

16º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2025

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO CO₂ SUPERCRÍTICO POR SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

ERIK ZAMPIERI¹, LUIZ F. C. ZONETTI²

¹Graduando em Licenciatura em Física, IFSP, Câmpus Birigui, z.erik@aluno.ifsp.edu.br

²Professor do curso de Licenciatura Física, IFSP, Câmpus Birigui, luizfz@ifsp.edu.br

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.05.07.05-1 Propriedades Térmicas da Matéria Condensada.

RESUMO: Este trabalho apresenta um estudo sobre o dióxido de carbono em estado supercrítico, utilizando simulações computacionais com dinâmica molecular para analisar propriedades termodinâmicas como densidade e calor específico. A modelagem foi realizada no software *NAMD*, com preparação dos sistemas no *VMD*, e análise gráfica no *Xmgrace*. Foram simuladas 2.197 moléculas de CO₂ sob pressões e temperaturas acima do ponto crítico. Os resultados das simulações mostraram boa concordância com dados do NIST, apresentando um erro médio de 8% na densidade e 7% no calor específico. Tais resultados confirmam a eficácia da dinâmica molecular como ferramenta de investigação físico-química em escala molecular.

PALAVRAS-CHAVE: CO₂ Supercrítico; Dinâmica Molecular; Simulações Computacionais; Termodinâmica.

PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS OF SUPERCRITICAL CO₂ USING MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

ABSTRACT: This study presents an analysis of carbon dioxide in the supercritical state, using molecular dynamics simulations to evaluate thermodynamic properties such as density and specific heat. The modeling was performed using *NAMD* software, system setup in *VMD*, and graphical analysis in *Xmgrace*. A total of 2,197 CO₂ molecules were simulated under supercritical pressure and temperature conditions. The results showed good agreement with NIST data, with an average error of 8% for density and 6.8% for specific heat. These findings confirm the effectiveness of molecular dynamics as a tool for investigating physicochemical behavior at the molecular level.

KEYWORDS: Supercritical CO₂; Molecular Dynamics, Computational Simulation; Thermodynamics.

INTRODUÇÃO

Fluidos supercríticos surgem quando uma substância ultrapassa sua temperatura e pressão críticas, adquirindo propriedades híbridas entre as fases líquida e gasosa (MCHUGH; KRUKONIS, 1994). Tais características tornam-nos relevantes em diversas áreas científicas e tecnológicas.

A simulação computacional é uma ferramenta valiosa para investigar propriedades físico-químicas com alta precisão (PHILLIPS et al., 2020). No caso do CO₂, a dinâmica molecular (DM) permite explorar seu comportamento em condições supercríticas por meio de modelos computacionais realistas.

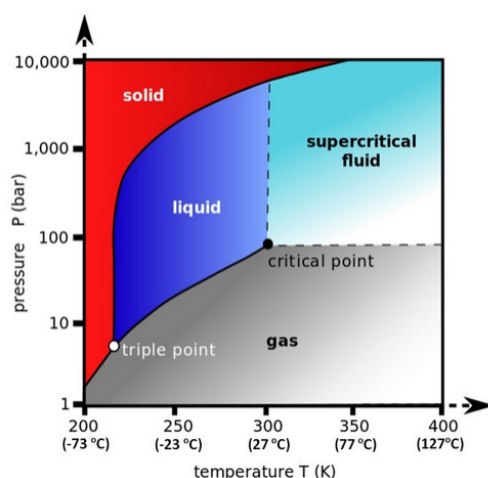
Este trabalho teve como objetivo simular o CO₂ supercrítico e analisar suas propriedades termodinâmicas, especialmente densidade e calor específico. Após a modelagem dos arquivos e realização das simulações, os resultados obtidos mostraram boa concordância com dados da literatura.

REFERENCIAL TEÓRICO

Fluídos Supercrítico

Em 1869, Thomas Andrews idealizou diagramas de pressão-temperatura para substâncias puras (ESPINOSA, 2001). O diagrama apresenta diferentes fases (gasosa, líquida e sólida) como mostrado na figura 1. No diagrama é possível observar que em certas condições os estados podem coexistir, 2 ou mais. À medida que a substância se aproxima do ponto crítico, sua compressibilidade isotérmica tende ao infinito, sua densidade e volume mudam drasticamente. O fluido começa a apresentar propriedades intermediárias de líquido e gás ao mesmo tempo, como densidades semelhantes a líquidos e baixa viscosidade. (MCHUGH; KRUKONIS, 1994). Os fluidos que se situam na zona acima do ponto crítico são chamados de fluidos supercríticos.

Figura 1: Diagrama pressão-temperatura ou diagrama de fases do CO₂. A temperatura e pressão críticas (ponto crítico) delimitam a região supercrítica da substância, que pode ser notada na região azul claro. Fonte: Adaptado de (FINNEY; JACOBS, 2021).



As propriedades exclusivas dos fluidos supercríticos permitiram seu uso em uma variedade de processos industriais. Entre suas aplicações destacam-se: na área de alimentos, para a descafeinação de café e chá, além da purificação e separação de óleos vegetais; na limpeza de peças eletrônicas, dispositivos mecânicos complexos e hastes de fibra óptica; em aplicações ambientais, como a remediação de solos e a limpeza de resíduos perigosos; e na indústria do petróleo, como na desasfaltação com propano e na separação de óleo dissolvido (BRUNNER, 2010).

Propriedades do CO₂ supercrítico

O gás carbônico atinge o ponto supercrítico à temperatura 304,13 K e pressão de 73,7 Bar (NIST, 2024). Ele é um dos fluidos supercríticos mais populares usados atualmente nos processos de fabricação. Essa situação geralmente ocorre porque o dióxido de carbono tem alta disponibilidade, não tóxico, não

inflamável, não agride o meio ambiente e é quimicamente inerte em muitas condições (MCHUGH; KRUKONIS, 1994). Além disso, o ponto crítico do dióxido de carbono é facilmente acessível.

Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM) simula o comportamento de sistemas com muitos corpos em escala atômica, aplicando a mecânica clássica. Os átomos são tratados como partículas pontuais que interagem por potenciais interatômicos. As forças são obtidas a partir do gradiente da energia potencial, e as trajetórias são calculadas numericamente a partir da segunda lei de Newton, com base nas posições e velocidades iniciais (FRENKEL; SMIT, 2001).

MATERIAIS E MÉTODOS

Modelagem do sistema

As simulações de dinâmica molecular foram realizadas com o programa *NAMD* (PHILLIPS et al., 2005), e a preparação/análise com o *VMD* (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996). A molécula de CO₂ foi construída no plugin *Molefactory*, com ligações C=O ajustadas para 1,16 Å e ângulo de 180°. Um script em Python replicou a molécula em uma rede cúbica de 70 × 70 × 70 Å³, totalizando 2.197 moléculas.

Os parâmetros moleculares foram atribuídos pelo *CGenFF* (MacKerell Lab, University of Maryland, 2025), e o arquivo de topologia gerado com o *Plugin AutoPSF* do *VMD*. As simulações ocorreram no ensemble NPT (número de partículas, pressão e temperatura constantes), com minimização (20.000 passos) e produção (2.000.000 passos, 2 ns) sob condições supercríticas, em temperaturas de 400 K a 410 K e pressão constante de 250 bar.

Densidade

A partir da simulação com CO₂, utilizou-se o *plugin NAMD Plot* do *VMD* para gerar o gráfico do volume da caixa em função dos passos de simulação. Em seguida, os dados foram exportados para o programa *Xmgrace* para análise mais detalhada.

Para obter a densidade em função do tempo, a expressão do gráfico foi ajustada para $\frac{M}{V}$, onde M é a massa total do sistema e V o volume da caixa. Considerando que a caixa contém 2.197 moléculas de CO₂ e que 1 mol ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas) possui massa de 44 g, obteve-se que a massa da caixa é de $X = 1,606 \cdot 10^{-19}$ g

No *Xmgrace*, com a opção *Evaluate Expression*, foi aplicada a seguinte expressão para obter a densidade a cada passo da simulação:

$$y' = \frac{1,606 \cdot 10^{-19}}{y \cdot 10^{-24}} \quad (1)$$

Onde y' é a função densidade e y é a função do volume. O volume foi convertido de Å³ para cm³ usando a relação $1 \text{ Å}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$. Assim, obtemos a densidade em g/cm³.

Calor Específico

O cálculo da capacidade térmica via simulações computacionais é relevante para validar os resultados simulados, por meio da comparação com dados experimentais. (PHILLIPS et al., 2020).

A capacidade térmica C é a razão entre o calor fornecido e a variação de temperatura:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (2)$$

Com base na primeira lei da termodinâmica e em condições de pressão constante, obtém-se a capacidade térmica a pressão constante:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{d(U + PV)}{dT} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (3)$$

Onde $H = U + PV$ representa a entalpia.

O calor específico c , uma propriedade intensiva, é dado por:

$$c = \frac{C}{m} \quad (4)$$

Com unidade SI de J/(kg·K), embora também se utilize cal/(g·°C) na literatura.

Nas simulações com o *NAMD*, a energia é expressa em kcal/mol. Para convertê-la em kcal/g, aplicou-se no *Xmgrace*:

$$y' = \frac{y}{44 \cdot 2197} \quad (5)$$

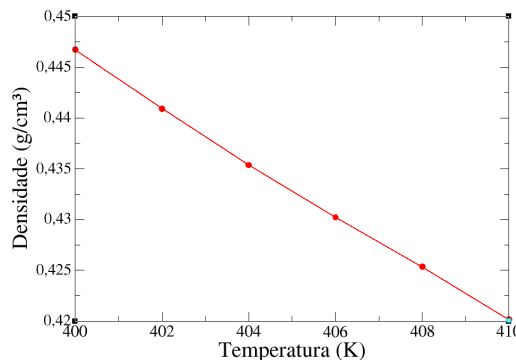
Onde y é a energia em kcal/mol e y' é a energia convertida para kcal/g.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise da Densidade

Após o término da simulação, utilizados os passos necessários para encontrar a relação da densidade em g/cm³, foi possível construir o gráfico da densidade em relação à variação de temperatura utilizando o *Xmgrace*.

Figura 2: Gráfico da Densidade x Temperatura, para temperaturas de 400 K, 402 K, 404K, 406 K, 408 K, 410 K.



Podemos observar como a densidade diminui com poucas variações de temperatura, mostrando que fluidos supercríticos são sensíveis a pequenas variações térmicas.

Para averiguar se os valores obtidos são coerentes, na Tabela 1 realizamos uma comparação dos dados obtidos pela simulação com os dados fornecidos pelo banco de dados do NIST, que utiliza equações de estado ajustadas com base em dados experimentais para determinar as propriedades termodinâmicas do CO₂ (NIST, 2024).

Tabela 1: Análise da densidade do CO₂ simulado comparado com os valores teóricos do NIST (NIST, 2024).

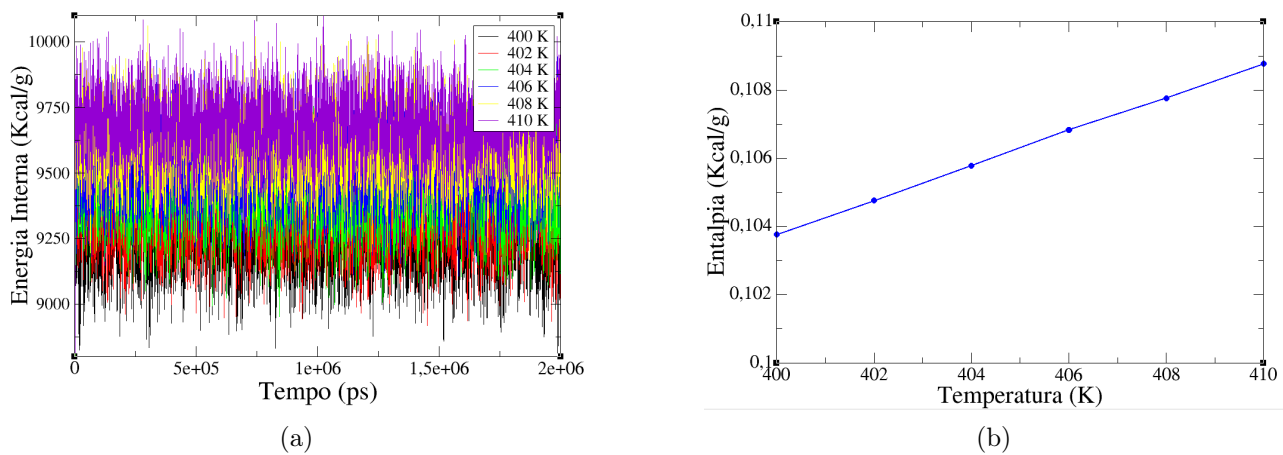
Temperatura (K)	Densidade simulada (g/cm^3)	Densidade Teórica (g/cm^3)	Erro %
400	0,447	0,487	8,21
402	0,441	0,478	7,74
404	0,435	0,474	8,22
406	0,430	0,468	8,11
408	0,425	0,454	6,38
410	0,420	0,462	9,09

Os resultados mostram que o erro percentual médio ficou em torno de 8%, o que é considerado aceitável dentro do contexto de simulações computacionais com métodos clássicos e número limitado de partículas. Essa proximidade entre os dados simulados e os dados teóricos reforça a confiabilidade da simulação realizada.

Calor Específico

O calor específico a pressão constante foi obtido a partir da variação da entalpia média em função da temperatura. Como o software *NAMD* não fornece diretamente a entalpia do sistema, esta foi estimada com base na energia e no volume médio. Os dados foram analisados no *Xmgrace*. As Figuras 3 apresentam a energia interna das diferentes temperaturas em função dos passos de simulação (a) e a entalpia em função da temperatura (b). O gráfico da energia interna está coerente com o comportamento esperado para sistemas termodinâmicos, apresentando um aumento à medida que a temperatura do sistema se eleva. De forma semelhante, o gráfico da entalpia apresenta um crescimento com a temperatura, refletindo a contribuição tanto da energia interna quanto do trabalho de expansão do sistema.

Figura 3: Energia e entalpia do CO₂ simuladas por dinâmica molecular no ensemble NPT.



O calor específico a pressão constante c_p é obtido pela inclinação do gráfico da entalpia x temperatura. Utilizando a ferramenta do *Xmgrace*, podemos obter a equação da reta que é dada por:

$$H(T) = 0,00050142T - 0,096802 \quad (6)$$

Obtemos a inclinação da reta derivando a entalpia em relação à temperatura:

$$c_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d(0,00050142T - 0,096802)}{dT} \quad (7)$$

Obtendo que $c_p = 0,00050065 \text{ kcal/gK}$, convertendo para cal/gK , temos que: $c_p = 0,501 \text{ cal/gK}$. Comparando o valor do c_p do NIST $c_v = 0,468 \text{ cal/gK}$ obtivemos 7,05% de erro.

CONCLUSÕES

Considerando todas as informações determinadas através de análises gráficas e cálculos, com base em simulações computacionais, observa-se que os resultados se aproximam do encontrado na literatura e a técnica de DM permite o estudo do CO_2 supercrítico. Também foi possível medir a incerteza das simulações, que informa o quanto os valores se aproximam ou se afastam da realidade. Nesse caso, as densidades e o calor específico estão bem próximos dos encontrados na literatura; para próximos estudos, aumentar o tempo de simulação irá garantir valores mais precisos.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram com a redação e revisão do trabalho e aprovaram a versão submetida.

REFERÊNCIAS

- BRUNNER, G. Applications of supercritical fluids. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 1, p. 321–342, 2010.
- ESPINOSA, S. *Procesamiento supercrítico de productos naturales: modelado, análisis y optimización*. Tese (Tese de doutorado) — Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2001.
- FINNEY, B.; JACOBS, M. *Carbon dioxide pressure-temperature phase diagram*. 2021. <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Carbon_dioxide_pressure-temperature_phase_diagram.svg>. Acesso em 26 jul. 2025.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2001. ISBN 978-0122673511.
- HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd – visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996.
- MacKerell Lab, University of Maryland. *CGenFF – CHARMM General Force Field Program*. 2025. <<https://cgenff.umaryland.edu>>. Acesso em: 24 jun. 2025.
- MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. 2nd. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1994. ISBN 9780750697121.
- NIST. *NIST Chemistry WebBook – Thermophysical Properties of Fluid Systems*. 2024. <<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>. Acesso em: 26 jul. 2025.
- PHILLIPS, J. C. et al. Scalable molecular dynamics with namd. *Journal of Computational Chemistry*, v. 26, n. 16, p. 1781–1802, 2005.
- PHILLIPS, J. C. et al. *NAMD User's Guide: Version 2.14*. [S.l.], 2020. <<https://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/2.14/ug/>>.