



# DESENVOLVIMENTO DE SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO COMO FERRAMENTA NA FORMULAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO.

**Palavras-Chave:** Monte Carlo, Equações de Estado, Elipsóides

**Autores/as:**

**Luiz Henrique Silva Albino - FEQ/UNICAMP**

**Prof. Dr. Luis Fernando Mercier Franco - FEQ/UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO:

A predição de propriedades termodinâmicas é de fundamental importância para o projeto e operação de processos dentro da Engenharia Química. Nesse sentido, o desenvolvimento de Equações de Estado (EdE) e modelos capazes de prever tais propriedades são essenciais. Desde o modelo proposto por van der Waals, a primeira Equação de Estado que prevê mudanças de fase, modelos mais complexos e teoricamente mais embasados foram desenvolvidos. As Equações de Estado cúbicas (Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong), formuladas a partir do modelo de van der Waals, ainda são muito utilizadas dentro da indústria por terem bom desempenho quando aplicadas às condições projetadas. Entretanto, modelos empíricos podem não ser adequados para predição de propriedades termodinâmicas em condições mais extremas, como hidrocarbonetos e gases encontrados em poços de petróleo, cuja pressão pode exceder 100MPa.

Assim, a mecânica estatística tem aberto caminho para a formulação das Equações de Estado Moleculares, modelos com base teórica muito mais sólida e com maior versatilidade e precisão na predição de propriedades termodinâmicas. Algumas EdEs moleculares bem-sucedidas como a SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), proposta por Chapman et al. (1989) e suas variações, como a PC-SAFT e a SAFT VR-Mie ganharam visibilidade na última década, já estando disponíveis em simuladores de processos comerciais.

As propriedades microscópicas e termodinâmicas de um sistema podem ser conectadas por um determinado modelo molecular. Entretanto, quando aplicados no campo das Engenharias, tais modelos não possuem a pretensão de descrever a matéria em toda sua exatidão e em todos os níveis de comportamento, uma vez que o objetivo principal é reproduzir as características essenciais do sistema e que são importantes ao processo estudado. Busca-se, portanto, um equilíbrio entre a

complexidade e o desempenho do modelo dentro da Engenharia Química. Assim, é comum que uma série de aproximações sejam feitas no desenvolvimento de modelos teóricos.

No caso das Equações de Estado, estas aproximações teóricas são necessárias até para os modelos moleculares mais simples. Para um mesmo modelo, a simulação molecular fornece soluções exatas, mas, em contrapartida, demanda muito mais esforço e tempo computacional para atingir o resultado desejado. Apesar disso, as simulações moleculares podem ser muito úteis na avaliação de hipóteses assumidas no desenvolvimento de EdEs e predição de propriedades fora do âmbito da operação de processos.

Por meio de simulações com o método de Monte Carlo no *ensemble* canônico (NVT), Lopes e Franco (2020) estudaram os efeitos de aproximações teóricas no desenvolvimento de EdE moleculares anisotrópicas aplicada na predição do calor específico do dióxido de carbono. Os parâmetros de campo de força utilizados foram otimizados com a aplicação de uma EdE anisotrópica para hidrocarbonetos e gás carbônico, abordagem conhecida como “*top-down*”. Neste trabalho, simulações de Monte Carlo em *ensemble* NPT foram conduzidas para avaliar as aproximações teóricas aplicadas na formulação da EdE utilizando modelos intermoleculares anisotrópicos para o gás carbônico e para o cálculo das propriedades termodinâmicas como Cp, coeficiente de Joule-Thomson, compressibilidade isotérmica, entre outros.

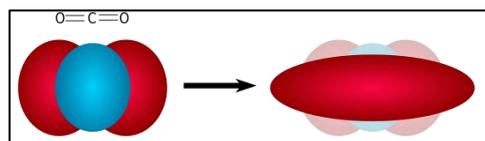


Figura 1 – Modelo Anisotrópico do gás carbônico – fonte: Própria.

## METODOLOGIA:

O método de Monte Carlo é uma abordagem probabilística proposta por Ulam, Fermi e Von Neumann durante o estudo de difusão de nêutrons em 1945 e consiste na amostragem estocástica do sistema em questão (Allen & Tildesley, 2017). Para sistemas atômicos, Metropolis et.al (1953) propõe em seu artigo “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines” um algoritmo que pode ser implementado computacionalmente.

Em termos aplicados, o algoritmo de Metropolis consiste na amostragem de um estado do sistema que demonstra as características macroscópicas definidas pelo *ensemble*. Este é um conjunto definido de microestados que representam propriedades macroscópicas constantes. Neste trabalho, o *ensemble* aplicado é o denominado “isobárico-isotérmico”, NPT, mantendo o número de partículas, pressão e temperatura constantes.

Para realização das simulações foi utilizado, inicialmente, um número de partículas (N) igual a 500, um intervalo de pressões (P) de 0,01 MPa até 200 MPa e uma temperatura (T) de 600 K. Tais valores foram utilizados para simular o comportamento e as propriedades do dióxido de carbono em seu estado supercrítico. As simulações foram realizadas com  $1 \times 10^6$  ciclos com 1000

passos em cada. O sistema foi equilibrado durante  $7 \times 10^5$  ciclos e as propriedades foram amostradas durante  $3 \times 10^5$ . Os dados de entrada da simulação são feitos através de um arquivo “*input.scf*” dispondo de todos os parâmetros necessários para iniciar as simulações, um exemplo dele e de todo algoritmo pode ser encontrado no link do [GitHub do autor](#). É válido ressaltar que as os parâmetros utilizados são todos reduzidos, para facilitar a reprodução do mesmo.

Definindo um estado inicial  $m$  desse sistema ( $\Gamma_m$ ) dentro do *ensemble* NPT, escolhe-se aleatoriamente um movimento de translação e rotação ou de mudança do volume. Caso um movimento de translação e rotação seja escolhido, desloca-se e rotaciona-se uma partícula de maneira aleatória. A Equação 1 abaixo mostra como a mudança na posição é definida pelo algoritmo:

$$r_n = r_m * (2 * \zeta - 1) * \Delta r_{m\acute{a}x} \quad (1)$$

no qual  $r_i$  representa o vetor de posições no estado  $i$ ,  $\zeta$  representa um número aleatório gerado por uma sub-rotina interna (*ranf*) e  $\Delta r_{m\acute{a}x}$  representa o deslocamento máximo permitido dentro do sistema. Já para as rotações, é necessário a aplicação de um sistema de quatérnions, conjunto de números complexos que possibilita a descrição de rotações em três dimensões de uma maneira menos brusca que a simples geração de novos números aleatórios. O quatérnion de rotação em torno do eixo  $v$  com um ângulo máximo é definido por:

$$q_0 = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$q_i = v_i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

em que  $i$  representa uma componente  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Para a mudança de volume, segue-se um procedimento semelhante ao descrito na Equação 1, a única mudança é a mudança feita, diretamente no logarítmo do volume.

$$\ln(V_{new}) = \ln(V) + (2 * \zeta - 1) * \Delta V_{m\acute{a}x}$$

Assim, é necessário reescalar todas as partículas, assim como o tamanho da caixa de simulação, baseada no novo volume obtido. Com os dois movimentos descritos, é necessário avaliar se uma mudança na posição ou uma mudança no volume podem ser aceitos no sistema. Analisando a cadeia de Markov gerada, é possível determinar se um novo estado será aceito à partir do cálculo da propriedade  $\delta H$ :

$$\delta H = \delta U_{nm} + P(V_n - V_m) - N\beta^{-1} \ln\left(\frac{V_n}{V_m}\right)$$

em que  $U_{nm}$  representa a diferença de potencial entre os dois estados,  $P$  é a pressão do sistema,  $V_i$  é o volume no estado  $i$  e  $N$  representa o número de partículas da simulação. Caso  $\delta H < 0$  aceita-se o movimento e todas as posições e volume são atualizados. Caso contrário, calcula-se o número aleatório  $\zeta$ , caso  $-\delta H > \zeta$  aceita-se o movimento. No caso de um potencial repulsivo duro, como o HGO-

SW (*Hard Gaussian Overlap – Square Well*), o critério de aceite se resume em verificar se duas partículas se sobrepõem, caso esse critério seja verificado, o movimento é imediatamente rejeitado.

O potencial implementado para as simulações de Monte Carlo é proposto por Lopes & Franco (2019) denominado *Hard Gaussian Overlap – Square Well* (HGO-SW) derivado a partir da Teoria de Perturbação, na qual o sistema de referência (parte repulsiva) consiste no HGO, desenvolvido por Berne & Pechukas (1972) e o sistema perturbado (parte atrativa) consiste no poço quadrado (SW). Os parâmetros específicos para o dióxido de carbono também são encontrados no mesmo artigo e estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros otimizados para dióxido de carbono. Fonte: Lopes & Franco (2019).

Substância	$\lambda$	$\epsilon/k_B$ (K)	$\sigma_s$ (Å)	$\sigma_e$ (Å)
Dióxido de Carbono	1,626	275,0	2,144	7,494

O potencial intermolecular utilizado (HGO+SW) segue a formulação:

$$u(\mathbf{r}, \Omega_1, \Omega_2) = \begin{cases} \infty & \text{se } |r| < \sigma_{\text{HGO}}(\mathbf{r}, \Omega_1, \Omega_2) \\ -\epsilon & \text{se } \sigma_{\text{HGO}}(\mathbf{r}, \Omega_1, \Omega_2) \leq |r| < \lambda\sigma_{\text{esfera}} \\ 0 & |r| \geq \lambda\sigma_{\text{esfera}} \end{cases}$$

em que  $u$  representa o potencial de interação entre duas moléculas,  $|r|$  representa o módulo do vetor unitário que os centros de massa dessas moléculas (vide Figura 2),  $\sigma_{\text{HGO}}$  a distância de contato,  $\sigma_{\text{esfera}}$  o diâmetro da esfera com mesmo volume que o elipsoide definido por  $\sigma_s$  e  $\sigma_e$ ,  $\epsilon$  é o valor do poço quadrado,  $\lambda$  sua extensão e  $\Omega_i$  a orientação da partícula  $i$ . Ainda, a distância de contato pode ser calculada por:

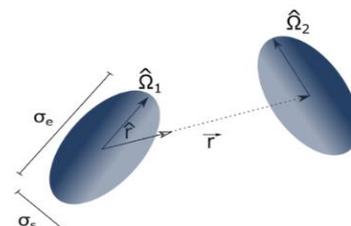


Figura 2: Dois elipsoides com distância  $|r|$ . Fonte: Lopes (2020).

$$\sigma_{\text{HGO}} = \sigma_s \left[ 1 - \frac{\chi}{2} \left( \frac{(\Omega_1 \cdot \mathbf{r} + \Omega_2 \cdot \mathbf{r})^2}{1 + \chi(\Omega_1 \cdot \Omega_2)} + \frac{(\Omega_1 \cdot \mathbf{r} - \Omega_2 \cdot \mathbf{r})^2}{1 - \chi(\Omega_1 \cdot \Omega_2)} \right) \right]^{-1/2}$$

em que  $\chi$  representa a anisotropia da molécula, calculada por:

$$\chi = \frac{\sigma_e^2 - \sigma_s^2}{\sigma_e^2 + \sigma_s^2}$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para o sistema simulado ( $N = 500$  partículas,  $T = 600$  K,  $P = 10:100$  MPa) foi possível gerar os resultados de propriedades como a densidade do sistema. Os valores encontrados são comparados com os do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) e com os obtidos por Lopes & Franco (2019).

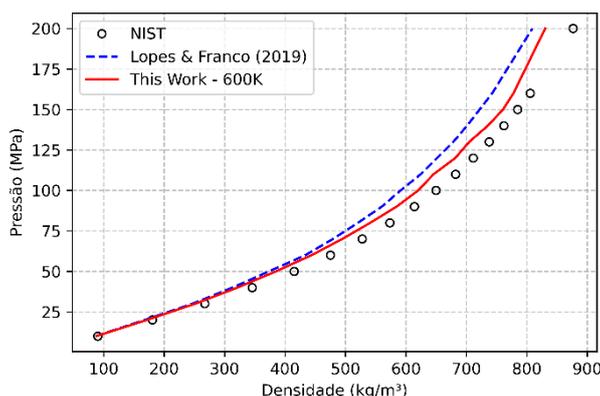


Gráfico 1: Pressão x Densidade a temperatura constante para dióxido de carbono.

## CONCLUSÕES:

A proposição de uma Equação de Estado para moléculas não esféricas na qual o potencial de referência adotado é o HGO e o perturbado é dado pelo poço quadrado (SW) se mostra bastante eficiente. O cerne da aplicação de EdEs é a predição propriedades termodinâmicas e comportamentos de sistemas físicos e, com os resultados obtidos, é possível perceber que o modelo descreve com boa precisão o comportamento do dióxido de carbono. As simulações em *ensemble* NPT também resultaram em uma mudança significativa na precisão dos resultados obtidos, estando mais próximos dos resultados experimentais, uma vez que é o modo mais usual para determinação dessas propriedades. O alcance e efetividade do modelo para moléculas maiores ou associadas ainda é desconhecido e possui vasto potencial de exploração, assim como a substituição do sistema perturbado potenciais anisotrópicos.

---

## BIBLIOGRAFIA

- ALLEN, M. P; TILDESLEY, D. J. **“Computer Simulation of Liquids”** Oxford University Press, 2017.
- BERNE, B. J; PECHUKAS, P. **“Gaussian model potentials for molecular interactions”**, Journal of Chemical Physics, vol. 56, 1972.
- LOPES, J. T; FRANCO, L.F.M **“New Thermodynamic Approach for Nonspherical Molecules Based on a Perturbation Theory for Ellipsoids”**, Ind. Eng. Chem, 2019.
- LOPES, J. T; FRANCO, L.F.M **“Prediction of isochoric heat capacity: Discrete versus continuous potentials”**, Fluid Phase Equilibria, 2020.
- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W; ROSENBLUTH, M. N; TELLER, A. H; TELLER, E. **“Equations of State calculations by fast computing machines”**, The Journal of Chemical Physics, vol.21, 1953.