

## EVIDÊNCIAS DE UMA TRANSIÇÃO DINÂMICA CONFINADO - DIFUSIVO EM BENZENO SUPERCRÍTICO

Walas da Silva Oliveira<sup>1</sup>; Elizane Efigênia de Moraes<sup>2</sup>; Dinalva Aires de Sales<sup>3</sup>,  
José Rafael Bordin<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [silva.walas@gmail.com](mailto:silva.walas@gmail.com); [jrbordin@ufpel.edu.br](mailto:jrbordin@ufpel.edu.br);

<sup>2</sup>Universidade Federal da Bahia;

<sup>3</sup>Universidade Federal de Rio Grande

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [jrbordin@ufpel.edu.br](mailto:jrbordin@ufpel.edu.br);

### 1. INTRODUÇÃO

O fluido supercrítico (FSC) é um estado especial da matéria que ocorre quando uma substância é submetida a altas pressões e temperaturas, superando seu ponto crítico, onde as fases gasosa e líquida coexistem. Esse estado oferece propriedades únicas, combinando características de gases e líquidos, tornando-o relevante em várias áreas científicas e tecnológicas. Sua capacidade como solvente versátil, que combina solvatação líquida com difusividade gasosa, o torna uma opção sustentável e eficaz na dissolução de compostos diversos, incluindo aqueles pouco solúveis em solventes tradicionais.

O benzeno supercrítico é especialmente notável devido à sua moderada polaridade e capacidade de solvatação, tornando-o um solvente versátil para substâncias polares e não polares. Ele desempenha um papel fundamental em áreas como reciclagem de polímeros (Chanda, 2021), visbreaking de óleos pesados (Liu, 2019), nanotecnologia, produção farmacêutica e muito mais. O benzeno supercrítico permite a reciclagem de polímeros, aprimora a eficiência da rede de visbreaking de óleos pesados e facilita a síntese de nanopartículas precisas. Também é utilizado na extração de ingredientes farmacêuticos ativos e na produção de formulações de medicamentos com melhor biodisponibilidade (Faraz, 2022).

Apesar de sua importância, há uma lacuna no estudo do comportamento do benzeno em pressões supercríticas, mas estudos recentes estão começando a abordar essa questão. Pesquisas experimentais e simulações moleculares têm explorado as propriedades do benzeno supercrítico, revelando uma transição dinâmica interessante à medida que a temperatura aumenta, relacionada à formação de aglomerados moleculares. Esses estudos fornecem insights valiosos para aplicações tecnológicas baseadas em fluidos supercríticos (Polikhronidi, 2019).

### 2. MODELO E DETALHES DE SIMULAÇÃO

O benzeno é modelado como uma molécula rígida com seis sítios, conforme proposto por Moraes e seus colaboradores (Moraes, 2020). Os sítios estão dispostos em uma estrutura hexagonal separados por uma distância de  $l_0$ , igual a 0,141 nm um do outro. A interação intermolecular é descrita pelo potencial de Lennard-Jones 12-6 (12-6 LJ).

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

Figura 1 : Expressão matemática para o potencial de Leonard-Jones

Onde  $i$  e  $j$  são os índices atômicos para dois sítios pertencentes a diferentes moléculas,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  é a distância entre os sítios  $i$  e  $j$ . Os valores de  $\sigma = 3,6275 \text{ \AA}$  e  $\epsilon = 0,308 \text{ KJ/mol}$  representam, respectivamente, o comprimento e profundidade de van der Waals no potencial de Lennard-Jones (LJ). Esses valores foram obtidos a partir de cálculos quânticos realizados por Moraes et al. (2020). Este modelo descreve corretamente a estrutura (distribuição radial carbono-carbono), formação de aglomerados e difusão da fase líquida do benzeno.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que estamos analisando pressões acima da pressão crítica e uma faixa de temperaturas próxima à temperatura crítica, não esperamos observar qualquer evidência de transição de fase termodinâmica, como máximos ou descontinuidades em grandezas como entalpia do sistema ou densidade durante o aquecimento. No entanto, um cenário mais intrigante emerge quando analisamos o comportamento dinâmico. O deslocamento quadrático médio (MSD) revela dois regimes dinâmicos distintos. Conforme ilustrado na Figura 1 (a) para  $P = 7,33 \text{ MPa}$ , o MSD para temperaturas mais baixas escala com  $\beta = 0,15$ , indicando um regime subdifusivo ou confinado. À medida que o benzeno é aquecido, a dependência temporal do MSD muda, atingindo eventualmente  $\beta = 1,0$  para temperaturas mais elevadas. Para esclarecer essa transição de um regime subdifusivo para um regime difusivo, plotamos a dependência de beta no aquecimento ao longo de três isóbaras distintas na Figura 1 (b). Vale ressaltar que o mesmo comportamento foi observado para todas as pressões simuladas.

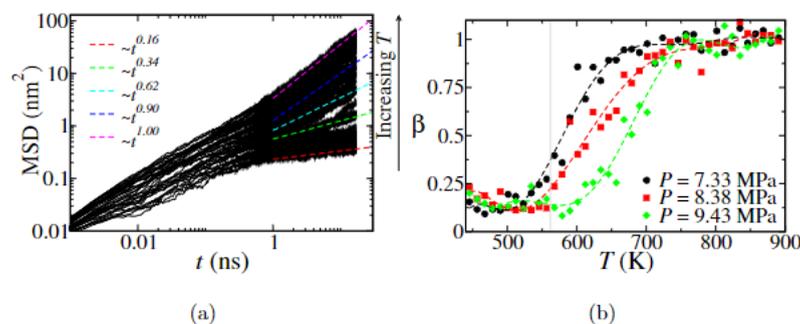
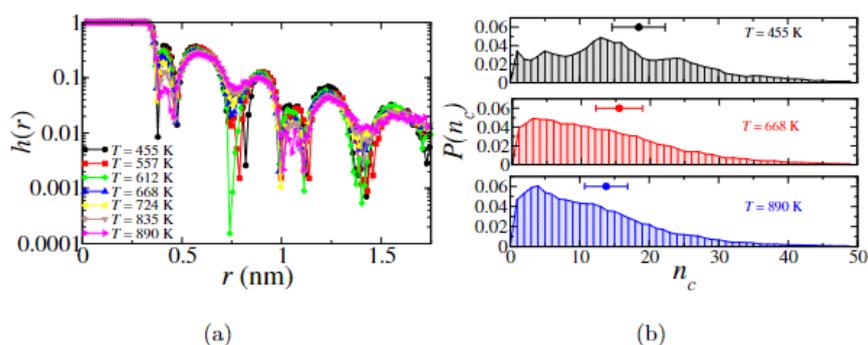


Figura 2 : (a) MSD como função do tempo para todas as temperaturas simuladas ao longo da isóbara de 7,33 MPa. As linhas tracejadas são ajustes com valores distintos de  $\beta$ . (b) Variação de  $\beta$  com o aquecimento das isóbaras de 7,33 MPa (círculos pretos), 8,38 MPa (quadrados vermelhos) e 9,43 MPa (diamantes verdes). As linhas tracejadas são guias visuais e a linha vertical pontilhada indica a temperatura crítica experimental do benzeno,  $T_c = 562 \text{ K}$ .

Tipicamente, uma transição dinâmica pode ser correlacionada com mudanças estruturais. A Figura 3 (a) exibe as funções de correlação de pares do centro de massa das moléculas,  $h(r) = |g(r)-1|$ , derivada da função de distribuição radial  $g(r)$ . Conforme observado, isso indica um fluido estruturado no regime subdifusivo, como esperado para um líquido compressível, que gradualmente perde sua estrutura à medida que é aquecido. Além disso, conduzimos uma análise da agregação de benzeno usando um método baseado em ligações entre partículas (Bordin, 2018). Resumidamente, duas moléculas são consideradas parte do mesmo aglomerado se a distância entre seus centros de massa for menor que o valor de corte de 0,75 nm - uma escolha obtida pelo segundo mínimo em  $h(r)$  indicando duas camadas de solvatação devido à planaridade da molécula.. Nosso objetivo ao usar esse valor de corte específico é examinar a probabilidade  $P(n_c)$  de encontrar  $n_c$  moléculas mais próximas do que 0,75 nm umas das outras. Na Figura 3 (b), apresentamos esse comportamento para diferentes temperaturas - 455 K no painel superior, 668 K no painel do meio e 890 K no painel inferior. Pode-se notar que a medida que a temperatura é elevada há uma tendência maior das partículas se aglomerarem em cluster menores, o que explica a tendência de troca de regime difusivo.



**Figura 3:**(a)  $h(r)$  para algumas temperaturas ao longo da isóbara de 7,33 MPa.(b) Probabilidade  $P(n_c)$  de encontrar um aglomerado com  $n_c$  moléculas a 455 K (painel superior), 668 K (painel do meio) e 890 K (painel inferior). Os pontos e as barras de erro representam o tamanho médio do aglomerado  $\langle n_c \rangle$  e a barra de erro.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste estudo, concentramos nossos esforços na investigação do comportamento de um modelo rígido de benzeno ao longo de isóbaras supercríticas. Embora não tenhamos observado transições termodinâmicas, emergiu uma intrigante transição dinâmica durante o aquecimento, caracterizada pela transição do sistema de um regime "caged" para um regime Fickiano. Ao lançar luz sobre o comportamento dinâmico do benzeno, nossa pesquisa contribui para uma compreensão mais abrangente dessa fase crucial. A transição observada de um regime confinado para um regime difusivo destaca a importância da agregação molecular na determinação do movimento das partículas dentro do sistema supercrítico. À medida que a temperatura do sistema ultrapassa o ponto crítico, as moléculas ficam menos confinadas dentro dos aglomerados, o que leva a uma difusão aumentada e a um comportamento Fickiano mais pronunciado. Essa nova compreensão pode abrir caminho para aplicações aprimoradas do benzeno em diversos processos industriais.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

M. Chanda, Chemical aspects of polymer recycling, **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, 4, (3), (2021).

X.-Q. Liu, H. Qu, J.-Y. Yang, P.-Q. Yuan, W.-K. Yuan, Visbreaking of heavy oil in supercritical benzene, **Energy & Fuels**, 33, (2), (2019), 1074– 1082.

O. Faraz, M. Poustchi, E. N. Denyani, P. Movahedi, F. R. Kouchi, R. Shahriari, Thermodynamic modeling of pharmaceuticals solubility in pure, mixed and supercritical solvents, **Journal of Molecular Liquids**, 353, (2022), 118-809.

N. Polikhronidi, R. Batyrova, I. Abdulagatov, Critical and supercritical phenomena in benzene, **Supercritical Fluids: Theory and Practice**, 14, (2), (2019), 73–104.

E. E. de Moraes, M. Z. Tonel, S. B. Fagan, M. C. Barbosa, Atomistic model derived from ab initio calculations tested in benzene–benzene interaction potential, **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, 537, (2020), 122-679.

E. E. de Moraes, M. Z. Tonel, S. B. Fagan, M. C. Barbosa, Density functional theory study of  $\pi$ -aromatic interaction of benzene, phenol, catechol, dopamine isolated dimers and adsorbed on graphene surface, **Journal of molecular modeling**, 25, (2019), 1–15.

J. R. Bordin, Distinct aggregation patterns and fluid porous phase in a 2d model for colloids with competitive interactions, **Physica A**, 495, (2018), 215–224.