998a). Essas técnicas ajustam a abordagem tradicional para levar em conta a anisotropia do sistema, mas frequentemente requerem um aumento significativo na complexidade computacional e no esforço de implementação. Outro aspecto importante a ser considerado é a escolha dos parâmetros numéricos, como o raio de truncamento no espaço real e o número de vetores de onda incluídos no espaço recíproco. A escolha inadequada desses parâmetros pode levar a erros substanciais na energia e nas forças calculadas, comprometendo a confiabilidade dos resultados (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Além disso, sistemas com propriedades anisotrópicas ou forte heterogeneidade podem demandar ajustes específicos nos métodos utilizados, uma vez que o comportamento das interações de longo alcance pode variar significativamente em função da geometria e das condições de contorno.

Diante dessas limitações, torna-se necessário explorar em mais detalhe o formalismo matemático e os aspectos computacionais associados à implementação da soma de Ewald.

3.4.2 Tratamento Numérico das Interações Coulombianas via Soma de Ewald

Como discutido anteriormente, o caráter de longo alcance da interação de Coulomb impõe sérios desafios computacionais em simulações com condições de contorno periódicas. Dentre os métodos desenvolvidos para lidar com esse problema, destaca-se a técnica da *soma de Ewald*, amplamente reconhecida por sua eficácia e precisão (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010).

Essa técnica é especialmente adequada para potenciais que decaem lentamente, como o potencial eletrostático, e será o foco desta seção. Considere um sistema contendo N partículas com cargas q_i localizadas nas posições \mathbf{r}_i , dentro de uma caixa

cúbica de lado L sob condições de contorno periódicas. A energia eletrostática total do sistema pode ser expressa por:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}, \quad (63)$$

onde $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$.

Essa soma é apenas condicionalmente convergente, ou seja, seu resultado depende da ordem dos termos somados. Para que a energia seja bem definida, a forma geométrica do aglomerado periódico de caixas (frequentemente assumida como aproximadamente esférica) deve ser especificada explicitamente (Leeuw; Perram; Smith, 1980a,b; Boreesch; Steinhauser, 1997).

A dificuldade em computar diretamente a equação (63) decorre do fato de que o potencial de Coulomb apresenta duas características problemáticas: decai lentamente em longas distâncias e varia abruptamente em curtas distâncias (Holm, 2004; Suttman; Gibbon; Lippert, 2011; Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010). Essas duas naturezas simultâneas tornam a soma direta computacionalmente inviável. Se apenas uma dessas características estivesse presente, o problema seria mais tratável: potenciais de curto alcance podem ser truncados com segurança, como no caso das interações de Lennard-Jones, enquanto potenciais de longo alcance poderiam ser eficientemente representados por poucos termos de uma expansão em série de Fourier (Tuckerman, 2010; Holm, 2004).

No entanto, a coexistência de ambos os comportamentos demanda uma abordagem mais sofisticada. A solução proposta por Ewald consiste em dividir a soma na equação (63) em duas contribuições, utilizando a identidade:

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1 - f(r)}{r}. \quad (64)$$

A escolha da função de divisão $f(r)$ é crucial para a eficiência do método. Essa função deve satisfazer duas condições principais:

- Para distâncias superiores a um determinado corte r_{\max} , a contribuição de $f(r)/r$ deve ser insignificante ou nula, permitindo que a soma no espaço real seja truncada sem perda significativa de precisão (Holm, 2004; Frenkel; Smit, 2002; Suttman; Gibbon; Lippert, 2011).
- A parte $(1 - f(r))/r$ deve ser suficientemente suave para que sua transformada de Fourier possa ser representada com um número limitado de vetores de onda \mathbf{k} , garantindo que a soma no espaço recíproco seja computacionalmente eficiente (Tuckerman, 2010; Frenkel; Smit, 2002).

Como as equações de campo são lineares, a soma dessas duas contribuições oferece a resposta ao potencial do problema original. Os dois critérios da função de divisão f dados acima fornecem muito espaço para interpretação. A escolha convencional para $f(r)$ é a função erro complementar:

$$\operatorname{erfc}(r) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_r^{\infty} dt e^{-t^2}. \quad (65)$$

Ao utilizar essa escolha, equação (65), a energia eletrostática total é reescrita na forma da soma de Ewald:

$$E = E^{(r)} + E^{(k)} + E^{(s)} + E^{(d)}, \quad (66)$$

onde $E^{(r)}$ representa a contribuição do espaço real, $E^{(k)}$ representa a contribuição do espaço recíproco, $E^{(s)}$ representa a energia própria e $E^{(d)}$ representa a correção do dipolo. Estes podem ser escritos, respectivamente, como

$$E^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i,j} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|} \quad (67)$$

$$E^{(k)} = \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/4\alpha^2} |\tilde{\rho}(\mathbf{k})|^2 \quad (68)$$

$$E^{(s)} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2 \quad (69)$$

$$E^{(d)} = \frac{2\pi}{(1 + 2\epsilon') V} \left(\sum_i q_i \mathbf{r}_i \right)^2, \quad (70)$$

onde a densidade de carga transformada de Fourier $\tilde{\rho}(\mathbf{k})$ é definida como

$$\tilde{\rho}(\mathbf{k}) = \int_V d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad \text{onde } \mathbf{k} \in \frac{2\pi}{L} \mathbb{Z}^3. \quad (71)$$

O principal benefício de reformular a equação (63) por meio da soma de Ewald é a rápida convergência exponencial das somas nas equações (67) e (68), o que permite a introdução de cortes relativamente pequenos sem comprometer significativamente a precisão dos cálculos. Na prática, escolhe-se um valor de α suficientemente grande para que seja possível aplicar a convenção da mínima imagem na equação (67). Esse parâmetro α , denominado *parâmetro de Ewald* ou *parâmetro de divisão*, atua na separação entre as contribuições do espaço real e do espaço recíproco, ajustando os respectivos pesos de cada termo na soma total. No entanto, dado que a soma de Ewald não envolve um corte estrito em um valor finito, a solução final expressa na

equação (66) permanece formalmente independente de α .

A interpretação física desse resultado requer uma análise detalhada da convergência condicional da equação (63), bem como das cargas de imagem associadas ao meio dielétrico ao redor do sistema. Especificamente, no caso de um vácuo circundante, o parâmetro ϵ' assume o valor unitário ($\epsilon' = 1$), enquanto que, sob condições de contorno metálicas, em que $\epsilon' \rightarrow \infty$, a correção do dipolo desaparece (Leeuw; Perram; Smith, 1980a,b; Boresch; Steinhäuser, 1997). Esse comportamento reflete a dependência da soma de Ewald em relação ao ambiente eletrostático externo, um fator que deve ser considerado em simulações onde interações de longo alcance desempenham papel crítico. A equação (70) demonstra que o ajuste do dipolo é independente do parâmetro α , o que evidencia que essa correção não é exclusiva da soma de Ewald, mas sim uma consequência intrínseca da convergência condicional da série infinita presente na equação (63). Um aspecto crucial no cálculo de $E^{(d)}$ é que as coordenadas das partículas não devem ser remapeadas para dentro da célula unitária primária. Caso contrário, a travessia de fronteiras periódicas provocaria descontinuidades artificiais na energia eletrostática, comprometendo a precisão das simulações.

A eficiência computacional da soma de Ewald pode ser aprimorada ajustando adequadamente os cortes r_{\max} e k_{\max} , de forma que o tempo de execução da simulação escale como $N^{3/2}$. Entretanto, essa otimização pode exigir que $r_{\max} > L/2$, o que inviabiliza o uso da convenção da mínima imagem no espaço real e reduz a atratividade desse método em algumas aplicações. Existe, portanto, um compromisso entre a escolha dos limites de soma no espaço real e no espaço recíproco, de modo que a precisão da soma de Ewald seja maximizada. O número de onda de corte ideal pode ser determinado utilizando as estimativas de Kolafa e Perram (Kolafa; Perram, 1992), que estabelecem um critério eficiente para minimizar o erro total. Para que o erro de truncamento seja aceitável, as contribuições do espaço real e do espaço recíproco devem ser equilibradas, garantindo que ambos os termos decaiam de forma equivalente. Um aspecto crucial a ser destacado é que a soma infinita da equação (63) diverge caso o sistema não seja eletrostaticamente neutro (Holm, 2004; Sutmann; Gibbon; Lippert, 2011; Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010). Esse problema pode ser contornado pela introdução de um *fundo homogêneo de carga*, garantindo que o sistema satisfaça a condição de eletro-neutralidade. Essa estratégia é amplamente utilizada em simulações de plasmas de um único componente, onde a ausência de um contrabalanço explícito de cargas levaria a divergências na soma de Ewald. Como resultado, um termo adicional de correção, $E^{(n)}$, deve ser incorporado à

equação (66), sendo definido por:

$$E^{(n)} = -\frac{\pi}{2\alpha^2 V} \left(\sum_i q_i \right)^2. \quad (72)$$

Esse termo de correção não depende da posição das partículas, pois o fundo de neutralização é uniformemente distribuído ao longo da caixa de simulação. Assim, sua inclusão garante que a soma de Ewald permaneça bem definida mesmo na presença de sistemas com carga líquida não nula, possibilitando a aplicação desse método em uma ampla variedade de cenários físicos.

A determinação da força eletrostática \mathbf{F}_i sobre a partícula i segue diretamente da relação entre a energia potencial eletrostática E e a posição \mathbf{r}_i . Como a força é definida pelo gradiente negativo da energia com respeito à posição da partícula, temos:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} E. \quad (73)$$

Substituindo a decomposição da energia dada pela equação (66) e utilizando as expressões obtidas nas equações (67)–(71), chegamos à expressão geral para a força de Ewald:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{(r)} + \mathbf{F}_i^{(k)} + \mathbf{F}_i^{(d)}, \quad (74)$$

onde os termos $\mathbf{F}_i^{(r)}$, $\mathbf{F}_i^{(k)}$ e $\mathbf{F}_i^{(d)}$ representam, respectivamente, as contribuições da força provenientes do espaço real, do espaço recíproco e da correção dipolar. Suas expressões são dadas por:

$$\mathbf{F}_i^{(r)} = q_i \sum_j q_j \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \left[\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|^2) + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|} \right] \frac{\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|^2}, \quad (75)$$

$$\mathbf{F}_i^{(k)} = q_i \sum_j q_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi \mathbf{k}}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}), \quad (76)$$

$$\mathbf{F}_i^{(d)} = -\frac{4\pi q_i}{(1 + 2\epsilon') V} \sum_j q_j \mathbf{r}_j. \quad (77)$$

Como esperado, os termos de autoenergia (equação 69) e de neutralização de fundo (equação 72) não contribuem para a força resultante, pois ambos são independentes das posições individuais das partículas. Assim, a soma de Ewald garante que o cálculo das forças eletrostáticas em sistemas periodicamente replicados seja realizado de maneira eficiente e livre de efeitos indesejados, preservando a precisão das interações de longo alcance.

3.4.3 O método *Particle-Particle-Particle-Mesh* Ewald

Nas equações (68) a (76), as transformadas de Fourier necessárias para calcular a soma de Ewald são um dos principais gargalos computacionais. Diversas abordagens foram propostas para mitigar esse problema, incluindo a tabulação prévia do potencial de Ewald (Sangster; Dixon, 1976) e o uso de aproximações polinomiais. Uma alternativa eficaz é a expansão das contribuições não esféricas do potencial de Ewald em termos de harmônicos cúbicos (Sangster; Dixon, 1976; Adams; Dubey, 1987). No entanto, tais estratégias enfrentam desafios significativos, como a complexidade computacional associada ao *overhead*, que pode crescer substancialmente com a precisão desejada, e a escalabilidade limitada. Métodos tradicionais de Ewald para cálculos eletrostáticos escalam como $N^{3/2}$, tornando-os mais custosos do que técnicas como o corte simples ou o método de campo de reação (Holm, 2004; Sutmann; Gibbon; Lippert, 2011; Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002).

A abordagem adotada pelo método *Particle-Particle-Particle-Mesh* (P^3M) não busca eliminar as transformadas de Fourier, mas sim reformular o problema para que seja possível empregar a Transformada Rápida de Fourier (FFT, do inglês *Fast Fourier Transform*). Com isso, a complexidade do cálculo da parte recíproca da soma de Ewald é reduzida para $N \log N$, o que representa uma vantagem significativa para sistemas contendo um grande número de partículas. Com o aumento da escala do sistema, essa redução de complexidade se traduz em um ganho substancial de desempenho. No entanto, como a FFT opera em uma grade discreta, desafios surgem devido à discretização e à interpolação de cargas, introduzindo erros que devem ser controlados (Holm, 2004; Sutmann; Gibbon; Lippert, 2011; Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). A aplicação da FFT no cálculo da soma de Ewald apresenta diversas dificuldades intrínsecas:

- Como a FFT é uma transformação discreta e finita, as cargas pontuais, que possuem coordenadas contínuas, devem ser mapeadas para uma densidade de carga em uma grade discreta.
- Não há garantia de que a função contínua de Green (Hockney; Eastwood, 1988) fornece a melhor aproximação em grade para a solução exata da equação de Poisson.
- Existem pelo menos três abordagens distintas para realizar a diferenciação necessária na equação (73), variando em precisão e eficiência computacional.
- Em algumas implementações, a aplicação das forças calculadas na malha de volta às partículas pode gerar pequenas violações da terceira lei de Newton, cujos impactos podem ser desde insignificantes até altamente prejudiciais à estabilidade da simulação.

Essas quatro etapas fundamentais no cálculo da grade de partículas podem introduzir diversos tipos de erros, incluindo aqueles decorrentes da discretização e interpolação de cargas (Holm, 2004; Sutmann; Gibbon; Lippert, 2011; Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Como essas fontes de erro não são independentes entre si, a melhor abordagem prática não é eliminar cada uma individualmente, mas sim minimizar o erro total dentro de um custo computacional aceitável.

Na literatura sobre algoritmos baseados em grades destaca frequentemente a complexidade desses métodos para não especialistas, o que é agravado pelo uso de diferentes notações e abordagens matemáticas em distintos trabalhos. Existem essencialmente três implementações da soma de Ewald utilizando técnicas de malha, todas equivalentes em princípio, mas distintas em detalhes. O método original, conhecido como *Particle-Particle-Particle-Mesh* (P^3M) e introduzido por Hockney e Eastwood (Hockney; Eastwood, 1988), foi seguido por duas variantes: o método *Particle-Mesh Ewald* (PME) de Darden (Darden; York; Pedersen, 1993) e o *Smooth Particle-Mesh Ewald* (SPME), uma extensão desenvolvida por Essmann (Essmann; Perera; Berkowitz; Darden; Lee; Pedersen, 1995). Estudos conduzidos por Deserno (Deserno; Holm, 1998a,b) compararam essas três abordagens, demonstrando que, em termos de precisão, o algoritmo P^3M original continua sendo o mais acurado. Além disso, devido à existência de estimativas analíticas de erro nesse método, sendo frequentemente recomendado como a abordagem mais confiável para cálculos em grades. No entanto, algumas inovações introduzidas pelas variantes mais recentes podem ser incorporadas ao P^3M para aumentar sua flexibilidade. Em particular, a diferenciação $i\mathbf{k}$ utilizada no PME e a diferenciação analítica da função de atribuição de carga no espaço real, introduzida pelo SPME, podem ser empregadas no P^3M para melhorar ainda mais seu desempenho e precisão.

Com base nos estudos conduzidos por Holm (Holm, 2004), o ponto de equilíbrio entre a soma de Ewald tradicional e a técnica P^3M ocorre em sistemas contendo entre 600 e 800 cargas, dependendo da implementação específica e do nível de precisão requerido (Holm, 2004; Sutmann; Gibbon; Lippert, 2011; Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002). Para sistemas abaixo desse limiar, a soma de Ewald convencional pode ser mais eficiente, enquanto que, para sistemas significativamente maiores, a técnica P^3M se torna a escolha mais apropriada devido à sua melhor escalabilidade computacional.

3.5 Modelo teórico de difusão para fluidos

Nesta seção, abordaremos um dos modelos analíticos mais estudados para a difusão de fluidos, além de analisarmos o deslocamento médio quadrático de moléculas em uma simulação de MD e como esse parâmetro está relacionado com o coeficiente

de difusão.

3.5.1 Deslocamento Médio Quadrático e Coeficiente de Difusão

Na ausência de fluxo, a difusão suaviza um perfil de concentração originalmente não uniforme, como uma gota de tinta na água. A mobilidade molecular das partículas no fluido causa difusão (Frenkel; Smit, 2002). O deslocamento médio quadrático (MSD, do inglês *Mean Squared Displacement*), que é uma função do tempo, deve ser usado para examinar a dinâmica das partículas em uma simulação MD, a qual pode ser descrita por

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(t_0)]^2 \rangle = \langle \Delta \vec{r}(t)^2 \rangle, \quad (78)$$

onde $\vec{r}(t_0)$ e $\vec{r}(t)$ representam a localização de uma molécula marcadora em t_0 e t , respectivamente. A MSD está relacionada ao coeficiente de difusão D pela relação de Einstein (Einstein, 1905), da seguinte forma,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \vec{r}(t)^2 \rangle}{6t}. \quad (79)$$

Enquanto o coeficiente de difusão D é uma característica macroscópica do sistema, $\langle r^2(t) \rangle$ possui um atributo microscópico: sendo a distância média quadrada percorrida pelas moléculas no período de tempo t (Frenkel; Smit, 2002). Como resultado, esta abordagem fornece uma maneira de calcular D em simulações computacionais. Para cada tempo passado na simulação, a distância percorrida pelas partículas deve ser medida e o MSD dessas distâncias mostrado em função do tempo.

Embora a equação de Einstein (79) descreva adequadamente a difusão em sistemas simples, como gases ou líquidos homogêneos, ela pode falhar em meios complexos, desordenados ou heterogêneos, onde a dinâmica das partículas é restrita ou correlacionada. Nesses casos, observa-se um comportamento de difusão anômala, descrito por:

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2dDt^\alpha, \quad (80)$$

onde d representa o número de graus de liberdade translacionais, e α é o expoente de difusão anômala (Ghosh; Cherstvy; Grebenkov; Metzler, 2016). Quando $\alpha = 1$, a equação de Einstein é recuperada; para $\alpha \neq 1$, o comportamento pode ser sub difusivo ($\alpha < 1$) ou super difusivo ($\alpha > 1$), caracterizando regimes não clássicos de transporte.

3.5.2 Viscosidade Via formalismo de Green-Kubo

O formalismo de Green-Kubo (GK) estabelece uma ponte matemática rigorosa entre as flutuações microscópicas em equilíbrio termodinâmico e as propriedades macroscópicas de transporte. Desenvolvido a partir da teoria de resposta linear de Kubo (Kubo, 1957), este método permite calcular a viscosidade (η) diretamente de simu-

lações de Dinâmica Molecular através da análise de correlações temporais espontâneas.

Temos que a viscosidade de cisalhamento é dada pela integral temporal da função de autocorrelação do tensor pressão:

$$\eta = \frac{V}{10k_B T} \int_0^\infty \sum_{\alpha, \beta} \langle \delta P_{\alpha\beta}(0) \delta P_{\alpha\beta}(t) \rangle dt, \quad (81)$$

onde $\delta P_{\alpha\beta}(t) = P_{\alpha\beta}(t) - \langle P_{\alpha\beta} \rangle$ representa as flutuações do tensor pressão; o fator 10 surge da contração tensorial em 3D: $\sum_{\alpha < \beta} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}$ para $\alpha \neq \beta$; a média $\langle \cdot \rangle$ é realizada no ensemble NVT (canônico).

Para decomposição microscópica do tensor pressão, o tensor pressão instantâneo deriva do teorema do virial generalizado de Irving-Kirkwood (Irving; Kirkwood, 1950):

$$P_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij\alpha} F_{ij\beta} \right], \quad (82)$$

onde o termo cinético $-\sum_i \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i}$ representa o fluxo de momento linear; o termo virial $-\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij\alpha} F_{ij\beta}$ captura as forças interatômicas; $r_{ij\alpha} = r_{i\alpha} - r_{j\alpha}$ é a componente α do vetor posição relativa; $F_{ij\beta} = -\frac{\partial U}{\partial r_{ij\beta}}$ deriva do potencial interatômico U .

Portanto, para a derivação da relação GK, partindo do teorema flutuação-dissipação (Kubo, 1966), a condutividade viscosa relaciona-se à resposta do sistema a perturbações cisalhantes:

$$\eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle dt. \quad (83)$$

No limite hidrodinâmico ($\omega \rightarrow 0$), obtém-se a forma estática da Eq. 81. A simetria rotacional do fluido isotrópico permite a média sobre as componentes cisalhantes:

$$\langle P_{xy}^2 \rangle = \langle P_{xz}^2 \rangle = \langle P_{yz}^2 \rangle = \frac{1}{5} \langle \|\mathbf{P}\|^2 \rangle. \quad (84)$$

Na prática, a integral da Eq. 81 é discretizada e truncada em tempo finito:

$$\eta \approx \frac{V}{10k_B T} \Delta t \sum_{n=0}^{N_c-1} \left[\frac{1}{N_s - n} \sum_{m=0}^{N_s-n-1} \sum_{\alpha < \beta} \delta P_{\alpha\beta}(m\Delta t) \delta P_{\alpha\beta}((m+n)\Delta t) \right] \quad (85)$$

onde Δt é o intervalo de amostragem temporal; N_c é o número máximo de correlações consideradas ($t_{\max} = N_c \Delta t$); e N_s é o número total de amostras no tempo.

Para uma análise de Convergência, temos que a função de autocorrelação norma-

lizada decai exponencialmente:

$$C(t) = \frac{\langle \delta P_{\alpha\beta}(0) \delta P_{\alpha\beta}(t) \rangle}{\langle \delta P_{\alpha\beta}^2 \rangle} \sim e^{-t/\tau_c} . \quad (86)$$

O tempo de correlação τ_c determina a escala temporal para convergência da integral. Para líquidos simples:

$$\tau_c \approx \frac{\eta}{G_\infty}, \quad G_\infty = \frac{V}{k_B T} \langle \delta P_{\alpha\beta}^2 \rangle \quad (87)$$

onde G_∞ é o módulo de cisalhamento instantâneo (Hansen; Mcdonald, 2013)

3.6 Caracterização Estrutural

A compreensão da estrutura microscópica e das transições de fase do CO_2 requer uma análise detalhada das interações intermoleculares e das respostas térmicas do sistema. Duas propriedades fundamentais para essa caracterização são a função de distribuição radial ($g(r)$) e a capacidade calorífica a pressão constante (C_p). A função $g(r)$ fornece informações sobre a organização molecular do sistema, permitindo identificar a presença de estrutura local e diferenciar entre os regimes líquido, gasoso e supercrítico (Hansen; Mcdonald, 1990). Em sistemas próximos ao ponto crítico, a RDF revela a persistência de flutuações espaciais de densidade, refletindo a coexistência de regiões de alta e baixa densidade (Debenedetti, 1996). Por outro lado, o comportamento de C_p reflete as flutuações energéticas do fluido, sendo um indicador sensível de transições de fase e variações estruturais associadas ao estado termodinâmico do sistema (Frenkel; Smit, 2002). No caso do CO_2 , essas duas grandezas se complementam, possibilitando a distinção entre fases bem definidas e estados intermediários, particularmente relevantes na região crítica, onde a separação entre líquido e gás se torna difusa e as flutuações estruturais se intensificam (Allen; Tildesley, 2017).

3.6.1 Função de Distribuição Radial — RDF ou $g(r)$

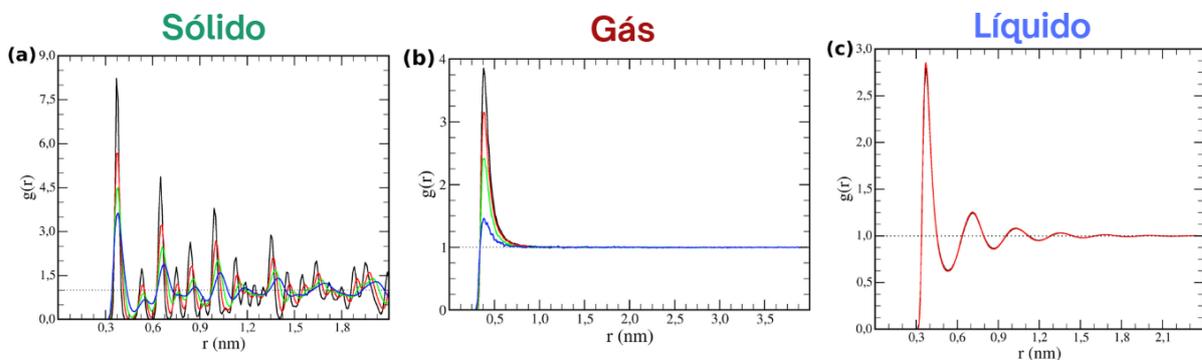
A função de distribuição radial (do inglês *Radial Distribution Function*, RDF) é uma ferramenta fundamental para descrever a estrutura microscópica de sistemas fluídos. Ela fornece uma medida quantitativa da correlação espacial entre partículas e é amplamente utilizada para investigar a organização local do sistema e sua evolução com a temperatura e a pressão (Hansen; Mcdonald, 1990; Allen; Tildesley, 2017). A RDF está diretamente relacionada à estrutura de curto e médio alcance do fluido, sendo essencial para a compreensão das interações intermoleculares e sua influência sobre propriedades macroscópicas, como densidade, compressibilidade e transições de

fase (Mcquarrie, 2000). Sua definição matemática é dada por:

$$g(r) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^W \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (88)$$

onde ρ é a densidade do sistema, N é o número total de moléculas e r_{ij} representa a distância entre as moléculas i e j . O valor de $g(r)$ indica a probabilidade relativa de encontrar uma partícula a uma distância r de uma partícula de referência, comparada a um sistema idealmente homogêneo (Frenkel; Smit, 2002). Portanto, a interpretação da RDF permite identificar padrões estruturais característicos de cada estado da matéria. Como mostra a Figura 17, observam-se assinaturas distintas:

Figura 17 – Exemplo do comportamento da função de distribuição radial.



Comportamento característico da função de distribuição radial (RDF) para diferentes estados da matéria. **(a)** Sólido cristalino: picos altos, estreitos e periódicos, indicando ordenação de longo alcance. **(b)** Gás: ausência de picos pronunciados e convergência rápida para $g(r) = 1$. **(c)** Líquido (ou sólido amorfo): picos definidos em curtas distâncias, com amortecimento progressivo e ausência de periodicidade. Adaptado de (Developers, 2023).

Quanto ao comportamento característico por estado físico:

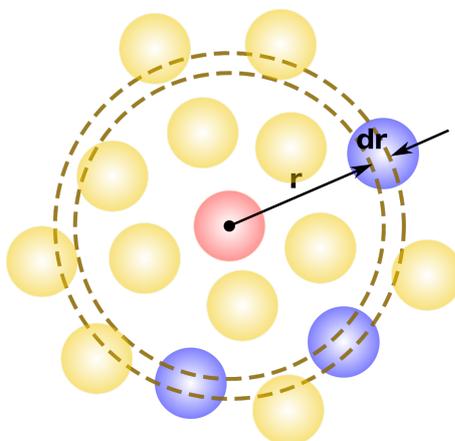
- **Estado gasoso:** Apresenta convergência rápida de $g(r) \rightarrow 1$, com perfis suaves e ausência de picos pronunciados, indicando baixa correlação espacial entre partículas.
- **Estado líquido:** Exibe picos bem definidos em curtas distâncias interparticulares, evidenciando ordenação local com decaimento característico da correlação espacial.
- **Estado sólido:** Revela picos intensos e periodicamente espaçados até distâncias consideráveis, manifestando a ordenação estrutural de longo alcance típica de arranjos cristalinos.

Esta dependência estrutural torna a RDF particularmente sensível a transições de fase. No aquecimento de líquidos para gases, observa-se o amortecimento dos picos, refletindo a perda de ordenação local. Em sistemas supercríticos, a RDF revela

a persistência de heterogeneidades e flutuações de densidade (Debenedetti, 1996). Adicionalmente, sua análise comparativa valida potenciais intermoleculares, servindo como métrica crucial para confrontar resultados simulados com dados experimentais (Frenkel; Smit, 2002; Allen; Tildesley, 2017).

O cálculo da RDF foi realizado a partir da média temporal das configurações do sistema obtidas durante a simulação molecular. A função foi normalizada de modo que, para grandes distâncias, o valor de $g(r)$ tenda a 1, refletindo a ausência de correlações estruturais além do alcance das interações intermoleculares (Hansen; McDonald, 1990). Na Figura 18, apresentamos um esquema ilustrativo da metodologia empregada para o cálculo da função.

Figura 18 – Esquemático representando a RDF.



Representação esquemática do cálculo da função de distribuição radial ($g(r)$). Adaptado de (Wikipedia, 2023).

Na prática, a RDF é obtida através da contagem de partículas dentro de cascas esféricas de raio r e espessura dr ao redor de uma partícula de referência. O número médio de partículas dentro de cada casca é normalizado pela densidade média do sistema, garantindo que a função seja adimensional (Allen; Tildesley, 2017). Essa abordagem permite validar se o sistema encontra-se na fase gasosa, líquida ou sólida, fornecendo uma base quantitativa para a análise estrutural. Em sólidos cristalinos, a RDF apresenta picos bem definidos e periódicos, refletindo a ordenação de longo alcance do sistema. Já em líquidos, observa-se uma perda gradual dessa ordenação com o aumento da distância, enquanto em gases a RDF se aproxima de 1 em toda a faixa de distâncias (Mcquarrie, 2000). Em fluidos densos, o primeiro pico da RDF está diretamente relacionado ao primeiro nível de coordenação molecular, permitindo uma estimativa da distância média entre moléculas vizinhas. Para o CO_2 , essa informação é crucial para entender seu comportamento em diferentes condições de pressão e temperatura, especialmente na região próxima ao ponto crítico, onde as flutuações de densidade são significativas (Hansen; McDonald, 1990; Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002).

3.6.2 Capacidade Calorífica a Pressão Constante — C_p

A capacidade calorífica a pressão constante (C_p) é uma propriedade termodinâmica fundamental para caracterizar a resposta do sistema a variações de temperatura. Em sistemas complexos, como fluidos supercríticos, C_p não apenas quantifica a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do sistema, mas também fornece informações cruciais sobre a estabilidade térmica, a compressibilidade do fluido e a proximidade de transições de fase (Mcquarrie, 2000; Frenkel; Smit, 2002). A relação matemática que define C_p no *ensemble* NPT é:

$$C_p = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_B T^2}, \quad (89)$$

onde H representa a entalpia total do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Esse formalismo estatístico baseia-se nas flutuações espontâneas da entalpia ao longo da simulação molecular, permitindo um cálculo direto da capacidade calorífica a partir da dinâmica do sistema (Tuckerman, 2010). Além dessa abordagem estatística, C_p também pode ser obtido a partir da relação clássica:

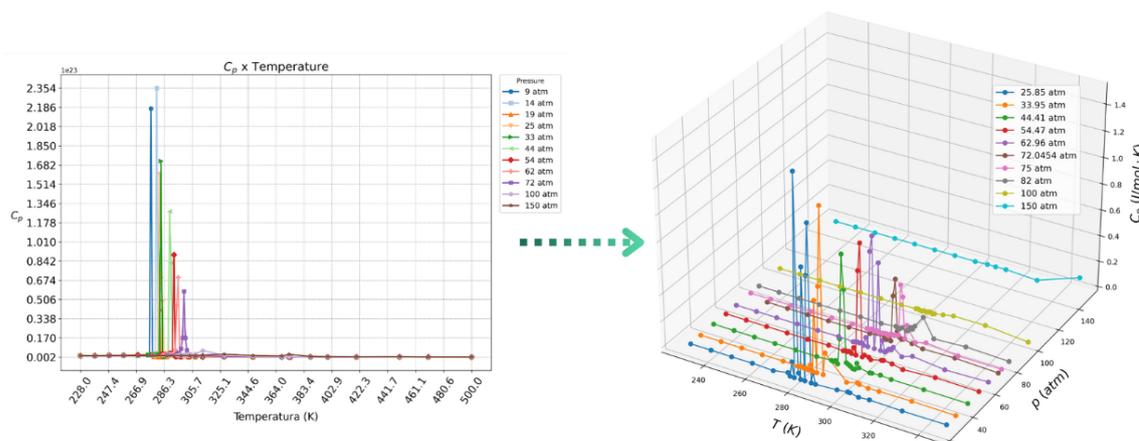
$$C_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (90)$$

onde a derivada representa a taxa de variação da entalpia com a temperatura a pressão constante. Essa equação reflete a definição macroscópica de capacidade calorífica e pode ser empregada para comparar os resultados obtidos via flutuações da entalpia, garantindo a consistência dos cálculos (Debenedetti, 1996; Allen; Tildesley, 2017).

A análise do comportamento de C_p é particularmente importante para identificar transições de fase. Em líquidos próximos à ebulição, a capacidade calorífica apresenta um aumento significativo devido ao crescimento das flutuações energéticas associadas à vaporização. Na região do ponto crítico, as flutuações de entalpia atingem um máximo, refletindo a instabilidade termodinâmica característica desse regime (Hansen; McDonald, 1990). Esse fenômeno pode ser explicado pela divergência da correlação de longo alcance entre as flutuações de densidade, conforme descrito pela teoria da percolação e da termodinâmica crítica (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010), conforme ilustrado na Figura 19.

No caso do CO_2 , a análise de C_p permite avaliar sua compressibilidade térmica e o impacto da pressão na estabilidade estrutural do fluido. O estudo dessa propriedade é essencial para aplicações envolvendo CO_2 supercrítico, onde pequenas variações de temperatura podem resultar em mudanças expressivas na densidade e na solubilidade, impactando processos industriais, como extração supercrítica e captura de carbono (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010). Além disso, a

Figura 19 – Comportamento característico da capacidade térmica (C_p) em função da temperatura durante a transição de fase.



Perfil típico de C_p evidenciando a assinatura termodinâmica de transição de fase. O pico característico corresponde à região de máxima flutuação energética. Elaborado pelo autor.

relação entre C_p e a função de distribuição radial pode fornecer detalhes importantes sobre a persistência de agregados moleculares e o grau de ordenação do sistema em diferentes regimes termodinâmicos (Allen; Tildesley, 2017; Frenkel; Smit, 2002).

3.7 Modelos para o CO₂ e Detalhes Computacionais

Diversos modelos computacionais têm sido desenvolvidos para representar com precisão o comportamento do CO₂ em diferentes condições termodinâmicas (Harris; Yung, 1995; Fuentes-azcatl; Domínguez, 2019; Potoff; Siepmann, 2001; Zhang; Duan, 2005). Entre os mais amplamente utilizados estão os modelos de interação do tipo sítio-sítio, que descrevem as interações entre os três átomos de moléculas distintas de CO₂ (Harris; Yung, 1995; Potoff; Siepmann, 2001). Esses modelos tratam os átomos de carbono e oxigênio como centros independentes de interação, permitindo capturar de forma detalhada tanto as forças intermoleculares quanto as intramoleculares. Neste estudo, utilizamos dois desses modelos bem estabelecidos: o *Elementary Physical Model 2* (EPM2) e o *Transferable Potentials for Phase Equilibria* (TraPPE-small) (Harris; Yung, 1995; Potoff; Siepmann, 2001). Além desses, outros modelos, como o CO₂/ε e o ReaxFF, são empregados na literatura para representar fenômenos específicos, como interações em condições extremas ou sistemas reativos (Fuentes-azcatl; Domínguez, 2019; Van duin; Dasgupta; Lorant; Goddard, 2001). Abaixo uma breve descrição destes modelos.

- **EPM2** (Elementary Physical Model 2): Desenvolvido para descrever o comportamento do CO₂, o EPM2 é reconhecido por sua capacidade de reproduzir propriedades no ponto crítico, como densidade, calor latente e ponto de ebulição, com alta precisão (Harris; Yung, 1995). Esse modelo utiliza um formalismo sítio-sítio,

onde as interações intermoleculares são descritas por potenciais de Lennard-Jones centrados nos átomos de oxigênio, enquanto as interações eletrostáticas são tratadas por cargas parciais fixas. Os parâmetros foram ajustados para representar a fase líquida e as transições de fase do CO₂, garantindo boa precisão para propriedades termodinâmicas (Harris; Yung, 1995; Zhang; Duan, 2005). Sua formulação matemática simples e sua eficácia na descrição do equilíbrio de fases o tornam muito utilizado em estudos de sistemas homogêneos. No entanto, sua aplicação em misturas é limitada, pois os parâmetros ajustados para CO₂ puro podem não ser diretamente transferíveis para outros compostos.

- **TraPPE-small** (Transferable Potentials for Phase Equilibria): O modelo TraPPE-small foi projetado para ser transferível, tornando-se ideal para simulações envolvendo misturas, como sistemas de CO₂ com outras moléculas pequenas (Potoff; Siepmann, 2001). Utiliza parâmetros otimizados para diversos valores de temperaturas e pressões, permitindo sua aplicação desde a fase subcrítica até a supercrítica. Além disso, estudos demonstram que o TraPPE-small apresenta boa precisão na reprodução de propriedades termodinâmicas e estruturais de misturas (Potoff; Siepmann, 2001; Fuentes-azcatl; Domínguez, 2019). Isso o torna uma escolha versátil para aplicações industriais e acadêmicas que envolvem simulações de equilíbrio de fases e transporte molecular.
- **CO₂/ε**: Foi desenvolvido para capturar não apenas propriedades estáticas, mas também dinâmicas, permitindo variações nos comprimentos de ligação e ângulos moleculares (Fuentes-azcatl; Domínguez, 2019). Enquanto modelos como EPM2 e TraPPE-small assumem geometrias rígidas para a molécula de CO₂, o CO₂/ε permite flexibilidade nas ligações das partículas, sendo projetado para descrever propriedades elétricas extremas, como altas temperaturas e pressões (Fuentes-azcatl; Domínguez, 2019). Essa característica o torna interessante para simulações que investigam efeitos vibracionais e a resposta do CO₂ a perturbações externas, além de verificar as transições de fase para o CO₂.
- **ReaxFF** (Reactive Force Field): O ReaxFF é um campo de força reativo desenvolvido para modelar sistemas nos quais ocorrem reações químicas, como a formação e ruptura de ligações covalentes (Van duin; Dasgupta; Lorant; Goddard, 2001). Sua parametrização é baseada em cálculos de estrutura eletrônica, conferindo precisão em nível atômico na descrição de processos químicos. O modelo tem sido amplamente empregado em estudos envolvendo superfícies catalíticas, materiais porosos e captura de carbono (Van duin; Dasgupta; Lorant; Goddard, 2001; Zhang; Duan, 2005). Apesar de sua capacidade de representar reações de forma explícita, sua aplicação está limitada às escalas de

tempo típicas da dinâmica molecular clássica, geralmente na ordem de nanosegundos. Para reações mais lentas, são necessárias técnicas complementares, como amostragem aumentada. Ainda assim, o ReaxFF é uma ferramenta poderosa para investigar mecanismos reacionais rápidos, colisões e degradação molecular em sistemas complexos.

Os modelos apresentados oferecem distintas abordagens para a representação do CO₂, abrangendo desde descrições clássicas voltadas ao equilíbrio de fases (EPM2 e TraPPE-small) até formulações mais avançadas e reativas (CO₂/ε e ReaxFF). Neste estudo, optamos pela utilização dos modelos EPM2 e TraPPE-small, uma vez que ambos apresentam ampla validação na literatura quanto à reprodução precisa de propriedades termodinâmicas e estruturais do CO₂, além de apresentarem elevada eficiência computacional, adequada à escala das simulações aqui consideradas.

3.8 Modelos Utilizados

Para a simulação do dióxido de carbono (CO₂), foram empregados os modelos EPM2 (*Elementary Physical Model 2*) (Harris; Yung, 1995) e TraPPE-small (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*) (Potoff; Siepmann, 2001), ambos utilizados na literatura para representar com precisão as interações intermoleculares. O modelo EPM2, parametrizado para reproduzir propriedades termodinâmicas do CO₂ em diferentes fases, adota cargas parciais e potenciais de Lennard-Jones centrados nos átomos de oxigênio (Harris; Yung, 1995). Já o modelo TraPPE-small, desenvolvido para descrever equilíbrio de fases e transporte molecular, utiliza uma parametrização distinta das cargas e interações de van der Waals (Potoff; Siepmann, 2001). A Tabela 1 apresenta os principais parâmetros de cada modelo, evidenciando suas diferenças estruturais e eletrostáticas.

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos.

Modelo	σ_{C-C} (Å)	ϵ_{C-C}/k_B (K)	σ_{O-O} (Å)	ϵ_{O-O}/k_B (K)	q_C (e)	q_O (e)	r_{OC} (Å)
TraPPE-small	2.800	27.0	3.050	79.0	+0.700	-0.350	1.16
EPM2	2.757	28.129	3.033	80.507	+0.6512	-0.3256	1.149

Parâmetros dos modelos computacionais utilizados para simulação do CO₂. Dados obtidos das referências (Harris; Yung, 1995; Potoff; Siepmann, 2001).

A escolha entre os modelos depende do objetivo específico da simulação. O EPM2 é frequentemente utilizado para estudar propriedades estruturais e termodinâmicas em fases condensadas, enquanto o TraPPE-small se destaca na modelagem do equilíbrio de fases e no estudo de propriedades de transporte. A análise comparativa desses modelos permite avaliar sua adequação para diferentes condições experimentais e simulações computacionais. Para garantir a imposição eficaz dessas restrições,

adotamos o algoritmo SHAKE (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977), método consolidado na literatura para fixar restrições geométricas em modelos moleculares rígidos. Esse algoritmo não apenas preserva a integridade estrutural das moléculas durante a simulação, como também otimiza a dinâmica do sistema ao reduzir custos computacionais, mantendo a acurácia física dos resultados. A aplicação dessa técnica foi fundamental para modelar, com alto nível de detalhamento, o comportamento dinâmico e estrutural do CO₂ sob diversas condições termodinâmicas, permitindo uma análise abrangente de suas propriedades em ambientes variados.

3.8.1 *Elementary Physical Model 2 — EPM2*

A modelagem termodinâmica do CO₂ tem sido alvo de diversos estudos, com propostas que abrangem desde interações moleculares clássicas até descrições de fase crítica (Ikushima; Saito; Arai, 1992; Murthy; Singer; McDonald, 1981; Geiger; Ladanyi; Chapin, 1990; Merker; Engin; Vrabc; Hasse, 2010; Zhang; Duan, 2005). Neste trabalho, concentramo-nos na caracterização do diagrama de fases do CO₂, especialmente nas transições gás-líquido e no comportamento supercrítico, utilizando o modelo EPM2 (desenvolvido por Harris e Yung (Harris; Yung, 1995)). Este modelo de três corpos, originalmente projetado para descrever propriedades críticas com alta fidelidade, destaca-se por sua versatilidade em estudos teóricos, incluindo aplicações em adsorção de CO₂ em materiais bidimensionais como grafeno e estruturas metalorgânicas (Garcia; Iruretagoyena; Gouvea; Mokhtar; Asiri; Basahel; Al-thabaiti; Alyoubi; Chadwick; Shaffer, 2012; Cui; Xiao; Lv; Li; Sa; Ma, 2020; Roztock; Szufla; Bon; Senkowska; Kaskel; Matoga, 2020).

Foi parametrizado a partir de dados experimentais para descrever corretamente o equilíbrio líquido-vapor. Além disso, ele reproduz com boa precisão a densidade experimental do CO₂ na pressão e temperatura críticas, bem como seu momento quadrupolar experimental (Harris; Yung, 1995). Os parâmetros de Lennard-Jones e as cargas associadas a este modelo estão apresentados na Tabela ??, enquanto a Figura 20 ilustra a representação molecular do CO₂. O comprimento da ligação C-O é mantido fixo em 1,163 Å.

Tabela 2 – Parâmetros do modelo EPM2 para simulação do CO₂.

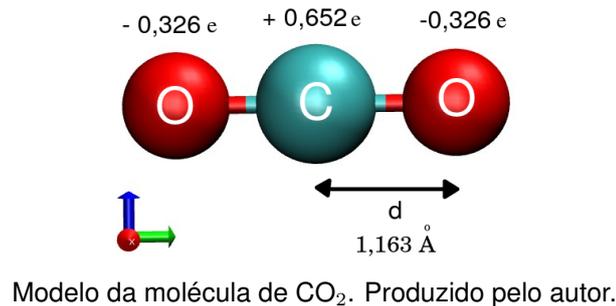
σ_{C-C} (Å)	ϵ_{C-C}/k_B (K)	σ_{O-O} (Å)	ϵ_{O-O}/k_B (K)	q_C (e)	q_O (e)	r_{OC} (Å)
2.757	28.129	3.033	80.507	+0.6512	-0.3256	1.149

Parâmetros do modelo EPM2 conforme descrito em (Harris; Yung, 1995).

Harris e Yung desenvolveram os modelos EPM e EPM2, sendo este último uma versão aprimorada do primeiro. Nas simulações, os parâmetros de Lennard-Jones do modelo EPM foram ajustados para reproduzir a pressão e a energia interna a 293 K. No caso do EPM2, tais parâmetros foram refinados para descrever com maior precisão as

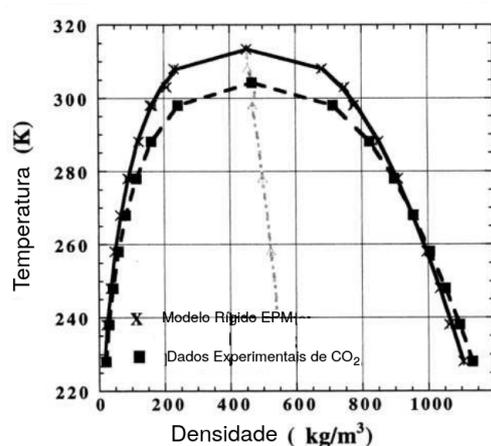
propriedades críticas, ou seja, a temperatura crítica (T_c) e a pressão crítica (p_c) (Harris; Yung, 1995). As cargas do modelo foram definidas de modo a reproduzir o momento de quadrupolo da fase gasosa. Além disso, a distância da ligação C-O é mantida rígida por meio de algoritmos como *SHAKE* ou *LINKS* (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977; Hess, 2008), enquanto a linearidade da molécula é preservada através de uma interação harmônica angular, com $\theta_0 = \pi$ e constante de mola $k_\theta = 1236$ kJ/mol/rad² (Harris; Yung, 1995).

Figura 20 – Representação 3D da molécula utilizada.

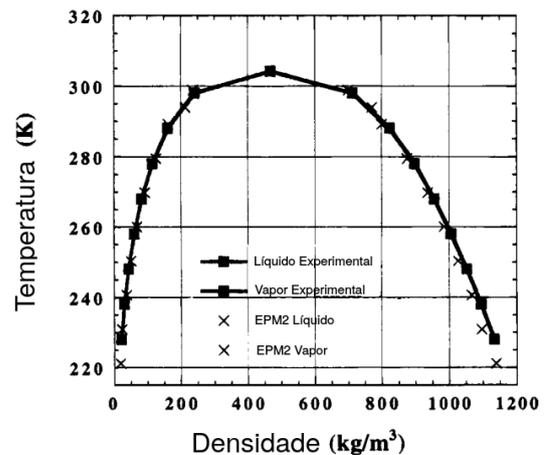


A densidade crítica experimental do dióxido de carbono é de 468,0 kg/m³ (Newitt; Pai; Kuloor; Huggill, 1956). Em suas simulações clássicas, Harris (Harris; Yung, 1995) determinou a pressão crítica do modelo rígido por meio de simulações de Monte Carlo no *ensemble NVT*, utilizando 111 moléculas nas densidades de 305 e 597 kg/m³ e na temperatura crítica $T_c = 313,4$ K. Os resultados indicaram uma previsão da pressão crítica de aproximadamente $76,5 \pm 4,5$ bar, valor próximo do experimentalmente determinado, 73,82 bar (Harris; Yung, 1995). As Figuras 21(a) e 21(b) ilustram o dia-

Figura 21 – Diagramas da temperatura pela densidade dos modelos EPM e EPM2.



(a)



(b)

Ilustração dos diagramas da temperatura pela densidade dos modelos EPM (a) e EPM2 (b). Adaptado de (Harris; Yung, 1995).

grama de fases temperatura *versus* densidade ($T \times \rho$) para os modelos EPM e EPM2,

respectivamente. Observa-se que o modelo EPM apresenta discrepâncias em relação aos valores das propriedades críticas, com seu ponto crítico sendo 3% superior e sua densidade crítica 3% inferior aos valores experimentais do CO₂ (Harris; Yung, 1995). Por outro lado, o modelo EPM2 fornece uma descrição mais precisa da curva de coexistência líquido-vapor, apresentando boa concordância com os dados experimentais, conforme ilustrado na Figura 21(b).

A fidelidade do modelo EPM2 na descrição do ponto crítico decorre do ajuste de seus parâmetros para reproduzir as propriedades críticas experimentais. Esse ajuste inclui a consideração de um ângulo flexível, mantendo as ligações rígidas, bem como a reprodução do momento quadrupolar da fase gasosa. Apesar de sua precisão na previsão do ponto crítico, os dados originais indicam que o modelo subestima as densidades de coexistência da fase líquida em aproximadamente 1 – 2% para temperaturas entre 221 e 289 K (Harris; Yung, 1995).

3.8.2 *Transferable Potentials for Phase Equilibria* — TraPPE-small

A busca por modelos computacionalmente eficientes e termodinamicamente precisos para pequenas moléculas tem impulsionado avanços significativos em simulações de equilíbrio de fases (Potoff; Siepmann, 2001; Eggimann; Sun; DeJaco; Singh; Ahsan; Josephson; Siepmann, 2020; Siepmann; Martin, 1998). Neste estudo, adotamos também o modelo TraPPE-small (Transferable Potentials for Phase Equilibria), cuja parametrização foi desenvolvida para reproduzir as propriedades termodinâmicas, em particular no contexto de equilíbrio líquido-vapor. Reconhecido por sua transferibilidade, o TraPPE-small é referência na predição de diagramas de fase e propriedades críticas, tanto para substâncias puras quanto para misturas complexas, sob diversas condições termodinâmicas (Potoff; Siepmann, 2001; Eggimann; Sun; DeJaco; Singh; Ahsan; Josephson; Siepmann, 2020). Foi parametrizado com base em dados experimentais, de modo a reproduzir com precisão as propriedades críticas e o equilíbrio de fases de diversas substâncias. Os parâmetros de Lennard-Jones e as cargas elétricas associadas a este modelo estão apresentados na Tabela ??, enquanto a Figura 20 ilustra a representação molecular típica adotada.

Tabela 3 – Parâmetros do modelo TraPPE-small para simulação do CO₂.

σ_{C-C} (Å)	ϵ_{C-C}/k_B (K)	σ_{O-O} (Å)	ϵ_{O-O}/k_B (K)	q_C (e)	q_O (e)	r_{OC} (Å)
2.800	27.0	3.050	79.0	+0.700	-0.350	1.16

Parâmetros do modelo TraPPE-small conforme descrito em (Potoff; Siepmann, 2001).

O modelo TraPPE-small emprega um potencial do tipo Lennard-Jones (12-6) para descrever as interações de van der Waals entre os átomos, dado por:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (91)$$

onde r representa a distância entre dois átomos, ε é a profundidade do poço de potencial e σ define o diâmetro efetivo da partícula. Além das interações de van der Waals, as forças eletrostáticas são descritas pelo potencial de Coulomb:

$$U_{\text{ele}}(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (92)$$

onde q_i e q_j são as cargas elétricas dos átomos i e j , enquanto ε_0 corresponde à permissividade elétrica do vácuo.

A validação do modelo é realizada por meio de simulações de Monte Carlo utilizando o *Gibbs Ensemble Monte Carlo* (GEMC) (Potoff; Siepmann, 2001). O equilíbrio líquido-vapor é estabelecido quando as condições de igualdade dos potenciais químicos, pressões e temperaturas entre as fases coexistentes são satisfeitas:

$$\mu_L = \mu_V, \quad P_L = P_V, \quad T_L = T_V. \quad (93)$$

Além disso, o fator de compressibilidade Z é empregado como critério de qualidade para a validação das simulações:

$$Z = \frac{PV}{Nk_B T}, \quad (94)$$

onde P representa a pressão do vapor, V é o volume total do sistema, N corresponde ao número de moléculas e k_B é a constante de Boltzmann. A Figura 22 apresenta a curva de coexistência líquido-vapor prevista pelo modelo TraPPE-small para diferentes substâncias, comparando os resultados obtidos com dados experimentais.

A análise comparativa entre dados experimentais e simulações utilizando o TraPPE-small revela concordância quantitativa nas propriedades termodinâmicas essenciais, como pressão de vapor, densidade crítica e entalpia de transição de fase. Essa precisão, observada mesmo em regimes próximos ao ponto crítico, sustenta a parametrização do modelo, que integra potenciais de curto e longo alcance sem comprometer a eficiência computacional. A capacidade do TraPPE-small em capturar não apenas equilíbrios líquido-vapor, mas também anomalias termodinâmicas em fluidos supercríticos, reforça sua adoção em estudos de materiais porosos e sistemas confinados, onde a representação de interações moleculares locais é de extrema importância. O algoritmo do modelo, evidenciado pela reprodução de diagramas de fase em extensas faixas de temperatura e pressão, o posiciona como referência para a investigação de fenômenos cooperativos em sistemas nanoscópicos, como adsorção em zeólitas ou dinâmica interfacial em membranas.

Figura 22 – Curva de coexistência Líquido-Vapor.

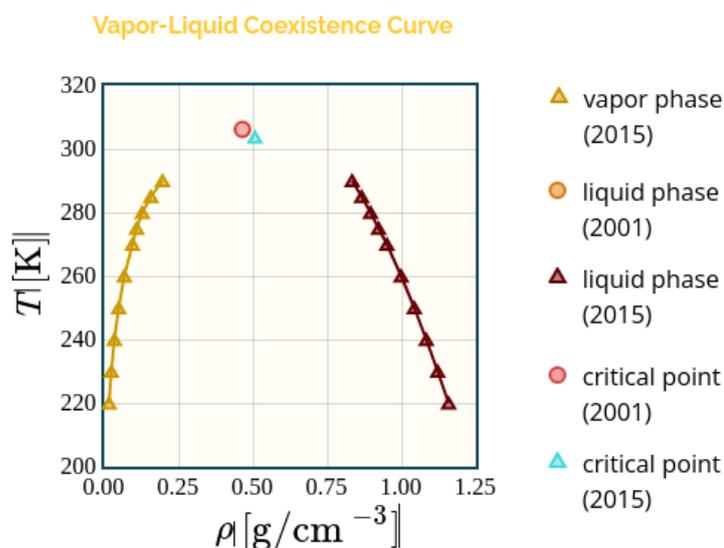


Ilustração da curva de coexistência líquido-vapor obtida pelo modelo TraPPE-small. Adaptado de (Potoff; Siepmann, 2001).

3.8.3 Detalhes das Simulações

As simulações de dinâmica molecular realizadas neste estudo foram conduzidas utilizando o software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Plimpton; Thompson; Moore; Kohlmeyer; Berger, 2004), uma das ferramentas mais utilizadas para modelagem de sistemas moleculares devido à sua flexibilidade, escalabilidade e capacidade de lidar com diferentes potenciais de interação. O LAMMPS foi escolhido devido à sua eficiência computacional, permitindo a realização de simulações paralelas em larga escala, fator essencial para capturar a dinâmica molecular do CO₂ em diferentes condições termodinâmicas sem comprometer a precisão dos cálculos (Plimpton; Thompson; Moore; Kohlmeyer; Berger, 2004). O objetivo principal dessas simulações foi avaliar o comportamento termodinâmico e estrutural do CO₂ utilizando os modelos TraPPE-small e EPM2, explorando desde a região de coexistência líquido-vapor até o regime supercrítico.

O *ensemble* utilizado foi o *NPT* (Número de partículas, Pressão e Temperatura constantes), garantindo que o sistema evoluísse mantendo as propriedades termodinâmicas apropriadas para a investigação das fases de interesse. Esse *ensemble* foi escolhido porque permite a flutuação do volume do sistema, o que é essencial para descrever corretamente transições de fase, garantindo que a densidade do CO₂ seja ajustada conforme a pressão imposta (Frenkel; Smit, 2002; Tuckerman, 2010). O controle da temperatura foi realizado utilizando o termostato de Nosé-Hoover (Nosé, 1984; Hoover, 1985), enquanto a pressão foi mantida constante com o barostato de Nosé-Hoover (Martyna; Tobias; Klein, 1994). Este método permite a correta amostragem do espaço de fases em condições isotérmicas e isobáricas, reproduzindo adequada-

mente as flutuações esperadas para sistemas moleculares em equilíbrio.

• Configuração Inicial e Parâmetros dos Modelos

A configuração inicial do sistema foi composta por 512 moléculas de CO₂, cada uma descrita por uma topologia rígida contendo três átomos (um carbono e dois oxigênios), dois vínculos C–O e um ângulo O–C–O fixado em 180°, conforme o modelo EPM2. A geometria molecular e os parâmetros de interação (massa, cargas parciais, parâmetros de Lennard-Jones e constantes de força) foram definidos a partir do arquivo de topologia com base nos dados de Harris e Yung (Harris; Yung, 1995). As moléculas foram organizadas em uma célula cúbica com condições de contorno periódicas, e o volume total foi ajustado para refletir a densidade experimental da fase de interesse (líquida ou supercrítica). A configuração foi expandida a partir da célula unitária inicial ($L_x = L_y = L_z = 4,9 \text{ \AA}$), permitindo a correta termalização e relaxação estrutural do sistema antes da coleta de dados.

As diferenças nos parâmetros de Lennard-Jones, apresentados na Tabela 1, afetam diretamente a intensidade e o alcance das interações de van der Waals entre as moléculas de CO₂, enquanto as diferentes distribuições de carga eletrostática influenciam as forças quadrupolares e de indução, impactando propriedades como densidade, pressão crítica e comportamento na fase supercrítica. Essa distinção se torna especialmente relevante em condições de alta pressão, onde a contribuição das interações intermoleculares é amplificada.

• Condições de Simulação e Coleta de Dados

As simulações foram realizadas em diferentes condições de pressão, com valores variando entre 1 atm e 150 atm, cobrindo tanto a região subcrítica quanto o regime supercrítico do CO₂. Para cada pressão, considerou-se uma faixa de temperaturas de 228 K a 500 K. Inicialmente, o sistema foi submetido a uma etapa de equilíbrio composta por duas fases: uma integração inicial de 10 ps sob ensemble NVT rígido (`fix rigid/nvt/small`) e, em seguida, 200 ps sob ensemble NPT rígido isotrópico (`fix rigid/npt/small`), totalizando aproximadamente 210 ps de termalização e equilíbrio. Após esse processo, os dados da simulação foram coletados durante 2,4 ns na fase de produção, com propriedades termodinâmicas, estruturais (RDFs) e dinâmicas (MSD e viscosidade) sendo registradas em intervalos apropriados para análise estatística.

A frequência de amostragem para os observáveis variou conforme a propriedade: os dados de viscosidade foram obtidos via formalismo de Green–Kubo a partir da correlação das componentes de tensão de cisalhamento (p_{xy} , p_{xz} , p_{yz}), enquanto os dados de difusão foram extraídos por meio do deslocamento médio quadrático das espécies atômicas.

A implementação rigorosa dos métodos de simulação, aliada à escolha apropriada dos modelos moleculares, permite uma caracterização detalhada das propriedades termodinâmicas e estruturais do CO₂ ao longo de um amplo intervalo de temperaturas e pressões. A análise dos observáveis simulados — como densidade, coeficiente de difusão, viscosidade, função de distribuição radial (RDF) e capacidade calorífica — possibilita uma avaliação criteriosa das diferenças entre os modelos EPM2 e TraPPE-small, destacando suas respectivas vantagens e limitações na descrição do comportamento do CO₂ em diferentes regimes termodinâmicos.

No capítulo seguinte, apresentam-se os resultados obtidos para cada uma dessas propriedades, permitindo uma comparação quantitativa entre as previsões dos modelos e os dados experimentais disponíveis. Essa análise possibilita identificar qual modelo reproduz com maior fidelidade as características estruturais e termodinâmicas do CO₂, bem como apontar as condições nas quais suas previsões se distanciam dos valores experimentais.

4 RESULTADOS

Neste capítulo, apresentamos os resultados das simulações realizadas para a análise do comportamento termodinâmico e dinâmico do CO₂ com diferentes modelos computacionais. Investigamos propriedades críticas e supercríticas, transições de fase líquido-vapor e funções termodinâmicas como densidade, capacidade calorífica e compressibilidade sob diversas condições de pressão e temperatura. Além disso, exploramos propriedades dinâmicas, incluindo o deslocamento médio quadrático (MSD), coeficientes de difusão e viscosidade, bem como a função de distribuição radial (RDF), que caracteriza as interações intermoleculares e a organização estrutural do CO₂. Os resultados são comparados com dados experimentais disponíveis, permitindo avaliar a precisão dos modelos e identificar suas limitações. Este capítulo integra análises estruturais, dinâmicas e termodinâmicas, fornecendo uma visão ampla do comportamento do CO₂, com relevância para aplicações científicas e industriais.

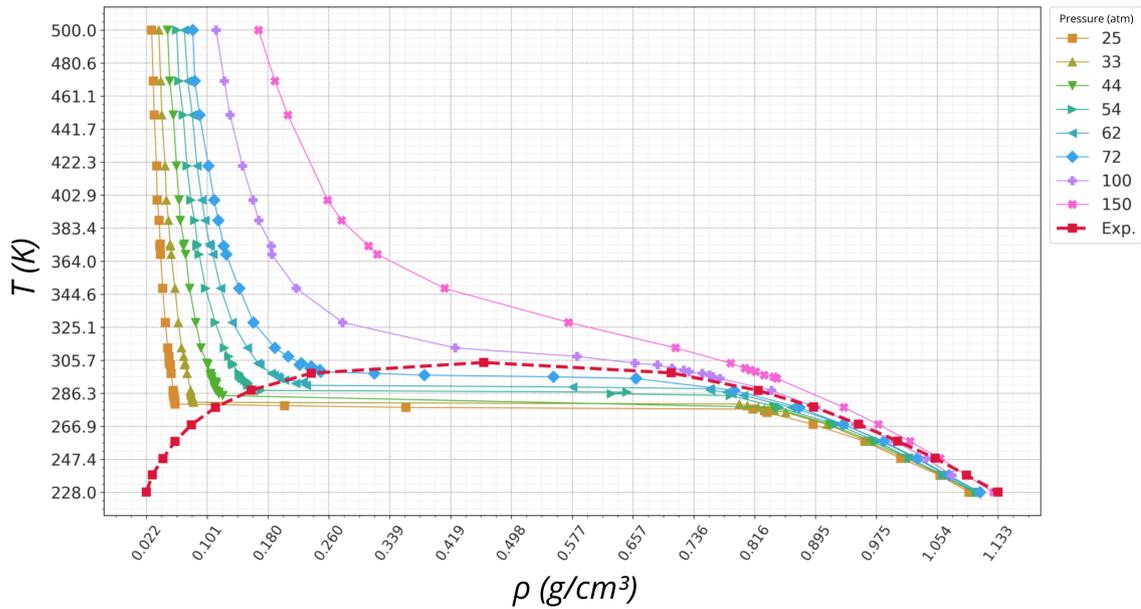
4.1 Comportamento Termodinâmico

A análise do comportamento termodinâmico do dióxido de carbono (CO₂) em diferentes condições de pressão e temperatura é essencial para compreender as transições de fase líquido-vapor, bem como as propriedades críticas e supercríticas dessa substância.

4.1.1 Diagramas de Fases e Coexistência Líquido-Vapor

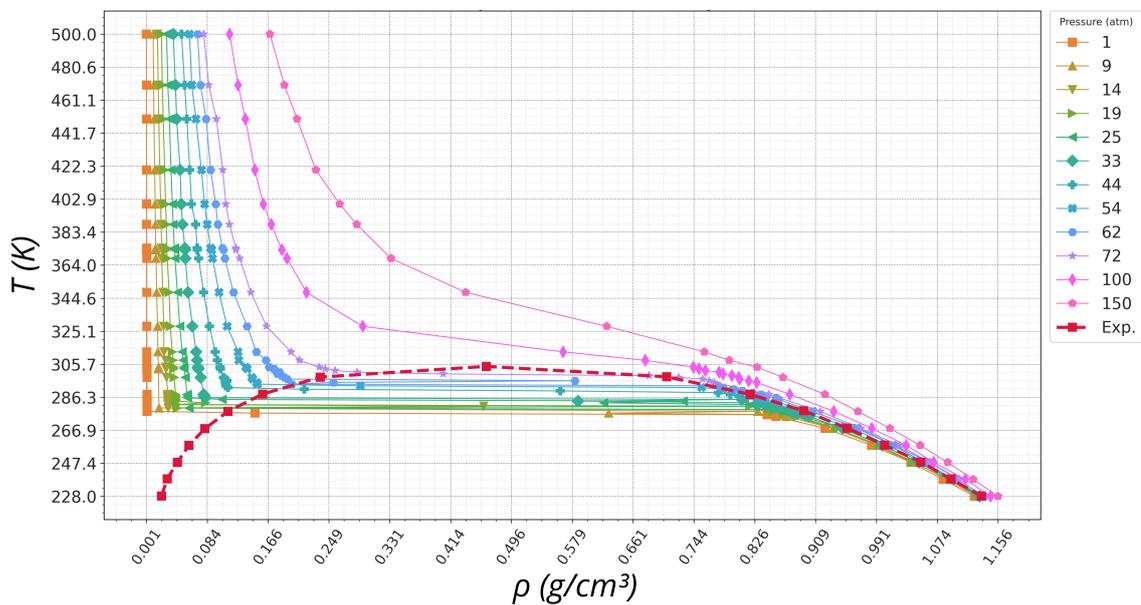
O trabalho seminal de Guggenheim (Guggenheim, 1945) estabeleceu as bases para a compreensão da coexistência de fases, especialmente nas proximidades do ponto crítico, onde as densidades das fases líquida e gasosa se tornam indistinguíveis. Esses diagramas são ferramentas fundamentais para a visualização de como as densidades líquida e gasosa evoluem ao longo das isóbaras, destacando as condições de coexistência, de acordo com os diagramas descritos pelas figuras 23 e 24.

Figura 23 – Diagrama da Temperatura pela Densidade — TraPPE-small.



Isóbaras de Temperatura vs. Densidade (T vs. ρ) para o CO₂, utilizando o modelo TraPPE-small. As densidades representadas correspondem aos valores médios obtidos nas simulações para cada par de temperatura e pressão. A linha tracejada em vermelho representa os dados experimentais da Referência (Harris; Yung, 1995). Elaborado pelo autor.

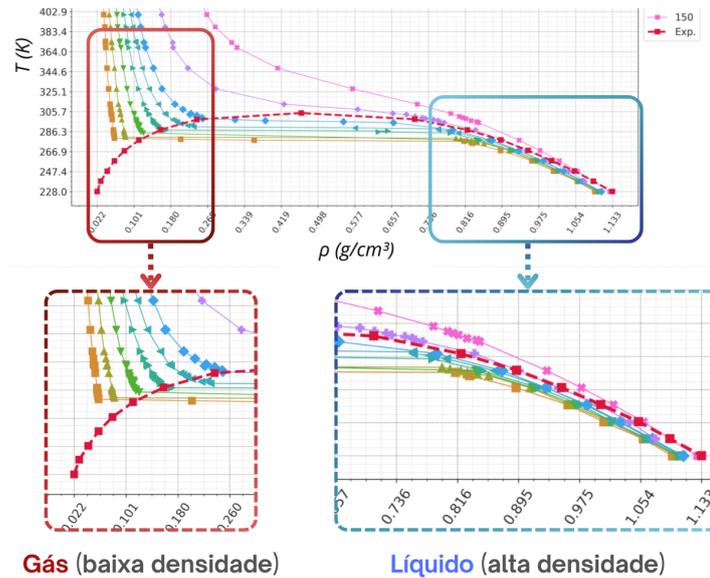
Figura 24 – Diagrama da Temperatura pela Densidade — EPM2.



Isóbaras de Temperatura vs. Densidade (T vs. ρ) para o CO₂, utilizando o modelo EPM2. As densidades representadas correspondem aos valores médios obtidos nas simulações para cada par de temperatura e pressão. A linha tracejada em vermelho representa os dados experimentais da Referência (Harris; Yung, 1995). Elaborado pelo autor.

Para pressões subcríticas, observa-se a existência de dois ramos distintos, conforme ilustrado na Figura 25: um representando a fase líquida, com alta densidade, e outro associado à fase gasosa, de baixa densidade.

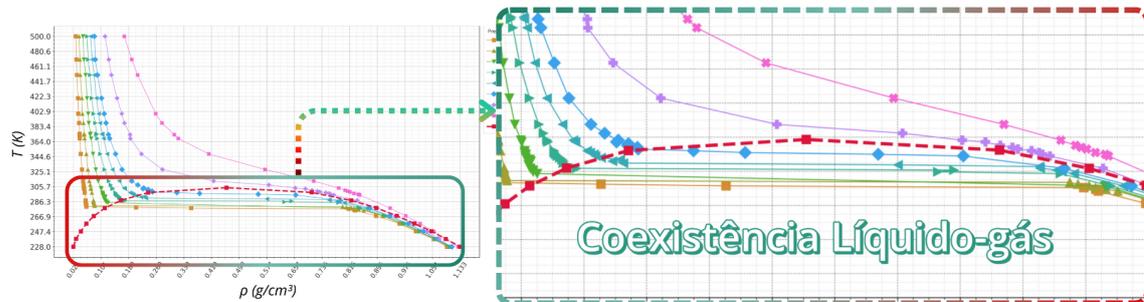
Figura 25 – Demonstração dos regimes de baixa e alta densidade.



Demonstração das regiões de baixa à esquerda e alta densidade à direita, caracterizando os estados gasoso e líquido, respectivamente. Elaborado pelo autor.

À medida que a temperatura se aproxima do ponto crítico, esses ramos convergem, fundindo-se em uma densidade única no ponto crítico, como demonstrado pela Figura 26.

Figura 26 – Região de coexistência líquido-gás para o CO₂ simulada com o modelo TraPPE-small.



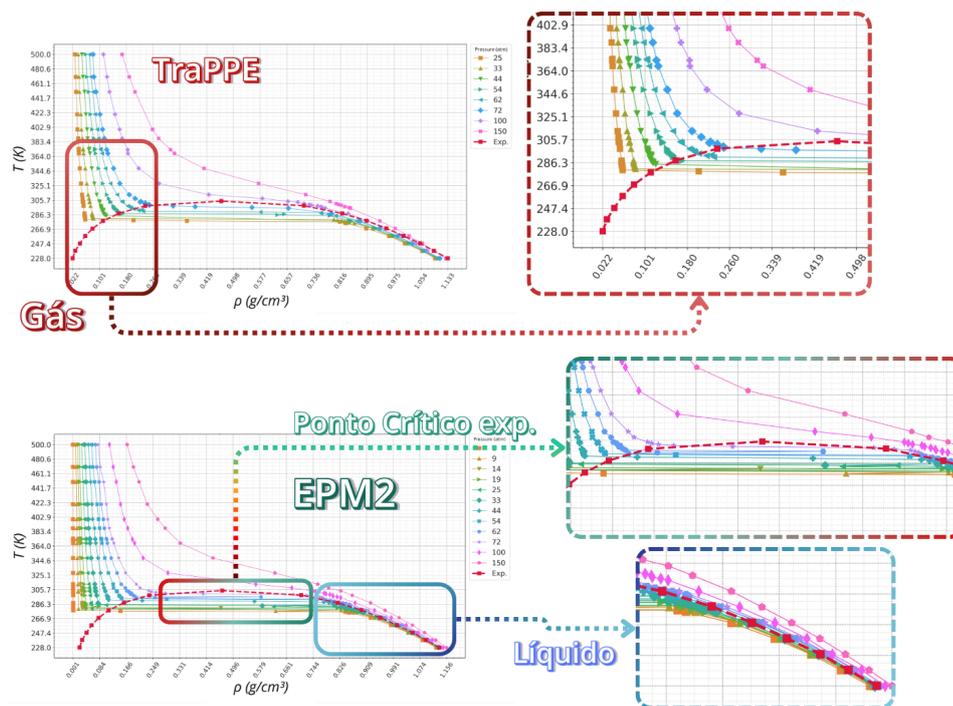
À esquerda, as curvas de isóbara (T vs. ρ) são apresentadas em toda a faixa de densidades e temperaturas. À direita, é mostrado um recorte ampliado da região de coexistência, evidenciando a separação entre as fases líquida e gasosa em pressões subcríticas. A linha tracejada em vermelho representa os dados experimentais extraídos de Ref. (Harris; Yung, 1995). Elaborado pelo autor.

Os valores experimentais bem estabelecidos para o CO₂, com $P_c = 72,9$ atm e $T_c = 304,2$ K (Span; Wagner, 1996; A. michels; Michels, 1937; Duschek; Kleinrahm; Wagner, 1990; Ely; Haynes; Bain, 1989), servem como referência para validar os modelos computacionais empregados neste estudo. Os resultados das simulações realizadas com os modelos TraPPE-small e EPM2 são apresentados nas Figuras 23 e 24, que mostram diagramas de temperatura versus densidade (T vs. ρ) para diferentes isóbaras. As densidades simuladas foram comparadas com dados experimentais

obtidos de Ref. (Harris; Yung, 1995).

Os modelos analisados demonstraram a capacidade de reproduzir a região de coexistência gás-líquido, que é fundamental para a análise de transições de fase. Essa região delimita as condições de pressão e temperatura nas quais o CO_2 pode existir em duas fases distintas: gás (baixa densidade) ou líquido (alta densidade) (Diaz-herrera; Ramirez-santiago; Moreno-raza, 2005; A. michels; Michels, 1937). Observou-se que o modelo TraPPE-small apresenta maior precisão na descrição da fase gasosa, especialmente em baixas temperaturas, enquanto o EPM2 mostrou melhor desempenho na previsão das densidades da fase líquida. Além disso, o EPM2 demonstrou alinhamento mais fiel com o ponto crítico experimental, enquanto a isóbara crítica do TraPPE-small encontra-se ligeiramente deslocada para valores inferiores de pressão crítica, como podemos observar pela Figura 27.

Figura 27 – Comparação entre os modelos TraPPE-small (acima) e EPM2 (abaixo) para o CO_2 , com base nas curvas de isóbara (T vs. ρ).



As regiões destacadas ilustram o comportamento do fluido em diferentes regimes: gás, líquido e proximidade do ponto crítico experimental (linha tracejada vermelha). É possível observar que o modelo TraPPE-small tende a subestimar as densidades da fase líquida, enquanto o EPM2 apresenta melhor concordância com os dados experimentais ao longo da curva de coexistência líquido-gás. As figuras ampliadas realçam o desempenho relativo de cada modelo nas diferentes faixas de densidade. Dados experimentais extraídos de Ref. (Harris; Yung, 1995). Elaborado pelo autor.

Para complementar a análise, as Figuras 28 e 29 apresentam os diagramas de pressão versus densidade (P vs. ρ), que detalham o comportamento ao longo da linha de coexistência até o ponto crítico. Esse diagrama permite identificar as regiões correspondentes às fases líquida e gasosa, bem como a região de coexistência, conhecida como curva binodal. À medida que a temperatura se aproxima do ponto crítico,

tico, a região de coexistência diminui gradualmente até desaparecer, caracterizando a transição contínua no ponto crítico. Ambos os modelos apresentaram boa concor-

Figura 28 – Diagrama P vs. ρ para o modelo TraPPE-small.

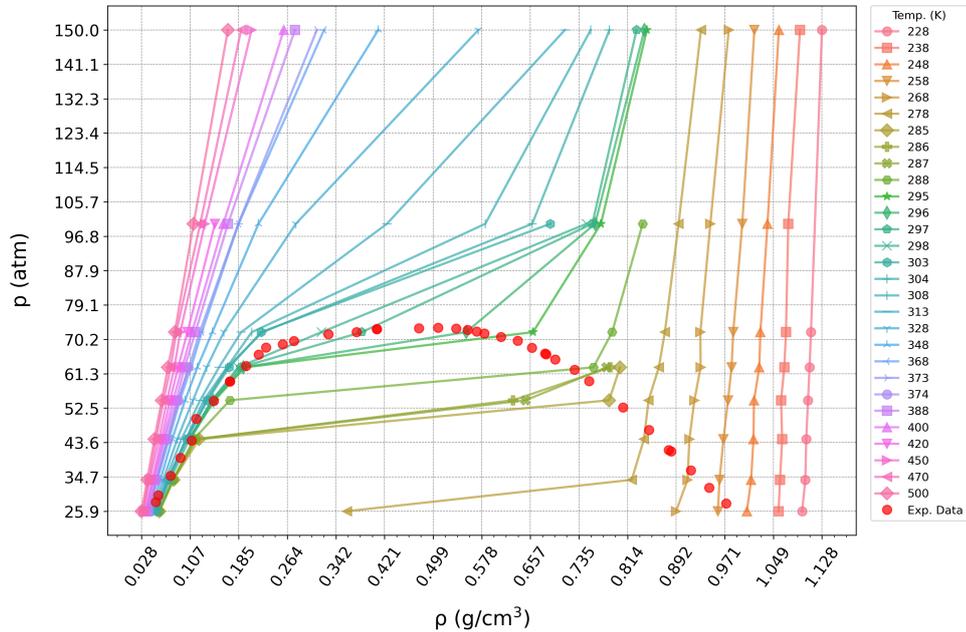


Diagrama P vs. ρ para o modelo TraPPE-small. Os dados experimentais foram obtidos de Ref. (Duschek; Kleinrahm; Wagner, 1990). Elaborado pelo autor.

Figura 29 – Diagrama P vs. ρ para o modelo EPM2.

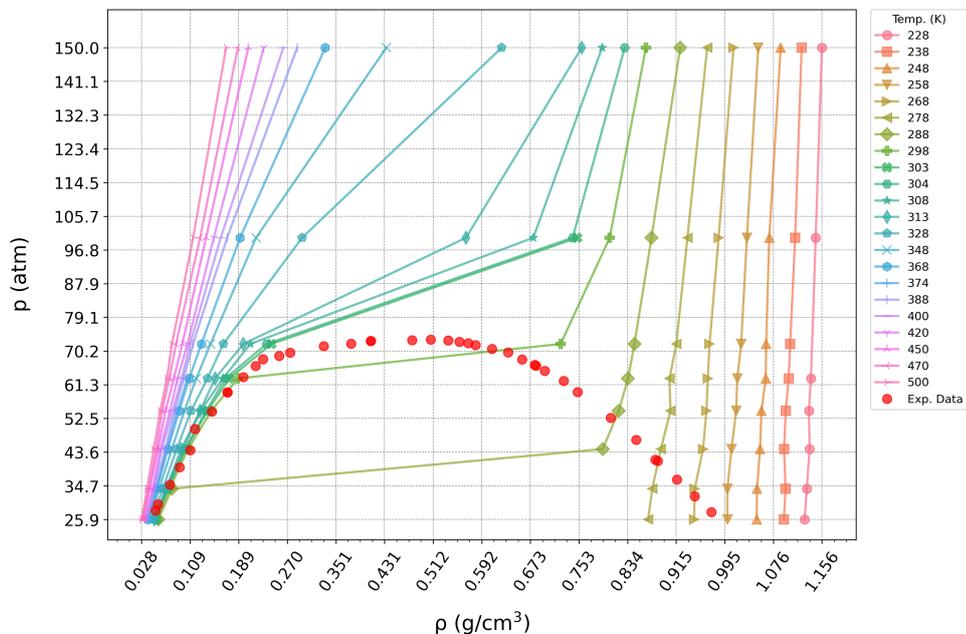


Diagrama P vs. ρ para o modelo TraPPE-small. Os dados experimentais foram obtidos de Ref. (Duschek; Kleinrahm; Wagner, 1990). Elaborado pelo autor.

dância com os dados experimentais, demonstrando sua eficácia na reprodução das propriedades termodinâmicas gerais do CO_2 . Ainda que simulações mais longas e

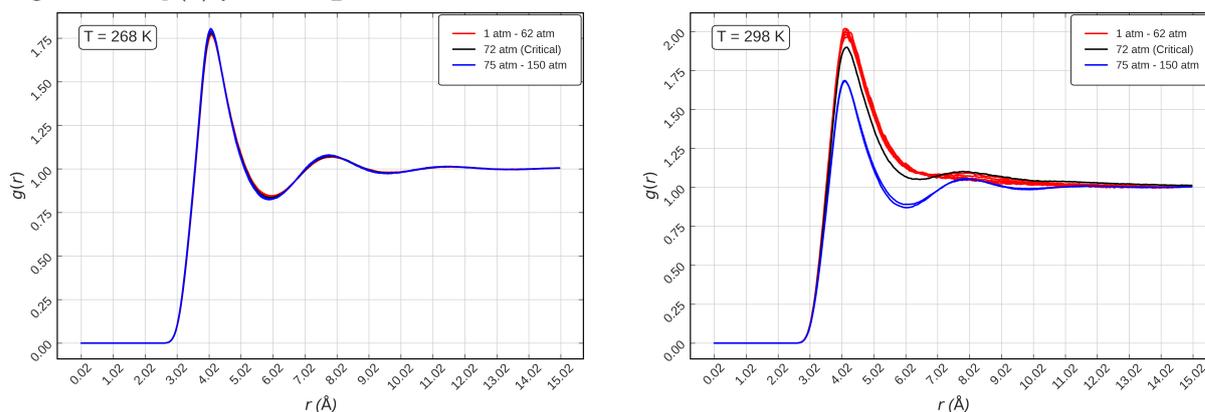
sistemas maiores possam refinar a precisão dos resultados, os modelos computacionais utilizados forneceram informações valiosas sobre o comportamento do CO₂ em diferentes condições termodinâmicas, incluindo a descrição das propriedades críticas e a representação das regiões de coexistência com elevada consistência.

4.1.2 Análise da Função de Distribuição Radial

Como visto anteriormente, a função de distribuição radial ($g(r)$) fornece informações cruciais sobre a organização estrutural do CO₂ em diferentes regimes termodinâmicos. Nesta análise, examinamos os resultados obtidos com os modelos rígidos utilizados, TraPPE-small e EPM2, considerando condições que abrangem desde o estado líquido (268 K, 1 até 150 atm) até o regime supercrítico (328 K, 1 até 150 atm), ou seja, todo range de pressões.

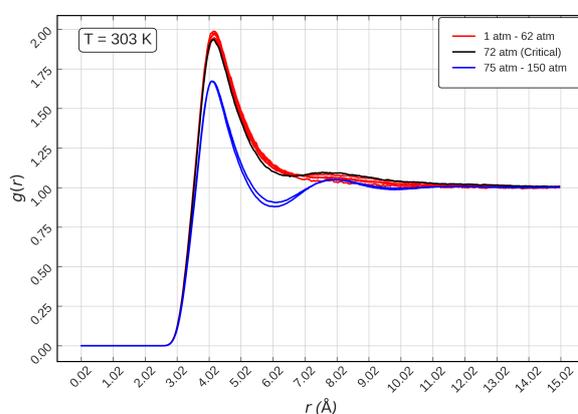
As Figuras 30a-30d mostram a evolução estrutural descrita pelo modelo TraPPE-small em diferentes condições termodinâmicas. No estado líquido a 268 K e 1 atm (Fig. 30a), observa-se um primeiro pico pronunciado em $r = 3,1 \text{ \AA}$, indicando forte ordenação de curto alcance característica de sistemas líquidos, com interações intermoleculares mais intensas que as observadas no modelo EPM2.

Conforme a temperatura aumenta, a ordem molecular alternada característica de sistemas líquidos manifesta-se claramente no padrão de decaimento radial, onde oscilações sucessivas da RDF diminuem em amplitude com o aumento da distância da partícula de referência. Quando a pressão é elevada, o empacotamento molecular mais denso resulta em redução da altura do pico principal, enquanto sua posição mantém-se inalterada. Mesmo a 298 K, a RDF preserva seu pico característico em torno de $3,1 \text{ \AA}$, indicando o início de desordem molecular predominantemente devido a efeitos térmicos. O sistema mantém estrutura líquida sob diferentes pressões, embora o enfraquecimento progressivo dos picos seja consistente com uma transição aproximando-se - porém não atingindo plenamente - o comportamento supercrítico. O modelo TraPPE captura interações moleculares ligeiramente mais intensas que o EPM2, conforme evidenciado pela maior amplitude do pico da RDF nesta temperatura. Com o aumento da temperatura para 303 K, próximo ao ponto crítico do CO₂, observa-se o alargamento e redução de amplitude do primeiro pico da RDF, enquanto as oscilações além deste pico são virtualmente suprimidas. Este comportamento sinaliza a ruptura da estrutura líquida e a transição para condições supercríticas. Embora o sistema exiba características típicas de fase gasosa, persiste uma ordem residual semelhante à líquida, particularmente em pressões elevadas onde o primeiro pico mantém-se mais proeminente que no modelo EPM2. Finalmente, a 328 K, a função de distribuição radial para CO₂ apresenta redução significativa na amplitude do primeiro pico, refletindo a transição para a fase gasosa. Neste regime, $g(r)$ converge rapidamente para a unidade em distâncias maiores, comportamento característico da

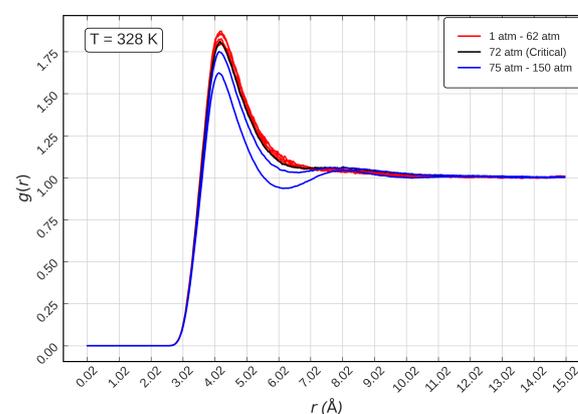
Figura 30 – $g(r)$ para CO_2 simulados com o TraPPE-small.

(a) 268 K, 1 atm

(b) 298 K, 1 atm



(c) 303 K, 150 atm



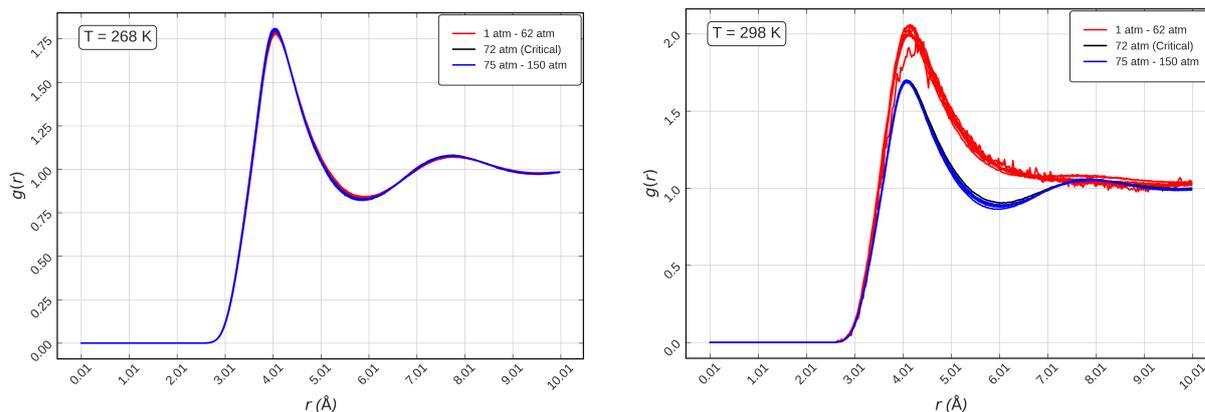
(d) 328 K, 150 atm

Resultados da $g(r)$ para CO_2 obtidos com o TraPPE-small para as temperaturas 268 K, 298 K, 303 K e 328 K. Elaborado pelo autor.

distribuição quase aleatória de moléculas em fase gasosa. Sob altas pressões (150 atm), observa-se a persistência de ordem residual de curto alcance, embora a estrutura global mantenha características predominantemente gasosas.

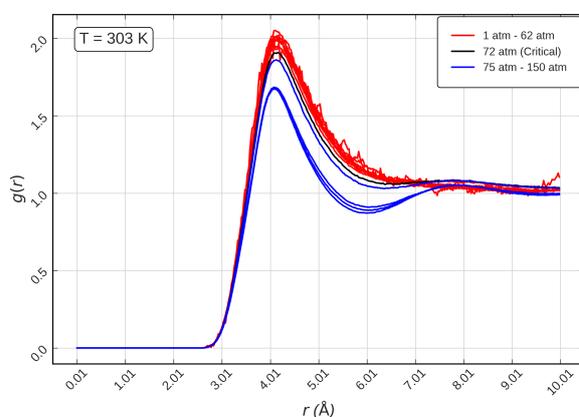
Para o modelo EPM2, temos que a transição estrutural mostra características distintas (Figuras 31a-31d). No estado líquido (268 K, 1 atm; Fig. 31a), o primeiro pico ocorre a uma distância ligeiramente maior ($r = 3.8 \text{ \AA}$) com amplitude inferior ($g(r) \approx 2.9$) em comparação ao TraPPE-small, sugerindo interações intermoleculares menos intensas. A posição do primeiro pico mostra-se relativamente invariante com a pressão, enquanto sua amplitude ($g(r) \approx 2.4$) diminui ligeiramente devido ao empacotamento molecular mais compacto em pressões elevadas.

Quando a temperatura aumenta a 298 K, Figura 31b, o primeiro pico não sofre deslocamento significativo, mas sua amplitude reduz-se ($g(r) \approx 2.4$), sugerindo aumento da desordem térmica. A ordem estrutural mantém-se robusta sob diferentes pressões, embora as oscilações além do primeiro pico tornem-se menos pronunciadas além de $r > 7 \text{ \AA}$, refletindo uma transição para uma fase intermediária entre o estado líquido e desordenado. A 303 K, Figura 31c, próximo ao ponto crítico do CO_2 , a RDF exhibe

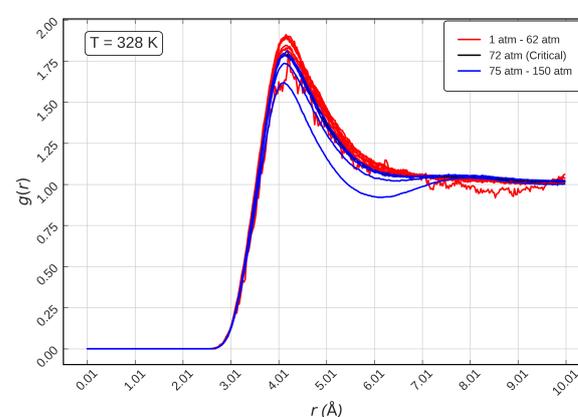
Figura 31 – $g(r)$ para CO_2 simulados com o modelo EPM2.

(a) 268 K, 1 atm

(b) 298 K, 1 atm



(c) 303 K, 150 atm



(d) 328 K, 150 atm

Resultados da $g(r)$ para CO_2 obtidos com o modelo EPM2 para as temperaturas 268 K, 298 K, 303 K e 328 K. Elaborado pelo autor.

alargamento significativo ($\text{FWHM} = 1.1 \text{ \AA}$) e redução adicional na amplitude do pico ($g(r) \approx 1.8$), indicando perda da estrutura líquida à medida que o sistema entra na fase supercrítica. Em distâncias maiores, o achatamento da RDF revela correlações intermoleculares substancialmente reduzidas, um comportamento característico de gases.

Finalmente, a 328 K (Figura 31d), observa-se uma diminuição progressiva na altura do primeiro pico da função de distribuição radial, variando de aproximadamente $g(r) \approx 1.9$ em baixas pressões para valores próximos de 1.6 em pressões elevadas. Apesar dessa redução, ainda há indícios de ordem de curto alcance, evidenciada pelo pico em $r \approx 4 \text{ \AA}$. A função $g(r)$ converge para 1 para distâncias superiores a $r > 8 \text{ \AA}$, refletindo um arranjo molecular menos estruturado, típico da transição para regime supercrítico ou quase-gasoso. Em altas pressões (até 150 atm), a presença de estrutura residual sugere que o sistema mantém certo grau de correlação intermolecular, ainda que reduzido.

A comparação direta entre os modelos revela diferenças estruturais do CO_2 . O TraPPE-small apresenta amplitudes de pico sistematicamente superiores, com valo-

res médios aproximadamente 15% maiores que os observados no EPM2, indicando interações intermoleculares mais intensas. Esta diferença é particularmente evidente no regime supercrítico, onde o TraPPE mantém coordenação residual significativa ($g(r) \approx 1.5$ a 328 K e 150 atm) enquanto o EPM2 converge para perfil quase ideal ($g(r) \approx 1.2$). Quanto à sensibilidade térmica, o EPM2 exibe redução 20% mais acentuada na altura do primeiro pico entre 268-328 K, sugerindo transição estrutural mais abrupta. Notavelmente, nas proximidades do ponto crítico (303 K), o TraPPE preserva maior estruturação ($g(r) \approx 2.1$) comparado ao EPM2 ($g(r) \approx 1.8$), com diferença relativa de aproximadamente 17%.

Estas disparidades são atribuíveis a dois fatores físicos: o maior momento quadrupolar efetivo do TraPPE-small ($Q = -1.378$ DÅ versus -1.294 DÅ no EPM2), que favorece correlações orientacionais, e parâmetros de van der Waals distintos, com o TraPPE exibindo poço de potencial 10% mais profundo. Ambos os modelos capturam qualitativamente a transição líquido-gás e regime supercrítico, porém o TraPPE-small demonstra melhor concordância quantitativa com dados experimentais (Harris; Yung, 1995), especialmente na região crítica, pois onde as flutuações estruturais são mais pronunciadas.

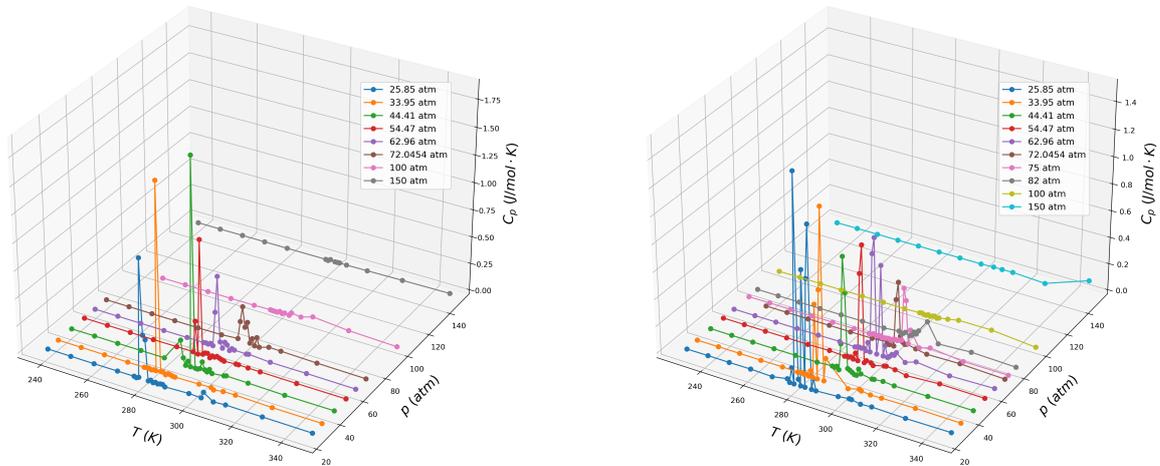
4.1.3 Capacidade Calorífica a Pressão Constante — C_p

A análise da capacidade calorífica específica a pressão constante (C_p) em função da temperatura, apresentada nas Figuras 32a e 32b, demonstra características típicas das transições de fase de primeira ordem. Durante a transição líquido-gás, ambos os modelos exibem descontinuidades em C_p , que estão associadas ao calor latente liberado durante a mudança de fase. À medida que o sistema se aproxima do ponto crítico, essas descontinuidades evoluem para máximos bem definidos, indicando o desaparecimento do calor latente e a transição contínua típica do regime supercrítico.

Esses máximos em C_p observados no regime supercrítico estão diretamente relacionados à *linha de Widom* — uma extensão termodinâmica do ponto crítico que conecta regiões de comportamento semelhante a líquido e gás (Widom, 1965; Stanley, 1971). Tal comportamento é evidenciado na Figura ??, onde observa-se uma crista de máximos de C_p ao longo de temperaturas acima de T_c , especialmente entre 310 K e 330 K, para pressões em torno e acima da crítica. Essa linha desempenha um papel importante na descrição das propriedades estruturais e termodinâmicas do CO₂ supercrítico, identificando a transição gradual entre as regiões dominadas por densidades altas (líquido-like) e baixas (gás-like) (Span; Wagner, 1996; Nieto-draghi; Bruin; Pérez-pellitero; Bonet avalos; Mackie, 2007; Brazhkin; Fomin; Lyapin; Ryzhov; Tsiok, 2011; Xu; Kumar; Buldyrev; Chen; Poole; Sciortino; Stanley, 2005).

Os resultados indicam que os modelos TraPPE-small e EPM2 capturam com sucesso essas propriedades críticas, mesmo com diferenças em suas parametrizações.

Figura 32 – Diagramas da capacidade calorífica a pressão constante (C_p) em função da temperatura para o CO_2 .



(a) C_p — TraPPE

(b) C_p — EPM2

Capacidade calorífica a pressão constante (C_p) em função da temperatura para o CO_2 , utilizando os modelos TraPPE-small (a) e EPM2 (b).

O modelo EPM2 apresenta um alinhamento mais consistente com os picos esperados em C_p , particularmente nas proximidades do ponto crítico, enquanto o TraPPE-small também se mostra eficaz na descrição do comportamento em condições supercríticas. Ambos os modelos identificam com precisão a linha de Widom, reforçando sua capacidade de caracterizar o comportamento termodinâmico do CO_2 em um amplo intervalo de condições. As tendências observadas em C_p estão em concordância com os dados experimentais relatados na literatura, como os trabalhos de Span e Wagner (Span; Wagner, 1996), que utilizaram dados calorimétricos para refinar equações de estado do CO_2 , e Duschek et al. (Duschek; Kleinrahm; Wagner, 1990), que destacaram o comportamento crítico em experimentos. A boa concordância com essas referências sublinha a utilidade de ambos os modelos para investigar fenômenos críticos e transições de fase em CO_2 , fornecendo uma base sólida para aplicações industriais e acadêmicas.

4.2 Comportamento Dinâmico

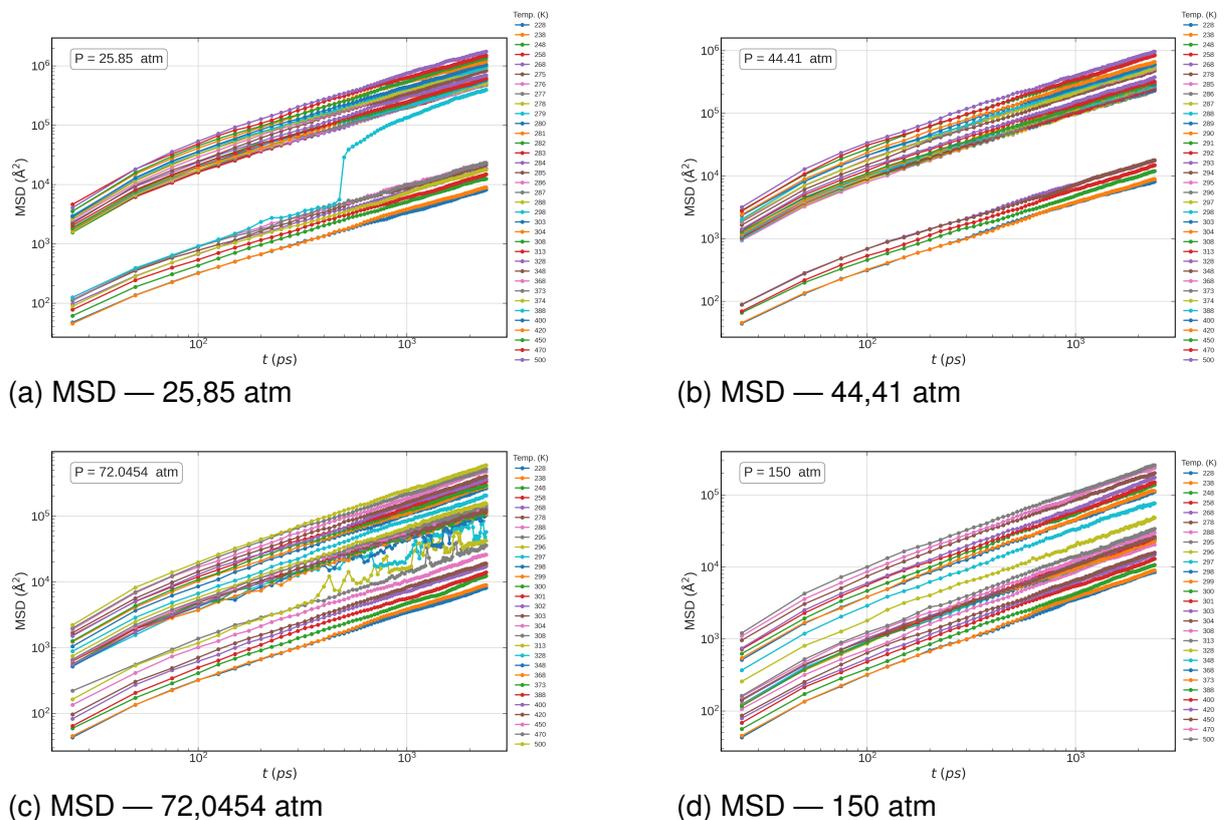
O comportamento dinâmico do CO_2 revela fenômenos fundamentais que não são totalmente descritos pela termodinâmica de equilíbrio. Próximo ao ponto crítico, observa-se um aumento significativo nas flutuações de densidade e um possível “desaceleramento crítico” associado a tempos de relaxação mais longos, especialmente em propriedades estruturais. No entanto, as propriedades de transporte como difusividade e viscosidade não apresentam máximos ou mínimos universais nesse ponto.

Em geral, a viscosidade tende a diminuir com o aumento da temperatura, enquanto a difusividade cresce gradualmente, especialmente no regime supercrítico. Essa transição dinâmica entre comportamentos tipo líquido e tipo gás é essencial para entender a eficiência do CO₂ supercrítico em aplicações industriais, como extração e catálise, onde propriedades de transporte otimizadas são cruciais.

4.2.1 Deslocamento Quadrático Médio — MSD

A análise do Deslocamento Quadrático Médio (MSD) é uma ferramenta poderosa para identificar os diferentes regimes dinâmicos do CO₂ em várias condições termodinâmicas, distinguindo entre fases gasosas altamente difusivas e fases líquidas menos difusivas. Esse comportamento é bem ilustrado na Figura 33(a) em pressões subcríticas, como $P = 25,85$ atm, onde a fase líquida densa apresenta valores significativamente menores de MSD devido à menor mobilidade molecular, enquanto a fase gasosa mantém altos valores de MSD, indicando maior liberdade de movimento. Conforme a pressão aumenta, observa-se uma mudança nas dinâmicas moleculares. Na isóbara de $P = 44,41$ atm, mostrada na Figura 33(b), a distinção entre os valores de MSD das fases gasosa e líquida torna-se menos evidente.

Figura 33 – Deslocamento Quadrático Médio (MSD) para o CO₂ utilizando o modelo TraPPE-small.



Resultados do Deslocamento Quadrático Médio (MSD) para o CO₂ em diferentes pressões obtidos com o modelo TraPPE-small.

Ao aproximar-se do ponto crítico, representado por $P = 72,04$ atm na Figura 33(c),

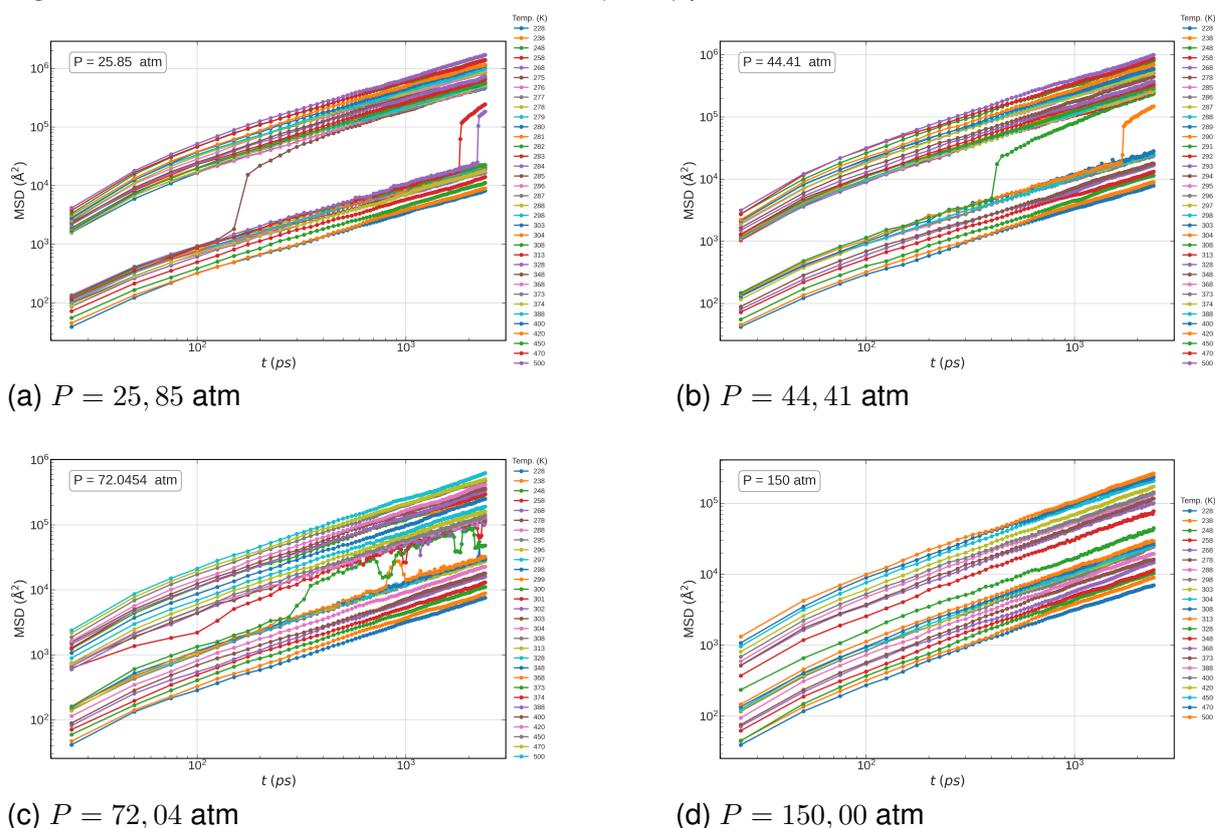
emergem grandes flutuações de longo alcance, um fenômeno conhecido como desaceleração crítica. Esse comportamento reflete a dinâmica heterogênea do sistema, onde as moléculas apresentam flutuações significativas devido às forças intermoleculares intensificadas. Esse comportamento está alinhado com as observações de Michels et al. (Michels; Botzen; Schuurman, 1957), que destacaram o papel dessas forças na região crítica.

Na região supercrítica, como demonstrado para $P = 150$ atm (Figura 33(d)), observa-se uma transição contínua entre regimes de difusão com características tipo líquido e tipo gás. Essa transição suave reflete uma característica fundamental dos fluidos supercríticos, a ausência de separação de fases abrupta, sendo substituída por uma mudança gradual no comportamento físico, entre estados que se assemelham ao líquido e ao gás. Tal padrão está em consonância com os achados de McHugh e Krukoni (McHugh; Krukoni, 1986), que enfatizaram a importância da relação entre densidade e difusividade no controle das propriedades dinâmicas em fluidos supercríticos. Essa transição dinâmica contínua é particularmente relevante para aplicações industriais, como extração com fluido supercrítico, nas quais variações na difusividade e densidade impactam diretamente a solubilidade e a eficiência do processo (Reverchon, 1997). O modelo TraPPE-small mostra-se, portanto, uma ferramenta robusta para capturar com fidelidade as nuances dinâmicas do CO_2 em diferentes regimes termodinâmicos, contribuindo para a compreensão dos fenômenos associados à região supercrítica.

O modelo EPM2 demonstrou ser eficaz na captura das dinâmicas do CO_2 em diferentes condições de pressão, abrangendo tanto regiões subcríticas quanto supercríticas, como evidenciado nas Figuras 34(a), (b), (c) e (d). Em pressões subcríticas, como $P = 25, 85$ atm (Figura 34(a)), observa-se uma clara distinção entre os regimes dinâmicos de fases líquida e gasosa. Enquanto a fase gasosa apresenta alta mobilidade molecular, refletida pelos valores elevados de MSD, a fase líquida, devido às interações intermoleculares mais intensas, exibe menor deslocamento. Conforme a pressão aumenta, a diferença entre as fases torna-se menos evidente. Na isóbara $P = 44, 41$ atm (Figura 34(b)), os valores de MSD para as fases líquida e gasosa começam a convergir, indicando uma dinâmica mais homogênea. Na proximidade do ponto crítico, $P = 72, 04$ atm (Figura 34(c)), emergem flutuações dinâmicas significativas, fenômeno associado à desaceleração crítica, conforme descrito por Frenkel e Smit (Frenkel; Smit, 2002).

A Figura 35 apresenta a comparação do deslocamento quadrático médio (MSD) para os modelos EPM2 e TraPPE-small na pressão crítica ($P = 72.04$ atm), cobrindo um intervalo de temperaturas próximas ao ponto crítico. Observa-se que, embora ambos os modelos exibam comportamento difusivo típico em tempos longos, há distinções importantes na dinâmica de curto e médio prazo. O modelo TraPPE-small

Figura 34 – Deslocamento Quadrático Médio (MSD) para o CO₂ utilizando o modelo EPM2.

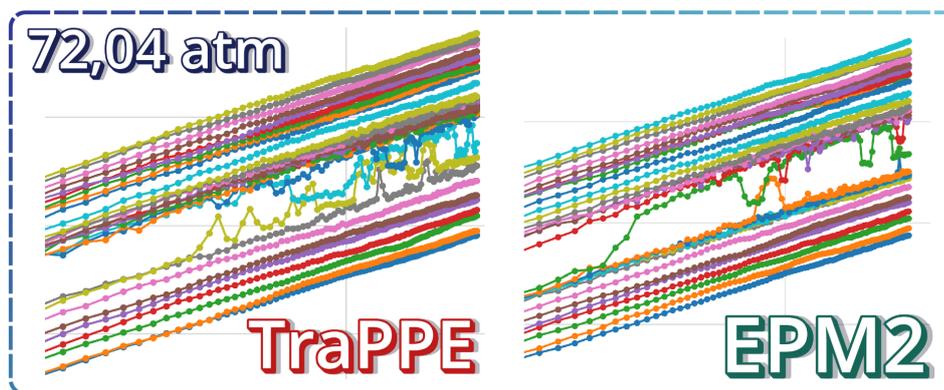


Resultados do Deslocamento Quadrático Médio (MSD) para o CO₂ em diferentes pressões obtidos com o modelo EPM2.

apresenta, em média, uma inclinação inicial mais suave nas curvas de MSD, o que indica uma menor mobilidade molecular imediata — comportamento associado a uma viscosidade efetiva mais elevada. Por outro lado, o modelo EPM2 mostra um regime subdifusivo mais pronunciado e prolongado, sugerindo aprisionamento molecular temporário antes da difusão livre. Essas diferenças refletem a sensibilidade das propriedades dinâmicas à parametrização dos modelos, sendo coerentes com uma discrepância de aproximadamente 15% nos coeficientes de difusão de longo tempo extraídos das simulações. Essa distinção é particularmente relevante na região crítica, onde flutuações de densidade e correlações de longo alcance influenciam intensamente o transporte molecular. Portanto, a análise da MSD evidencia que, mesmo em condições próximas ao ponto crítico, os modelos TraPPE e EPM2 oferecem descrições distintas da dinâmica do CO₂, com implicações relevantes para a escolha do modelo em estudos de transporte em fluidos supercríticos.

Na região supercrítica, representada pela pressão $P = 150,00 \text{ atm}$ (Figura 34(d)), a transição entre os regimes dinâmicos de líquido e gás ocorre de maneira suave, sem descontinuidades abruptas. Esse comportamento contínuo é característico de fluidos supercríticos e é fundamental para aplicações industriais, como Extração com Fluido Supercrítico (SFE) e Captura e Armazenamento de Carbono (CCS). Esses processos

Figura 35 – Comparação do deslocamento quadrático médio (MSD) para o CO₂ nos modelos TraPPE-small e EPM2 a 72,04 atm, próximo ao ponto crítico.



A figura evidencia diferenças na dinâmica molecular entre os dois modelos. Observa-se: (i) menor inclinação inicial no TraPPE, associada a maior viscosidade efetiva; (ii) regime subdifusivo mais prolongado no EPM2, indicando aprisionamento temporário; e (iii) diferença de aproximadamente 15% nos coeficientes de difusão em regime de longo tempo. Elaborado pelo autor.

dependem diretamente de propriedades como viscosidade e difusão, as quais são influenciadas pela dinâmica molecular do fluido.

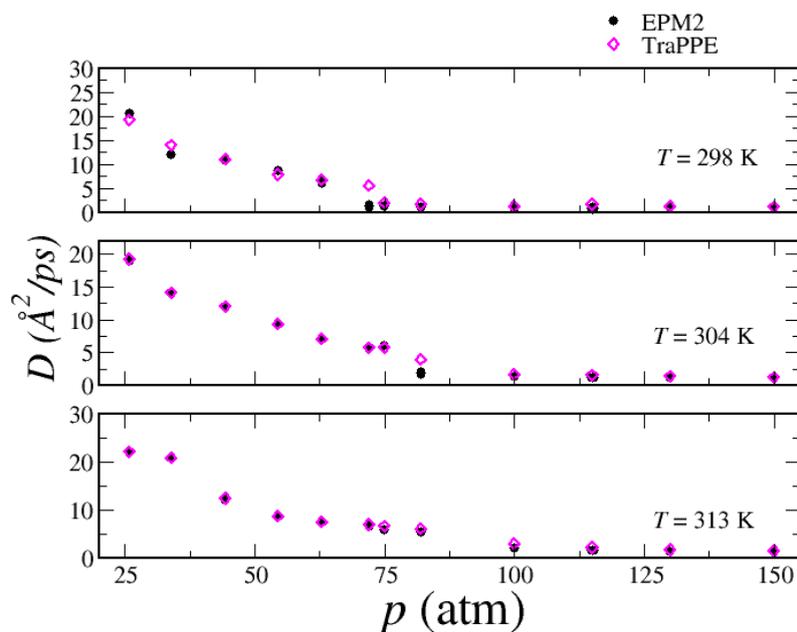
4.2.2 Coeficiente de Difusão e Viscosidade — D e η

Além disso, para validar a aplicabilidade do modelo EPM2, foram analisados os coeficientes de difusão e viscosidade em diferentes isóbaras. Os resultados obtidos demonstraram boa concordância com dados experimentais, especialmente em pressões próximas ao ponto crítico, reforçando a capacidade do modelo de prever propriedades dinâmicas essenciais. Em suma, o modelo EPM2 mostrou-se uma ferramenta confiável para investigar a dinâmica do CO₂, fornecendo insights valiosos tanto para estudos fundamentais quanto para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas.

As Figuras 36 e 37 apresentam os comportamentos do coeficiente de difusão (D) e da viscosidade (η) do CO₂ como função da pressão ao longo de diferentes isothermas subcríticas, críticas e supercríticas. Esses parâmetros fornecem informações importantes sobre as propriedades dinâmicas do fluido em condições variáveis e são fundamentais para validar os modelos computacionais. A Figura 36 apresenta os coeficientes de difusão D obtidos a partir do deslocamento quadrático médio (MSD) para três temperaturas representativas (298, 304 e 313 K), em função da pressão. Observa-se uma redução acentuada de D com o aumento da pressão ao longo das isothermas, refletindo o aumento na densidade do fluido e a consequente limitação da mobilidade molecular. Para $T = 298$ K, essa queda é mais abrupta, indicando o cruzamento da região de transição gás-líquido. Em geral, o modelo EPM2 prevê valores ligeiramente inferiores de difusão nas regiões de alta densidade, o que pode estar relacionado à sua maior sensibilidade às correlações estruturais de curto alcance. Já o modelo TraPPE-small tende a manter coeficientes de difusão um pouco mais eleva-

dos, sugerindo uma subestimação das restrições dinâmicas impostas pelas interações intermoleculares.

Figura 36 – Coeficiente de difusão D de ambos modelos em função da pressão para três temperaturas (298, 304 e 313 K).



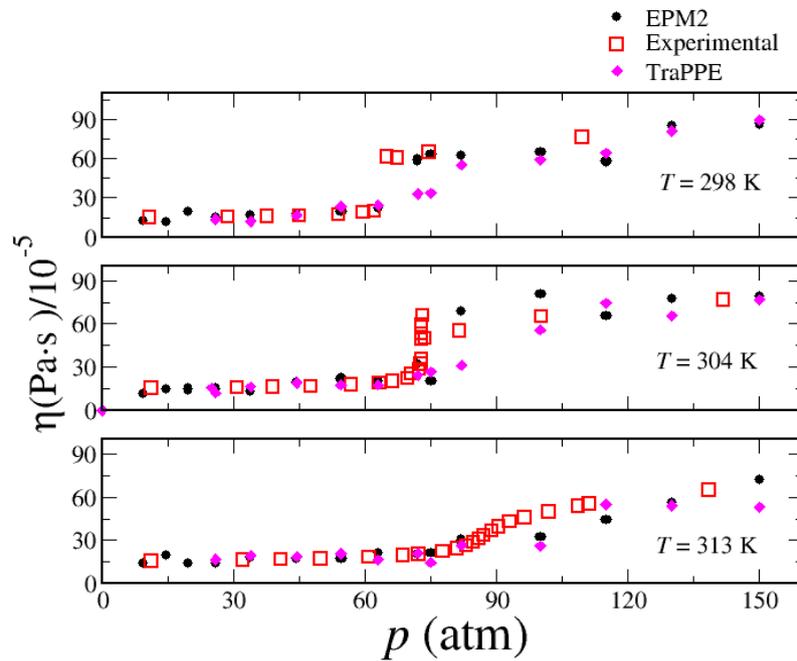
(a)

Resultados comparando os modelos EPM2 (círculos preenchidos) e TraPPE-small (losangos vazados). Nota-se uma forte dependência de D com a densidade, especialmente na isoterma subcrítica ($T = 298$ K), onde há forte decaimento com a pressão. Elaborado pelo autor.

A Figura 37 apresenta os valores da viscosidade dinâmica η simulados para os modelos EPM2 e TraPPE-small em função da pressão, para três temperaturas próximas da região crítica. Em geral, ambos os modelos reproduzem adequadamente o aumento de η com a pressão, acompanhando a transição da fase gasosa para a líquida. Na isoterma subcrítica ($T = 298$ K), observa-se uma boa concordância qualitativa com os dados experimentais, com ambos os modelos capturando a tendência de crescimento acentuado da viscosidade em altas pressões. Em $T = 304$ K, temperatura crítica do CO_2 , o modelo EPM2 se destaca ao reproduzir com maior fidelidade o comportamento abrupto da viscosidade próximo ao ponto de transição, evidenciando maior sensibilidade às flutuações críticas. Já para a isoterma supercrítica ($T = 313$ K), ambos os modelos apresentam variações suaves e contínuas, sem descontinuidades, refletindo a natureza crossover entre os regimes tipo gás e tipo líquido característicos da região supercrítica. Esses resultados reforçam a capacidade do modelo EPM2 em descrever fenômenos dinâmicos sensíveis às correlações de curto alcance, enquanto o modelo TraPPE-small oferece desempenho estável em uma ampla faixa de pressões, embora com menor precisão nas vizinhanças do ponto crítico.

Os resultados obtidos para o coeficiente de difusão (D) e para a viscosidade (η)

Figura 37 – Viscosidade como função da pressão comparando ambos os modelos.



(b)

Resultados e comparação de ambos os modelos da viscosidade como função da pressão para temperaturas subcríticas, críticas e supercríticas. Dados experimentais extraídos de Ref. (Michels; Botzen; Schuurman, 1957).

estão em boa concordância com estudos clássicos sobre o comportamento de fluidos supercríticos (Mchugh; Krukonis, 1986; Michels; Botzen; Schuurman, 1957), reforçando a confiabilidade dos modelos EPM2 e TraPPE-small na simulação do CO₂ em condições extremas de temperatura e pressão. Ambos os modelos demonstram potencial como ferramentas computacionais robustas para aplicações industriais, como captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage – CCS*) e extração com fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction – SFE*), nas quais a precisão na previsão de propriedades dinâmicas é crucial para o projeto seguro e eficiente de processos.

Além disso, os dados evidenciam a relevância da validação com experimentos na calibração e no aprimoramento dos campos de força utilizados em simulações moleculares, garantindo sua aplicabilidade em uma ampla gama de condições termodinâmicas. A capacidade do modelo EPM2 de reproduzir com maior precisão os efeitos associados às flutuações críticas e transições dinâmicas o torna especialmente adequado para aplicações que envolvem o comportamento do CO₂ em regimes próximos ou acima do ponto crítico.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, investigamos o comportamento termodinâmico e dinâmico do dióxido de carbono (CO₂) em uma faixa de temperaturas (228–500 K) e pressões (1–150 atm), utilizando simulações de Dinâmica Molecular (MD) com os modelos rígidos EPM2 e TraPPE-small. A escolha desses modelos baseia-se em sua ampla utilização na literatura e em seu desempenho razoável na representação de interações intermoleculares do CO₂ em diferentes regimes. Por meio das simulações realizadas, foi possível explorar transições de fase, propriedades de transporte e aspectos críticos da substância nos regimes subcrítico, crítico e supercrítico, permitindo uma análise comparativa do desempenho de cada modelo dentro de seus respectivos domínios de aplicabilidade.

Os resultados indicaram que ambos os modelos conseguem reproduzir qualitativamente a curva de coexistência líquido-vapor e os parâmetros críticos do CO₂, com concordância geral com dados experimentais disponíveis ($T_c = 304,25$ K e $P_c = 72,8$ atm (Duschk; Kleinrahm; Wagner, 1990; A. michels; Michels, 1937)). No entanto, diferenças relevantes foram observadas quanto à precisão na descrição de propriedades específicas:

- O modelo EPM2 apresentou melhor desempenho na descrição das densidades da fase líquida e maior proximidade dos valores críticos experimentais, o que sugere maior adequação em simulações de CO₂ puro em condições próximas ao ponto crítico ou em estados condensados. Ainda assim, desvios em baixas temperaturas e pressões indicam que o modelo não é isento de limitações.
- O modelo TraPPE-small demonstrou desempenho relativamente melhor na fase gasosa e apresenta vantagem computacional em simulações de larga escala. Seu uso pode ser mais apropriado em estudos de misturas ou sistemas diluídos, embora sua menor precisão em regiões próximas à transição de fase deva ser considerada.

A análise do *Mean Squared Displacement* (MSD) permitiu examinar a mobilidade molecular do CO₂ em diferentes regimes termodinâmicos. De maneira geral,

observou-se que, na fase gasosa, os coeficientes de difusão foram mais elevados, como esperado, em razão da menor densidade e da presença de interações intermoleculares mais fracas. Na fase líquida, o deslocamento quadrático médio foi significativamente reduzido, refletindo a limitação dos movimentos moleculares imposta por interações atrativas de curto alcance.

Próximo ao ponto crítico, as simulações indicaram flutuações mais acentuadas no MSD, que podem estar associadas a fenômenos de desaceleração crítica dinâmica (*critical slowing down*) (Guggenheim, 1945), relacionados ao aumento da correlação espacial entre partículas. No regime supercrítico, os resultados sugerem uma transição contínua entre comportamentos típicos de líquidos e gases, sem descontinuidades evidentes, o que está em consonância com a natureza gradual da linha de Widom (Widom, 1965). Ainda que os modelos estudados capturem aspectos qualitativos dessa transição, a identificação precisa do comportamento dinâmico em torno da região crítica permanece desafiadora e dependente da resolução estatística das simulações.

As funções de resposta termodinâmica, em especial a capacidade calorífica isobárica (C_p), apresentaram variações marcantes associadas à transição líquido-vapor em condições subcríticas, manifestadas por descontinuidades visíveis nas simulações. Em pressões próximas à crítica, essas descontinuidades evoluíram para máximos suaves ao longo da isóbara crítica. No regime supercrítico, os picos de C_p estiveram alinhados com a chamada linha de Widom, sugerindo mudanças graduais na estrutura local do fluido, sem caracterizar uma transição de fase de primeira ordem.

Ambos os modelos analisados foram capazes de capturar, ao menos qualitativamente, esse comportamento termodinâmico, o que indica um desempenho satisfatório na descrição de fenômenos próximos ao ponto crítico. No entanto, a precisão quantitativa das simulações em regiões críticas permanece sensível à escolha do modelo e aos parâmetros adotados. Ainda que os resultados tenham sido obtidos em um sistema simplificado de CO₂ puro, algumas tendências observadas possuem potencial relevância para aplicações industriais e tecnológicas. Entre os possíveis impactos, destacam-se:

Perfeito. Vou reescrever o texto em LaTeX com base no material fornecido, integrando referências atualizadas e confiáveis da literatura científica. Também incluirei as entradas em formato BibTeX ao final.

- **Captura e Armazenamento de Carbono (CCS):** A modelagem das propriedades de transporte do CO₂ em meios porosos (como difusão e viscosidade) sustenta previsões mais realistas de como o gás migra e se dissolve no reservatório. Estudos experimentais mostram que a difusividade do CO₂ varia fortemente com a porosidade e permeabilidade do meio (Wang; Hou, 2021). Além disso, Rezk e Foroozesh (2022) demonstram que a eficiência de armazenamento de CO₂ é altamente sensível às variações do coeficiente de difusão em formações de alta

porosidade (Rezk; Foroozesh, 2022). Esses resultados indicam que incluir difusão e viscosidade nos modelos de reservatório fornece estimativas mais fundamentadas de permeabilidade e solubilidade do CO₂, elementos essenciais para a avaliação do confinamento geológico.

- **Extração com Fluido Supercrítico (SFE):** O CO₂ em estado supercrítico (acima de 73,8 bar e 31 °C) possui alta densidade e baixa viscosidade, combinando alta solubilidade (típica de líquidos) e alta difusividade (típica de gases). Essas propriedades fazem do CO₂ um excelente solvente para compostos orgânicos voláteis, permitindo extrações eficientes sem degradação térmica. Entretanto, por ser apolar, o CO₂ puro não solubiliza bem compostos de polaridade elevada; assim, é comum adicionar co-solventes polares (etanol, metanol, água etc.) para aumentar a afinidade pelos alvos extrativos (Uwineza; Waśkiewicz, 2020). Revisões em SFE ressaltam que co-solventes alteram significativamente a solubilidade e a seletividade do processo. Em suma, embora as propriedades termodinâmicas do CO₂ supercrítico sejam bem caracterizadas e usadas em otimizações (por exemplo, densidade, viscosidade, ponto crítico), modelos robustos exigem considerar misturas multicomponentes (solutos, impurezas e co-solventes) calibrados por dados experimentais ou por Equações de Estado (EoS) avançadas.
- **Transporte de CO₂ em dutos pressurizados:** Em dutos de longa distância, o CO₂ é geralmente mantido em fase densa (supercrítica ou líquida) para aproveitar sua alta densidade e baixa viscosidade, minimizando as perdas de carga operacionais. No entanto, correntes reais de CO₂ contêm impurezas (p.ex., N₂, O₂, CH₄, H₂), que elevam o ponto crítico do fluido e modificam significativamente suas propriedades reológicas. Estudos recentes mostram que mesmo pequenas frações de impurezas alteram de forma mensurável a viscosidade dinâmica, a densidade e a pressão de vapor do CO₂, impactando diretamente o dimensionamento e a segurança operacional dos dutos (Solomon; Scheffler; Heineken; Ashkavand; Birth-reichert, 2024; Raju; Ramdin; Vlugt, 2024). Dessa forma, modelos simplificados para CO₂ puro tendem a subestimar as quedas de pressão e os riscos associados ao transporte. Solomon et al. (2024) e Raju et al. (2024) enfatizam que é indispensável integrar dados experimentais reais (incluindo a composição típica do CO₂ capturado) aos modelos numéricos. Em resumo, o projeto seguro de dutos requer a combinação de modelos teóricos com correções baseadas em medições, assegurando que as simulações de fluxo reflitam fielmente as condições reais de operação.

A abordagem empregada possibilitou a caracterização das propriedades microscópicas do sistema, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura e a dinâmica

molecular do CO₂ em diferentes condições termodinâmicas. Embora o nível de detalhamento alcançado destaque o potencial das metodologias computacionais avançadas para a investigação de sistemas complexos—particularmente em regimes críticos e fluidos supercríticos, onde efeitos coletivos emergentes influenciam as propriedades macroscópicas—, ainda persistem limitações inerentes à aplicação dos modelos rígidos, como EPM2 e TraPPE-small, na descrição completa do comportamento molecular do CO₂.

Os resultados obtidos neste estudo mostram que, dentro das condições simuladas, tais modelos reproduzem de forma razoável diversas propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais do CO₂. No entanto, deve-se considerar que a precisão na representação de fenômenos críticos e propriedades de transporte pode ser afetada por fatores como a escolha dos potenciais, o tamanho do sistema, o tempo de simulação e a ausência de efeitos quânticos ou de polarização.

Portanto, apesar de os modelos utilizados fornecerem uma base útil para o entendimento fundamental do CO₂ e apresentarem resultados compatíveis com parte dos dados experimentais, recomenda-se cautela na extrapolação desses resultados para aplicações tecnológicas, como *Carbon Capture and Storage* (CCS) e *Supercritical Fluid Extraction* (SFE), especialmente sob condições extremas ou na presença de impurezas e efeitos de mistura não tratados explicitamente neste trabalho.

REFERÊNCIAS

A. MICHELS, B. B.; MICHELS, C. The isotherms of CO₂ in the neighbourhood of the critical point and round the coexistence line. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences**, [S.l.], v. 160, n. 902, p. 358–375, June 1937.

ADAMS, D. J.; DUBEY, G. S. Taming the Ewald sum in the computer simulation of charged systems. **Journal of Computational Physics**, [S.l.], v. 72, n. 1, p. 156–176, 1987.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford: Oxford University Press, 1989. Figura adaptada da página 80, disponível em <https://datagrid.hu/boda/Boda-sajat/Rush/Books/Allen-Tildesley.pdf>.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, J. D. **Computer Simulation of Liquids**. 2nd.ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2017.

ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980.

ARNOLD, A.; HOLM, C. MMM2D: A fast and accurate summation method for electrostatic interactions in 2D slab geometries. **Computer Physics Communications**, [S.l.], v. 148, n. 3, p. 327–348, 2002.

BAXTER, R. The inversion relation method for some two-dimensional exactly solved models in lattice statistics. **Journal of Statistical Physics**, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 1–41, 1982.

BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; GUNSTEREN, W. F. van; DINOLA, A.; HAAK, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.

BERTHELOT, D. Sur le mélange des gaz. **Comptes Rendus**, [S.l.], v. 126, n. 3, p. 15, 1898.

BORESCH, S.; STEINHAUSER, O. Presumed versus real artifacts of the Ewald summation technique: The importance of dielectric boundary conditions. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, [S.l.], v. 101, n. 7, p. 1019–1029, 1997.

BORN, M.; KARMAN, T. von. Über Schwingungen im Raumgittern. **Physikalische Zeitschrift**, [S.l.], v. 13, p. 297–309, 1912.

BRAZHNIKIN, V.; FOMIN, Y. D.; LYAPIN, A.; RYZHOV, V.; TSIOK, E. Widom line for the liquid-gas transition in Lennard-Jones system. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 115, n. 48, p. 14112–14115, 2011.

C. F. MATOS, M. B. L.; BORDIN, J. R. **Processo de Obtenção de Estruturas Tridimensionais baseadas em Grafeno (Process to obtain Graphene Based Tridimensional Structures)**. 2020. Patente: Privilégio de Inovação, número do registro: BR10202001005, Instituição de registro: INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Pedido de Depósito 20/05/2020.

C. F. MATOS, P. C. C. d. R.; BORDIN, J. R. **Processo de Obtenção de Macrostruturas Porosas de Grafeno e Partículas de Prata (Process to obtain Graphene and Silver Nanoparticle Porous Macrostructures)**. 2020. Patente: Privilégio de Inovação, número do registro: BR10202001803, Instituição de registro: INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Pedido de Depósito 03/09/2020.

CALLEN, H. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. College Park, MD: American Association of Physics Teachers, 1998.

CHEMAT, F.; VIAN, M. A.; FABIANO-TIXIER, A.-S.; NUTRIZIO, M.; JAMBRAK, A. R.; MUNEKATA, P. E. S.; LORENZO, J. M.; BARBA, F. J.; BINELLO, A.; CRAVOTTO, G. A review of sustainable and intensified techniques for extraction of food and natural products. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 22, p. 2325–2353, 2020.

CHEN, L.-Q. Phase-field models for microstructure evolution. **Annual Review of Materials Research**, [S.l.], v. 32, n. 1, p. 113–140, 2002.

COCKRELL, C. J.; DICKS, O.; WANG, L.; TRACHENKO, K.; SOPER, A. K.; BRAZHNIKIN, V. V.; MARINAKIS, S. Experimental and modeling evidence for structural crossover in supercritical CO₂. **Physical Review E**, [S.l.], v. 101, n. 5, p. 052109, 2020.

CORNELL, W. D.; CIEPLAK, P.; BAYLY, C. I.; GOULD, I. R.; MERZ JR., K. M.; FERGUSON, D. M.; SPELLMEYER, D. C.; FOX, T.; CALDWELL, J. W.; KOLLMAN, P. A. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1995.

COULOMB, C.-A. d. Premier mémoire sur l'électricité et le magnétisme. **Histoire de l'Académie Royale des Sciences**, [S.l.], p. 569–577, 1785.

CUI, Z.; XIAO, C.; LV, Y.; LI, Q.; SA, R.; MA, Z. Adsorption behavior of CO, CO₂, H₂, H₂O, NO, and O₂ on pristine and defective 2D monolayer ferromagnetic Fe₃GeTe₂. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 527, p. 146894, 2020.

CURTAROLO, S.; HART, G. L.; NARDELLI, M. B.; MINGO, N.; SANVITO, S.; LEVY, O. The high-throughput highway to computational materials design. **Nature Materials**, [S.l.], v. 12, n. 3, p. 191–201, 2013.

DANTU, S. **Conformational sampling of enzyme dynamics**: Triosephosphate isomerase. 2012. — Georg-August-Universität Göttingen.

DARDEN, T.; YORK, D.; PEDERSEN, L. Particle mesh Ewald: An N log (N) method for Ewald sums in large systems. **The Journal of chemical physics**, [S.l.], v. 98, n. 12, p. 10089–10092, 1993.

DEBENEDETTI, P. G. **Metastable Liquids**: Concepts and Principles. [S.l.]: Princeton University Press, 1996.

DESERNO, M.; HOLM, C. How to mesh up Ewald sums. I. A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines. **The Journal of chemical physics**, [S.l.], v. 109, n. 18, p. 7678–7693, 1998.

DESERNO, M.; HOLM, C. How to mesh up Ewald sums. II. An accurate error estimate for the particle–particle–particle-mesh algorithm. **The Journal of chemical physics**, [S.l.], v. 109, n. 18, p. 7694–7701, 1998.

DEVELOPERS, G. **Google transit | função de distribuição radial?** 2023. Disponível em: <https://kalilbn.wordpress.com/estados-fisicos-da-materia/> . Acessado em: 16 fev. 2023.

DIAZ-HERRERA, E.; RAMIREZ-SANTIAGO, G.; MORENO-RAZO, J. A. Phase and Interfacial Behavior of Partially Miscible Symmetric Lennard-Jones Binary Mixtures. **J. Chem. Phys.**, [S.l.], v. 123, p. 134116, 2005.

DROR, R. O.; DIRKS, R. M.; GROSSMAN, J. P.; XU, H.; SHAW, D. E. Biomolecular simulation: a computational microscope for molecular biology. **Annual Review of Biophysics**, [S.l.], v. 41, p. 429–452, 2012.

DU, J.; RIMSZA, J. Atomistic computer simulations of water interactions and dissolution of inorganic glasses. **npj Materials Degradation**, [S.l.], v. 1, n. 1, p. 1–12, 2017.

DUSCHEK, W.; KLEINRAHM, R.; WAGNER, W. Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide I. The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 217 K to 340 K at pressures up to 9 MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, [S.I.], v. 22, n. 9, p. 827–840, 1990.

DÍAZ-REINOSO, B.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S.I.], v. 54, p. 2441–2469, 2006.

EGGIMANN, B. L.; SUN, Y.; DEJACO, R. F.; SINGH, R.; AHSAN, M.; JOSEPHSON, T. R.; SIEPMANN, J. I. Assessing the Quality of Molecular Simulations for Vapor–Liquid Equilibria: An Analysis of the TraPPE Database. **Journal of Chemical Engineering Data**, [S.I.], v. 65, p. 1330–1344, 2020.

EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. **Annalen der Physik**, [S.I.], v. 4, 1905.

ELY, J.; HAYNES, W.; BAIN, B. Isochoric (p , V_m , T) measurements on CO₂ and on (0.982CO₂ + 0.018N₂) from 250 to 330 K at pressures to 35 MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, [S.I.], v. 21, n. 8, p. 879–894, 1989.

ERKEY, C. **Supercritical fluids and organometallic compounds**: from recovery of trace metals to synthesis of nanostructured materials. Oxford, England: Elsevier, 2011.

ERRINGTON, J. R.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Phase equilibria of the modified Buckingham exponential-6 potential from Hamiltonian scaling grand canonical Monte Carlo. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 109, n. 3, p. 1093–1100, 1998.

ESSMANN, U.; PERERA, L.; BERKOWITZ, M. L.; DARDEN, T.; LEE, H.; PEDERSEN, L. G. A smooth particle mesh Ewald method. **The Journal of chemical physics**, [S.I.], v. 103, n. 19, p. 8577–8593, 1995.

EWALD, P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. **Annalen der Physik**, [S.I.], v. 369, n. 3, p. 253–287, 1921.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications**. 2nd.ed. San Diego, CA: Academic Press, 2002.

FUENTES-AZCATL, R.; DOMÍNGUEZ, H. Prediction of experimental properties of CO₂: improving actual force fields. **Journal of Molecular Modeling**, [S.I.], v. 25, p. 1–9, 2019.

FUENTES-AZCATL, R.; DOMÍNGUEZ, H. Carbon Dioxide Confined between Two Charged Single Layers of Graphene: Molecular Dynamics Studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v. 123, n. 38, p. 23705–23710, Sept. 2019.

GARCIA, A.; IRURETAGOYENA, D.; GOUVEA, V.; MOKHTAR, M.; ASIRI, A.; BASAHEL, S.; AL-THABAITI, S.; ALYOUBI, A.; CHADWICK, D.; SHAFFER, M. Graphene oxide as support for layered double hydroxides: enhancing the CO₂ adsorption capacity. **Chemistry of Materials**, [S.l.], v. 24, n. 23, p. 4531–4539, 2012.

GAURINA-MEDIMUREC, N.; MAVAR, K. N. **Carbon capture and storage (CCS): geological sequestration of CO₂**. London, UK: IntechOpen, 2019. 1–21p.

GEIGER, L.; LADANYI, B.; CHAPIN, M. A comparison of models for depolarized light scattering in supercritical CO₂. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], 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**, [S.l.], v. 149, p. 87–100, 2017.

GHOSH, S. K.; CHERSTVY, A. G.; GREBENKOV, D. S.; METZLER, R. Anomalous, non-Gaussian tracer diffusion in crowded two-dimensional environments. **New Journal of Physics**, [S.l.], v. 18, n. 1, p. 013027, 2016.

Global Carbon Project. **Emissões Totais de CO₂ por Ano**. 2019. Acessado em: 02 de janeiro de 2025, <https://www.globalcarbonproject.org/>.

GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. **Classical mechanics**. 2002. New York, EUA: American Association of Physics Teachers, 2002.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. 4th.ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2017.

GROMACS Development Team. **GROMACS User Manual: Bonded Interactions**. [S.l.: s.n.], 2024. Seção sobre potenciais angulares e interações ligadas.

GROOT, R. D.; WARREN, P. B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 107, n. 11, p. 4423–4435, 1997.

GUGGENHEIM, E. A. The Principle of Corresponding States. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 13, n. 7, p. 253–261, 1945.

HANNA, O. T.; SANDALL, O. C. **Computational methods in chemical engineering**. [S.l.]: Prentice-Hall, Inc., 1995.

HANSEN, J. P.; MCDONALD, I. R. **Theory of Simple Liquids**. 2nd.ed. [S.I.]: Academic Press, 1990.

HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. **Theory of Simple Liquids**. 4.ed. [S.I.]: Academic Press, 2013.

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

HESS, B. P-LINCS: A Parallel Linear Constraint Solver for Molecular Simulation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, [S.I.], v. 4, n. 1, p. 116–122, 2008.

HEYES, D. M. Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 74, n. 3, p. 1924–1929, 1981.

HIRSCHFELDER J. O., C. C. F.; BIRD, R. B. **Molecular Theory of Gases and Liquids**. [S.I.]: Wiley, 1964.

HOCKNEY, R. W. The Potential Calculation and Some Applications. In: **Methods in Computational Physics**. New York: Academic Press, 1970. v. 9, p. 135–211.

HOCKNEY, R. W.; EASTWOOD, J. W. **Computer simulation using particles**. Boca Raton, Flórida: crc Press, 1988.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, [S.I.], v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HOLIAN, B. L.; RAVELO, R. Fracture simulations using large-scale molecular dynamics. **Physical Review B**, [S.I.], v. 51, n. 17, p. 11275–11288, 1995.

HOLLINGSWORTH, S. A.; DROR, R. O. Molecular dynamics simulation for all. **Neuron**, [S.I.], v. 99, n. 6, p. 1129–1143, 2018.

HOLM, C. Efficient methods for long range interactions in periodic geometries plus one application. **Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins**, [S.I.], v. 23, p. 195–236, 2004.

HONEYCUTT, J. D.; ANDERSEN, H. C. The effect of periodic boundary conditions on homogeneous nucleation observed in computer simulations. **Chemical physics letters**, [S.I.], v. 108, n. 6, p. 535–538, 1984.

HOOKE, R. **De Potentia Restitutiva, or of Spring. Explaining the Power of Springing Bodies**. [S.I.]: London, 1678. Original work discussing the elasticity of materials.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A**, [S.I.], v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1985.

IKARIYA, T.; NOYORI, R. **Carbon Dioxide as a Reactant and Solvent in Catalysis**. New York: Oxford University Press, 2003.

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**, [S.I.], v. 96, n. 5, p. 2293–2297, 1992.

IRVING, J. H.; KIRKWOOD, J. G. The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 18, n. 6, p. 817–829, 1950.

ISING, E. **Beitrag zur theorie des ferro-und paramagnetismus**. 1924. — Grefe & Tiedemann.

JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3.ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1999.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. [S.I.]: John wiley & sons, 2017.

JIA, Z.; GADALLA, H.; JIA, C. **Scaled-up diffusion bonded heat exchanger for supercritical CO applications**. [S.I.]: CompRex, LLC, 2019.

JORGENSEN, W.; MAXWELL, D.; TIRADO, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, [S.I.], v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996.

KADAU, K.; GERMANN, T. C.; LOMDAHL, P. S. Large-scale molecular-dynamics simulation of 19 billion particles. **International Journal of Modern Physics C**, [S.I.], v. 15, n. 01, p. 193–201, 2006.

KARPLUS, M.; MCCAMMON, J. A. Molecular Dynamics Simulations of Biomolecules. **Nature Structural Biology**, [S.I.], v. 9, p. 646–652, 2002.

KHAN, I. A.; ABBA, S. I.; USMAN, J.; JIBRIL, M. M.; USMAN, A.; ALJUNDI, I. H. Optimization of CO₂ absorption rate for environmental applications and effective carbon capture. **Journal of Cleaner Production**, [S.I.], v. 490, p. 144707, 2025.

KLEIN, M. L.; WEIS, J. J. The dynamical structure factor $S(Q, \omega)$ of solid β -N₂. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 67, n. 1, p. 217–224, 1977.

KNAPEK, M.; ZUMBUSCH, G. **Numerical Simulation in Molecular Dynamics, Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications**. 2007. Heidelberg, DE: Springer, 2007.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, [S.I.], v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KOLAFA, J.; PERRAM, J. W. Cutoff errors in the Ewald summation formulae for point charge systems. **Molecular Simulation**, [S.I.], v. 9, n. 5, p. 351–368, 1992.

KUBO, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. **Journal of the Physical Society of Japan**, [S.I.], v. 12, n. 6, p. 570–586, 1957.

KUBO, R. The fluctuation-dissipation theorem. **Reports on progress in physics**, [S.I.], v. 29, n. 1, p. 255, 1966.

KULKARNI, M. G.; SPARG, S. G.; LIGHT, M. E.; STADEN, J. van. Application of supercritical CO for extraction of polyisoprenoid alcohols from plant photosynthetic tissues. **Journal of Plant Physiology**, [S.I.], v. 171, n. 2, p. 123–128, 2014.

LAN, X.; TANS, P.; THONING, K. W. **Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements**. 2025. Versão atualizada em maio de 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.15138/9N0H-ZH07>>.

LANDAU, D. P.; BINDER, K. **A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics**. 4th.ed. [S.I.]: Cambridge University Press, 2014.

LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **The Classical Theory of Fields**. 4th.ed. [S.I.]: Elsevier, 2013.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling: Principles and Applications**. 2nd.ed. Harlow, UK: Prentice Hall, 2001.

LEEuw, S. W.; PERRAM, J. W.; SMITH, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, [S.I.], v. 373, n. 1752, p. 27–56, 1980.

LEEuw, S. W.; PERRAM, J. W.; SMITH, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. II. Equivalence of boundary conditions. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, [S.I.], v. 373, n. 1752, p. 57–66, 1980.

LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. **Proceedings of the Physical Society**, [S.I.], v. 43, n. 5, p. 461–482, 1931.

LEVITT, M.; WARSHEL, A. Computer simulation of protein folding. **Nature**, [S.I.], v. 253, p. 694–698, 1975.

LI, C.; YAO, Y.; PAN, D. Unveiling the hidden reaction kinetic network of carbon in water with first-principles Markov state models. **arXiv preprint arXiv:2401.07019**, [S.I.], 2024.

LI, M.; GURGENCI, H.; GUAN, Z. Experimental investigation of supercritical carbon dioxide cooling in printed circuit heat exchangers. **Applied Thermal Engineering**, [S.I.], v. 125, p. 153–162, 2017.

LI, M.; GURGENCI, H.; GUAN, Z. Heat transfer characteristics of supercritical CO in printed circuit heat exchangers with straight and zigzag channels. **Applied Thermal Engineering**, [S.I.], v. 173, p. 115177, 2020.

LI, M.; GURGENCI, H.; GUAN, Z. Modeling of supercritical CO shell-and-tube heat exchangers. **Journal of Heat Transfer**, [S.I.], v. 144, n. 5, p. 051902, 2022.

LIN, C.-R.; CHANG, F.-Y.; LIN, C.-W.; LIN, I.-N. Supercritical CO fluid technology applied in the fabrication of low dielectric constant materials. **Microelectronic Engineering**, [S.I.], v. 65, n. 1–2, p. 65–75, 2003.

LORENTZ, H. A. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase. **Annalen der Physik**, [S.I.], v. 248, n. 1, p. 127–136, 1881.

LUCKHURST, G. R.; SIMPSON, P. Computer simulation studies of anisotropic systems: VIII. the Lebwohl-Lasher model of nematogens revisited. **Molecular Physics**, [S.I.], v. 47, n. 2, p. 251–265, 1982.

MAKUL, N. Towards Computational CO Capture and Storage Models: A Review. **The Global Environmental Engineers**, [S.I.], v. 8, p. 55–69, 2021.

MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L.; TUCKERMAN, M. Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 97, n. 4, p. 2635–2643, 1992.

MARTYNA, G. J.; TOBIAS, D. J.; KLEIN, M. L. Constant pressure molecular dynamics algorithms. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 101, n. 5, p. 4177–4189, 1994.

MARTÍNEZ, M. L.; MATTEA, M. A.; MAESTRI, D. M. Supercritical CO extraction of bioactive compounds from peach (*Prunus persica*) seeds. **Separation Science and Technology**, [S.I.], v. 48, n. 9, p. 1432–1439, 2013.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice**. 1 ed..ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1986.

MCQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. Sausalito, CA: University Science Books, 2000.

MEHL, A. **Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO₂ supercrítico**. 2009. — Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

MERKER, T.; ENGIN, C.; VRABEC, J.; HASSE, H. Molecular model for carbon dioxide optimized to vapor-liquid equilibria. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 132, n. 23, p. 234512, 2010.

MI, W.; RAMOS, P.; MARANHAO, J.; PAVANELLO, M. Ab initio structure and dynamics of CO₂ at supercritical conditions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [S.I.], v. 10, n. 24, p. 7554–7559, 2019.

MICHELS, A.; BOTZEN, A.; SCHUURMAN, W. The viscosity of carbon dioxide between 0°C and 75°C and at pressures up to 2000 atmospheres. **Physica**, [S.I.], v. 23, p. 95–102, 1957.

MOURITSEN, O. G.; BERLINSKY, A. J. Fluctuation-Induced First-Order Phase Transition in an Anisotropic Planar Model of N₂ on Graphite. **Physical Review Letters**, [S.I.], v. 48, n. 3, p. 181, 1982.

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

MUTHURAJ, R.; MEKONNEN, T. Recent progress in carbon dioxide (CO₂) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends. **Polymer**, [S.I.], v. 145, p. 348–373, 2018.

NEWITT, D.; PAI, M.; KULLOOR, N.; HUGGILL, J. In: **Thermodynamic Functions of Gases**. London, UK: Butterworths Scientific Publications, 1956. p. 102–34.

NIETO-DRAGHI, C.; BRUIN, T. de; PÉREZ-PELLITERO, J.; BONET AVALOS, J.; MACKIE, A. D. Thermodynamic and transport properties of carbon dioxide from molecular simulation. **The Journal of chemical physics**, [S.I.], v. 126, n. 6, 2007.

NIKOLAI, P.; RABIYAT, B.; ASLAN, A.; ILMUTDIN, A. Supercritical CO₂: properties and technological applications-A review. **Journal of Thermal Science**, [S.I.], v. 28, n. 3, p. 394–430, 2019.

NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984.

OLIVEIRA, A. B. de; SALCEDO, E.; CHAKRAVARTY, C.; BARBOSA, M. C. Entropy, Diffusivity and the Energy Landscape of a Waterlike Fluid. **J. Chem. Phys.**, [S.I.], v. 132, p. 234509, 2010.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. [S.I.]: Oxford University Press, 1989.

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. **Physical Review Letters**, [S.I.], v. 45, n. 14, p. 1196–1199, 1980.

PATHRIA, R. K.; BEALE, P. D. **Statistical Mechanics**. 3rd.ed. Oxford: Academic Press, 2011.

PERRAM, J. W.; PETERSEN, H. G.; LEEUW, S. W. An algorithm for the simulation of condensed matter which grows as the $3/2$ power of the number of particles. **Molecular Physics**, [S.I.], v. 65, n. 4, p. 875–893, 1988.

PLIMPTON, S. J. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **J. Comp. Phys.**, [S.I.], v. 117, p. 1–19, 1995.

PLIMPTON, S.; THOMPSON, A.; MOORE, S.; KOHLMAYER, A.; BERGER, R. **LAMMPS molecular dynamics simulator**. 2004. Disponível em: <https://www.lammps.org/>. Acessado em: 03 jun. 2022.

PORTNER, H.; ROBERTS, D.; ADAMS, H.; ADLER, C.; ALDUNCE, P.; ALI, E.; BEGUM, R.; BETTS, R.; KERR, R.; BIESBROEK, R. et al. Climate change 2022: impacts, adaptation and vulnerability. , [S.I.], 2022.

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

RAABE, D. **Computational Materials Science: The Simulation of Materials, Microstructures and Properties**. [S.I.]: Wiley-VCH, 1998.

RAJU, D.; RAMDIN, M.; VLUGT, T. J. Thermophysical Properties and Phase Behavior of CO₂ with Impurities: Insight from Molecular Simulations. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S.I.], v. 69, n. 8, p. 2735–2755, 2024.

RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. 2.ed. [S.I.]: Cambridge University Press, 2004.

REDDY, J. **Introduction to the Finite Element Method**. 4th.ed. [S.I.]: McGraw-Hill, 2021.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **Journal of Supercritical Fluids**, [S.I.], v. 10, p. 1–37, 1997.

REZK, M. G.; FOROOZESH, J. Uncertainty effect of CO₂ molecular diffusion on oil recovery and gas storage in underground formations. **Fuel**, [S.I.], v. 324, p. 124770, 2022.

ROGERS, T. L.; JOHNSTON, K. P.; III, R. O. W. Solution-based particle formation of pharmaceutical powders by supercritical or compressed fluid CO₂ and cryogenic spray-freezing technologies. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, [S.I.], v. 27, p. 1003–1015, 2001.

ROSENBLUTH, M.; ROSENBLUTH, A. Further results on Monte Carlo equations of state. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 22, n. 5, p. 881–884, 1954.

ROZTOCKI, K.; SZUFLA, M.; BON, V.; SENKOVSKA, I.; KASKEL, S.; MATOGA, D. Interlinker hydrogen bonds govern CO₂ adsorption in a series of flexible 2D diacylhydrazone/isophthalate-based MOFs: influence of metal center, linker substituent, and activation temperature. **Inorganic Chemistry**, [S.I.], v. 59, n. 15, p. 10717–10726, 2020.

RYCKAERT, J.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. **Journal of Computational Physics**, [S.I.], v. 23, n. 3, p. 327–341, 1977.

SANGSTER, M. J. L.; DIXON, M. Interionic potentials in alkali halides and their use in simulations of the molten salts. **Advances in Physics**, [S.I.], v. 25, n. 3, p. 247–342, 1976.

SEBRAE. **CO₂ supercrítico acentua pureza de extratos**. 2023. Acessado em: 02 de janeiro de 2025, <https://sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/co2-supercritico-acentua-pureza-de-extratos,16fe57a0d6837810VgnVCM1000001b00320aRCRD>.

SENFLE, T. P.; HONG, S.; ISLAM, M. M.; KYLASA, S. B.; ZHENG, Y.; SHIN, Y. K.; JUNKERMEIER, C.; ENGEL-HERBERT, R.; JANIK, M. J.; AKTULGA, H. M. et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. **npj Computational Materials**, [S.I.], v. 2, n. 1, p. 1–14, 2016.

SHAW, D. E. et al. Anton, a special-purpose machine for molecular dynamics simulation. **Communications of the ACM**, [S.I.], v. 51, n. 7, p. 91–97, 2008.

SIEPMANN, J. I.; MARTIN, M. G. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1998.

SILVA, T. L.; COLABORADORES. Synthesis of Ag-PVA and Ag-PVA/PET-s20 Composites by Supercritical CO₂ Method and Study of Silver Nanoparticle Growth. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S.I.], v. 19, n. 6, p. 1224–1229, 2008.

SOLOMON, M. D.; SCHEFFLER, M.; HEINEKEN, W.; ASHKAVAND, M.; BIRTH-REICHERT, T. Pipeline Infrastructure for CO₂ Transport: Cost Analysis and Design Optimization. **Energies**, [S.I.], v. 17, n. 12, p. 2911, 2024.

SORI, A.; MOGHADDAS, J.; ABEDPOUR, H. Comprehensive review of experimental studies, numerical modeling, leakage risk assessment, monitoring, and control in geological storage of carbon dioxide: Implications for effective CO deployment strategies. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, [S.I.], v. 14, n. 5, p. 887–913, 2024.

SPAN, R.; WAGNER, W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, [S.I.], v. 25, n. 6, p. 1509–1596, 1996.

STANLEY, H. E. **Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena**. [S.I.]: Oxford University Press, 1971.

SUMIDA, K.; ROGOW, D. L.; MASON, J. A.; MCDONALD, T. M.; BLOCH, E. D.; HERM, Z. R.; BAE, T.-H.; LONG, J. R. Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 112, n. 2, p. 724–781, 2012.

SUTMANN, G.; GIBBON, P.; LIPPERT, T. **Fast Methods for Long-Range Interactions in Complex Systems**. Jülich, DE: Forschungszentrum Jülich, 2011.

SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 76, n. 1, p. 637–649, jan 1982.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. [S.I.]: Courier Corporation, 1996.

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

THOMPSON, A. P.; AKTULGA, H. M.; BERGER, R.; BOLINTINEANU, D. S.; BROWN, W. M.; CROZIER, P. S.; VELD, P. J. in 't; KOHLMAYER, A.; MOORE, S. G.; NGUYEN, T. D.; SHAN, R.; STEVENS, M. J.; TRANCHIDA, J.; TROTT, C.; PLIMPTON, S. J. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Comp Phys Comm.**, [S.I.], v. 271, p. 10817, 2022.

TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational transition state theory. **Accounts of Chemical Research**, [S.I.], v. 13, n. 12, p. 440–448, 1980.

TUCKERMAN, M. **Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation**. 1st.ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2010.

UWINEZA, P. A.; WAŚKIEWICZ, A. Recent advances in supercritical fluid extraction of natural bioactive compounds from natural plant materials. **Molecules**, [S.I.], v. 25, n. 17, p. 3847, 2020.

VAN DUIN, A. C.; DASGUPTA, S.; LORANT, F.; GODDARD, W. A. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.I.], v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001.

VANOMMESLAEGHE, K.; HATCHER, E.; ACHARYA, C.; KUNDU, S.; ZHONG, S.; SHIM, J.; DARIAN, E.; GUVENCH, O.; LOPES, P.; VOROBYOV, I.; MACKERELL, A. D. CHARMM general force field (CGenFF): A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. **Journal of Computational Chemistry**, [S.I.], v. 31, n. 4, p. 671–690, 2010.

VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Physical Review**, [S.I.], v. 159, n. 1, p. 98, 1967.

VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions. **Physical Review**, [S.I.], v. 165, n. 1, p. 201, 1968.

VOTER, A. F. Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method. In: **Radiation Effects in Solids**. [S.I.]: Springer, 2007. p. 1–23.

VRABEC, J.; STOLL, J.; HASSE, H. A set of molecular models for symmetric quadrupolar fluids. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 105, n. 48, p. 12126–12133, 2001.

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

WANG, Z.; HOU, J. Measurement of CO diffusion coefficients in both bulk liquids and carved filling porous media of fractured-vuggy carbonate reservoirs at 50 MPa and 393 K. **RSC advances**, [S.I.], v. 11, n. 32, p. 19712–19722, 2021.

WATANABE, H.; ITO, N.; HU, C.-K. Phase diagram and universality of the Lennard-Jones gas-liquid system. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 136, n. 20, p. 204102, 05 2012.

WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSEN, H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 54, n. 12, p. 5237–5247, 1971.

WHEATLEY, R. Calculation of high-order virial coefficients with applications to hard and soft spheres. **Physical Review Letters**, [S.I.], v. 110, n. 20, p. 200601, 2013.

WIDOM, B. Equation of State in the Neighborhood of the Critical Point. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 43, n. 11, p. 3898–3905, 1965.

WIKIPEDIA. **Radial distribution function**. 2023. Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Radial_distribution_function. Acessado em: 18 fev. 2023.

XU, L.; KUMAR, P.; BULDYREV, S. V.; CHEN, S.-H.; POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S.I.], v. 102, n. 46, p. 16558–16562, 2005.

YANG, M.; REES, N. V.; XIAO, J. Computational Modeling and Simulation of CO Capture by Aqueous Amines. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 117, n. 14, p. 9524–9593, 2017.

YU, J.; XIE, L.; LI, J.; MA, Y.; SEMINARIO, J. M.; BALBUENA, P. B. CO₂ capture and separations using MOFs: computational and experimental studies. **Chemical reviews**, [S.I.], v. 117, n. 14, p. 9674–9754, 2017.

ZHANG, X.; HEINONEN, S.; LEVÄNEN, E. Applications of supercritical carbon dioxide in materials processing and synthesis. **RSC Advances**, [S.I.], v. 4, n. 105, p. 61137–61152, 2014.

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

ZHANG, Z.; VO, D.-N.; NGUYEN, T. B.; SUN, J.; LEE, C.-H. Advanced process integration and machine learning-based optimization to enhance techno-economic-environmental performance of CO₂ capture and conversion to methanol. **Energy**, [S.I.], v. 293, p. 130758, 2024.

ZIENKIEWICZ, O. C.; TAYLOR, R. L.; ZHU, J. Z. **The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals**. 7th.ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2013.