UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO MARIANA AMORIM DE ALMEIDA

EXTENSÃO DE UMA EQUAÇÃO DE ESTADO BASEADA EM SIMULAÇÃO MOLECULAR À MODELAGEM DE FLUIDOS CONFINADOS

> RIO DE JANEIRO 2019

Mariana Amorim de Almeida

EXTENSÃO DE UMA EQUAÇÃO DE ESTADO BASEADA EM SIMULAÇÃO MOLECULAR À MODELAGEM DE FLUIDOS CONFINADOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc. Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.

> Rio de Janeiro 2019

A447e	Almeida, Mariana Amorim de Extensão de uma equação de estado baseada em simulação molecular à modelagem de fluidos confinados
	/ Mariana Amorim de Almeida Rio de Janeiro, 2019. 153 f.
	Orientador: Frederico Wanderley Tavares. Coorientador: Leonardo Travalloni. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.
	 fluidos confinados. 2. equação de estado. 3. adsorção. 4. ponto crítico. I. Tavares, Frederico Wanderley, orient. II. Travalloni, Leonardo, coorient. III. Título.

Mariana Amorim de Almeida

EXTENSÃO DE UMA EQUAÇÃO DE ESTADO BASEADA EM SIMULAÇÃO MOLECULAR À MODELAGEM DE FLUIDOS CONFINADOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc. / EQ-UFRJ

Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc. / EQ-UFRJ

Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D. Sc. / EQ-UFRJ

Prof^a. Vera Maria Martins Salim, D. Sc. / COPPE-UFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus orientadores, por todo o aprendizado, dedicação e solicitude, que foram imprescindíveis para a realização do trabalho.

Agradeço ao amigo, Gabriel, pela grande colaboração e atenção prestadas ao trabalho.

Agradeço à minha família por todo o apoio. Em especial, agradeço à minha mãe, Rosangela, pelo imenso amor, pelos anos de dedicação, pela compreensão nos momentos difíceis e por me inspirar a ser uma pessoa melhor sempre.

Agradeço à minha irmã, Letícia, pelo amor e incentivo.

Agradeço aos meus amigos pela cumplicidade e amizade. Em especial, agradeço às minhas queridas amigas, Léa e Juliana.

RESUMO

ALMEIDA, Mariana Amorim de. **Extensão de uma equação de estado baseada em simulação molecular à modelagem de fluidos confinados**. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

A modelagem das propriedades termodinâmicas de fluidos confinados apresenta aplicação em diversos campos do conhecimento. Atualmente, essa modelagem vem sendo realizada, majoritariamente, por técnicas de elevado custo computacional. O desenvolvimento de uma equação de estado para fluidos confinados, que permita a obtenção dessas propriedades de maneira relativamente simples e com menor custo computacional, mostra-se uma alternativa bastante atrativa. Neste trabalho, uma equação de estado baseada em simulação molecular foi estendida analiticamente, por meio da Teoria de van der Waals Generalizada, para modelar fluidos puros e suas misturas confinados em poros cilíndricos. A descrição explícita dos efeitos de confinamento foi obtida pelo uso de conjuntos distintos de expressões da literatura, dando origem a dois modelos, sendo um deles completamente baseado em simulação molecular. Ambos os modelos representam fluidos em diversos níveis de confinamento, inclusive o confinamento máximo e o não confinamento, e possuem dois parâmetros ajustáveis para cada fluido, relacionados à interação molécula-parede e obtidos mediante correlação de dados experimentais de adsorção de fluidos puros. O comportamento crítico de fluidos puros confinados foi avaliado, apontando forte dependência do equilíbrio de fases em relação às variáveis do confinamento. A variação dos parâmetros dos modelos possibilitou a reprodução de cinco tipos de isoterma de adsorção da classificação IUPAC. Os modelos correlacionaram acuradamente perfis simples de isotermas de adsorção. O modelo completamente baseado em simulação molecular foi utilizado na determinação de propriedades texturais de dois tipos de adsorventes, por meio da estimação dos parâmetros de suas distribuições de tamanhos de poros. Bons resultados de correlação foram obtidos utilizando as distribuições estimadas, inclusive para perfis complexos de adsorção. No entanto, predições insatisfatórias para misturas parecem ter sido geradas por problemas relacionados à convergência numérica e à correlação paramétrica.

Palavras-chave: fluidos confinados, equação de estado, adsorção, ponto crítico.

ABSTRACT

ALMEIDA, Mariana Amorim de. **Extension of a molecular-simulation-based equation of state to the modeling of confined fluids**. Rio de Janeiro, 2019. Dissertation (Master's degree in Chemical and Biochemical Process Engineering) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The modeling of confined fluid thermodynamic properties presents application in several fields of knowledge. Currently, this modeling has been performed mainly by high computational effort techniques. The development of an equation of state that provides these properties with low computational effort is an attractive alternative. In this study, an equation of state based on molecular simulation was analytically extended to confined pure fluids and their mixtures in continuous and homogeneous cylindrical pores, by means of the Generalized van der Waals Theory. The explicit description of confinement effects was obtained by the use of two different sets of literature expressions. This approach allowed the description of fluids at different confinement degrees, including bulk fluids and narrow confinement. Two models were obtained, one of them being completely based on molecular simulation. The models have two parameters for each fluid, related to the molecule-wall interactions and adjustable to pure fluid adsorption data. The critical behavior of pure confined fluid has been evaluated, indicating that the phase equilibrium is strongly dependent on the confinement variables. The variation of the model parameters allowed the representation of five types of adsorption isotherms in the IUPAC classification. The models accurately correlated simple adsorption isotherm profiles. The model based on molecular simulation was used to determine textural properties of two adsorbent types by the estimation of parameters of their pore size distributions. Good correlation results were obtained using the estimated distributions, even for complex adsorption profiles. However, unsatisfactory predictions for mixtures seem to have been caused by problems related to numerical convergence and parametric correlation.

Keywords: confined fluids, equation of state, adsorption, critical point.

LISTA DE FIGURAS

3.1	Densidade de compactação do fluido em função da dimensão do confinamento.	
	Adaptada de Travalloni et al. (2010b)	32
3.2	Ilustração da região interna de um poro, de acordo com o potencial de interação	
	molécula-parede (TRAVALLONI et al., 2010a)	33
5.1	Isotermas de adsorção de CO ₂ a 250 K, para ε_p/k = 1700 K, δ_p/σ = 0,70 e	
	diferentes valores de r_p , obtidas com: (a) modelo CSLT; (b) modelo CSTB	56
5.2	Isotermas de adsorção de CO ₂ a 250 K, para diferentes valores de ε_p e δ_p (Tab.	
	5.1), obtidas com: (a) modelo CSLT e r_p/σ = 7,20; (b) modelo CSLB e r_p/σ =	
	16,50	57
5.3	Isotermas de adsorção de CO ₂ a 250 K, para diferentes valores de ε_p , obtidas com:	
	(a) modelo CSLT, δ_p/σ = 1,8 e r_p/σ = 7,20; (b) modelo CSLB, δ_p/σ = 1,6 e	
	$r_p/\sigma = 16,50$	58
5.4	Isotermas de adsorção de CO ₂ a 250 K, para ε_p/k = 1700 K e diferentes valores	
	de δ_p , obtidas com: (a) modelo CSLT e r_p/σ = 7,20; (b) modelo CSLB e r_p/σ =	
	16,50	59
5.5	Predição da temperatura crítica (a) e da densidade molar crítica (b) de N_2 pelo	
	modelo CSLT, para diferentes especificações de r_p e ε_p , sendo δ_p/σ = 0,5	61
5.6	Predição da temperatura crítica (a) e da densidade molar crítica (b) de N_2 pelo	
	modelo CSLB, para diferentes especificações de r_p e ε_p , sendo $\delta_p/\sigma = 0,5$	62
5.7	Correlação de dados de adsorção de CO ₂ (a) e etano (b) a 264,6 K em MCM-41.	
	Símbolos indicam dados experimentais (HE e SEATON, 2003), a linha cheia	
	indica a correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB	65
5.8	Correlação de dados de adsorção de CH ₄ e etano a 264,75 K em MCM-41.	
	Símbolos indicam dados experimentais (YUN et al., 2002), a linha cheia indica a	
	correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB	66
5.9	Correlação de dados de adsorção de CH_4 e etano a 303,15 K em MSC-5A.	
	Símbolos indicam dados experimentais (NAKAHARA et al., 1974), a linha cheia	
	indica a correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB	66

- 5.11 Correlação de dados de adsorção de tolueno e 1-propanol a 318,15 K em DAY-13.
 Símbolos indicam dados experimentais (SAKUTH *et al.*, 1998), a linha cheia indica a correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB.. 68
- 5.13 Predições da adsorção das misturas de CO₂ e etano, a 264,6 K em MCM-41.
 Símbolos indicam dados experimentais (HE e SEATON, 2003), a linha cheia indica a predição do modelo CSLT e a tracejada, a predição do modelo CSLB....... 70
- 5.15 Predições da adsorção da mistura de CH₄ e etano a 303,15 K e 40,0 kPa em MSC5A. Símbolos indicam dados experimentais (KONNO *et al.*, 1985), a linha cheia indica a predição do modelo CSLT e a tracejada, a predição do modelo CSLB....... 71

5.19 PSD estimada (a) para MCM-41 e correlações da adsorção de CO_2 (b) e eta		
	264,6 K nesse adsorvente. Símbolos indicam dados experimentais (HE e	
	SEATON, 2003) e a linha indica a correlação do modelo CSLB utilizando PSD	77
5.20	Predições da adsorção das misturas de CO ₂ e etano a 264,6 K em MCM-41.	
	Símbolos indicam dados experimentais (HE e SEATON, 2003) e a linha indica a	
	predição do modelo CSLB utilizando PSD	78
5.21	PSD estimada (a) para MCM-41 e correlações da adsorção de CH ₄ e etano a	
	264,75 K nesse adsorvente (b). Símbolos indicam dados experimentais (YUN et	
	al., 2002) e a linha indica a correlação do modelo CSLB utilizando PSD	80
5.22	Predição da adsorção da mistura de CH ₄ ($x_{v,CH_4} = 0,287$) e etano a 264,75 K em	
	MCM-41. Símbolos indicam dados experimentais (YUN et al., 2002) e a linha	
	indica a predição do modelo CSLB utilizando PSD	81
5.23	PSD estimada (a) para mordenita e correlações da adsorção de H_2S (b), CO_2 (c) e	
	propano (d) a 303,15 K nesse adsorvente. Símbolos indicam dados experimentais	
	(TALU e ZWIEBEL, 1986) e a linha indica a correlação do modelo CSLB	
	utilizando PSD	82
5.24	Predições da adsorção de misturas de CO_2 , H_2S e propano a 303,15 K em	
	mordenita. Símbolos indicam dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986) e a	
	linha indica a predição do modelo CSLB utilizando PSD	84

LISTA DE TABELAS

3.1	Constantes universais da expressão de F_p na abordagem baseada em simulação	
	molecular (BARBOSA, 2018)	37
5.1	Parâmetros ε_p e δ_p utilizados na obtenção das isotermas da Figura 5.2	58
5.2	Características dos diferentes conjuntos de dados experimentais de adsorção e	
	parâmetros de interação molécula-parede estimados a partir desses dados	64
5.3	Parâmetros de interação molécula-parede e parâmetros da PSD da Fig. 5.19,	
	estimados a partir de dados de adsorção de CO ₂ e etano	77
5.4	Parâmetros de interação molécula-parede e parâmetros da PSD da Fig. 5.21,	
	estimados a partir de dados de adsorção de CH ₄ e etano	81
5.5	Parâmetros de interação molécula-parede e parâmetros da PSD da Fig. 5.23,	
	estimados a partir de dados de adsorção de CO ₂ , H ₂ S e propano	83

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS LATINAS

A_p	área específica de poros
$b_1 - b_4$	funções do raio de poro na expressão de F_p baseada em simulação molecular
$C_{1} - C_{16}$	constantes universais da expressão de F_p baseada em simulação molecular
$E_{\it conf}$	energia configuracional
f	função do raio de poro na expressão de N_c
F_p	fração das moléculas do fluido confinado submetidas ao campo atrativo da superfície sólida
$F_{_{pa}}$	valor de F_p para distribuição aleatória das moléculas de fluido no interior dos
	poros
$F_{p,min}$	valor de F_p para compactação das moléculas de fluido no interior dos poros
k	constante de Boltzmann
$m_1 - m_2$	constantes universais da expressão de f baseada em simulação molecular
n	número de mols de fluido
Ν	número de moléculas de fluido
N_{av}	número de Avogadro
N_{c}	número de moléculas de fluido coordenadas a uma molécula central
N_m	número de coordenação máximo
NC	número de componentes
NE	número de pontos experimentais
NP	número de distribuições log-normais da PSD
Р	pressão
PSD	distribuição de tamanhos de poros
q	função de partição interna de uma molécula
Q	função de partição canônica
r	distância intermolecular
r _p	raio de poro

R	constante universal dos gases
Т	temperatura
U	potencial de poço quadrado
v	volume molar
v_0	volume molar de compactação
V	volume total
V_{f}	volume livre
V_p	volume específico de poros
x	fração molar
$y_1 - y_3$	expressões da equação de estado para esferas rígidas
$y_{p,1} - y_{p,3}$	expressões para esferas rígidas na equação de estado modificada pelo
	confinamento
Ζ	fator de compressibilidade

LETRAS GREGAS

Г	função gama incompleta
δ	parâmetro de alcance da interação atrativa entre duas moléculas de fluido
${\delta_{_p}}$	parâmetro de alcance da interação atrativa entre uma molécula de fluido e a
	parede do poro
Δ	expressão da equação de estado para esferas rígidas
ε	parâmetro de energia da interação atrativa entre duas moléculas de fluido
${\boldsymbol{\mathcal E}}_p$	parâmetro de energia da interação atrativa entre uma molécula de fluido e a
	parede do poro
η	fração volumétrica ocupada pelas moléculas de fluido
$\eta_{_{p}}$	fração volumétrica ocupada pelas moléculas de fluido no confinamento
θ	função geométrica na expressão empírica de F_p
λ	comprimento de onda de de Broglie
μ	potencial químico
\boldsymbol{v}_k	parâmetro da PSD relacionado à posição de cada pico
ρ	densidade molar

$ ho_{\scriptscriptstyle max}$	densidade molar de compactação
σ	diâmetro das moléculas de fluido
$ au_k$	parâmetro da PSD relacionado à dispersão de cada pico
ω	parâmetro da PSD relacionado ao volume de poros

ÍNDICES

a	fase adsorvida
c	condição crítica
e	valor experimental
i, j, l	componente da mistura
r	condição reduzida em relação à condição crítica do fluido não confinado
v	fase volumar

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
LETRAS LATINAS	xii
LETRAS GREGAS	xiii
ÍNDICES	xiv
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3 EQUAÇÕES DE ESTADO PARA FLUIDOS CONFINADOS	28
3.1 MODELO PARA FLUIDO DE POÇO QUADRADO NÃO CONFINADO	28
3.2 EQUAÇÕES DE ESTADO PARA FLUIDOS PUROS CONFINADOS	30
3.3 EQUAÇÕES DE ESTADO PARA MISTURAS CONFINADAS	40
4 METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MODELOS	
PROPOSTOS	47
4.1 CÁLCULO DOS PARÂMETROS ε E v_0 PARA FLUIDO NÃO CONFINADO	48
4.2 CÁLCULO DE ADSORÇÃO PARA FLUIDO PURO	48
4.3 ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO MOLÉCULA-PAREDE	50
4.4 CÁLCULO DE PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE MISTURAS	51
4.5 ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO DE	
TAMANHO DE POROS	52
4.6 CÁLCULO DE PONTO CRÍTICO PARA FLUIDO PURO CONFINADO	53
5 RESULTADOS DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MODELOS	
PROPOSTOS	54
5.1 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS MODELOS AO RAIO DE PORO E AOS	
PARÂMETROS AJUSTÁVEIS	54
5.2 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO CRÍTICO DE FLUIDOS PUROS	
CONFINADOS	59
5.3 CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO)
UTILIZANDO TAMANHOS DE PORO REPRESENTATIVOS DOS ADSORVENTE	ES63
5.4 CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO)
UTILIZANDO PSD'S ESTIMADAS PARA OS ADSORVENTES	76
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE A ROTINA DE CÁLCULO DOS POTENCIAIS QUÍMICOS DOS	
MODELOS CSLT E CSLB PARA MISTURAS	97
APÊNDICE B ARTIGO	.135

1 INTRODUÇÃO

As propriedades termodinâmicas e estruturais de fluidos sob estreito confinamento, como os poros de um sólido, podem diferir significativamente daquelas observadas para os fluidos não confinados, devido a interações entre as moléculas do fluido e as paredes dos poros (GELB *et al.*, 1999). De acordo com trabalhos recentes da literatura, alguns exemplos dessas diferenças são a redução do ponto de bolha de uma mistura de hidrocarbonetos confinada em um sólido mesoporoso (PATHAK *et al.*, 2017a), desvios na temperatura e na pressão críticas de fluidos confinados e o aumento da absorção de gases em um líquido devido ao estreitamento do confinamento (ZHANG *et al.*, 2018). Além disso, o confinamento também altera propriedades de transporte, como viscosidade (CHEN *et al.*, 2008) e coeficiente de difusão (BORDIN *et al.*, 2012).

O estudo de sistemas que envolvem fluidos confinados é particularmente importante na Engenharia Química. A elucidação do comportamento físico desses fluidos apresenta aplicabilidade em diversas áreas do conhecimento, como em catálise heterogênea e no desenvolvimento de nanomateriais (THOMMES e CYCHOSZ, 2014; TANIMU *et al.*, 2017), em processos de adsorção para captura e estocagem de dióxido de carbono (BELMABKHOUT *et al.*, 2009; GANAPATHY *et al.*, 2015) e na exploração de reservatórios naturais de petróleo e de gás de folhelho (CIPOLLA *et al.*, 2010; DU e CHU, 2012; PATHAK *et al.*, 2017b). Ressalta-se que, de acordo com um estudo realizado pela ExxonMobil[®] em 2014, aproximadamente 40% das reservas energéticas mundiais sob a forma de gás encontravam-se em reservatórios não convencionais, incluindo gás de folhelho, gás encontrado em formações de baixa permeabilidade e metano em jazidas de carvão (TOSCANO *et al.*, 2016). Segundo Sanaei *et al.* (2019), simulações de tais reservatórios subestimam a produção de hidrocarbonetos quando negligenciam os efeitos de confinamento sobre o comportamento de fase dos fluidos.

A simulação molecular (dinâmica molecular e método de Monte Carlo) e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) são estratégias largamente utilizadas no estudo de fluidos confinados. Ambas podem ser bastante rigorosas, descrevendo detalhadamente e com exatidão as propriedades dos fluidos no interior de poros idealizados. Entretanto, têm um elevado custo computacional, tornando-as, muitas vezes, inviáveis para o estudo e a simulação de sistemas mais complexos. As equações de estado adaptadas para o confinamento, expressões analíticas relativamente simples, são uma alternativa atrativa quando uma descrição menos rigorosa dos sistemas é suficiente. Com elas é possível obter as propriedades médias do fluido, por exemplo, densidade e composição global de uma mistura no interior de poros.

Para que uma equação de estado seja capaz de descrever diversos sistemas de fluidos confinados, é preciso que ela inclua explicitamente as principais variáveis relacionadas ao confinamento, ou seja, o tamanho de poro e a intensidade da interação molécula-parede. Dessa maneira, o sistema estudado, mesmo que apresentando diferentes tamanhos de poros, poderia ser completamente descrito pela mesma equação. Assim, um modelo com essas características poderia ser empregado, com baixo custo computacional, no estudo de sistemas mais complexos, como uma mistura adsorvida em um sólido caracterizado por uma distribuição de tamanhos de poros, em inglês, *pore size distribution* (PSD).

O objetivo deste trabalho foi estender uma equação de estado baseada em simulação molecular para a modelagem de fluidos confinados em meios porosos, utilizando duas abordagens distintas em relação à descrição dos efeitos de confinamento sobre os fluidos. Em uma das abordagens foram utilizadas expressões empíricas propostas por Travalloni *et al.* (2010a) e na outra abordagem, expressões baseadas em simulação molecular, propostas por Barbosa *et al.* (2016). Dessa forma, dois modelos foram obtidos, nos quais o fluido é modelado como uma fase global e os efeitos de confinamento aparecem explicitamente, permitindo a descrição do comportamento termodinâmico em diversos níveis de confinamento, inclusive nos limites de confinamento máximo e de não confinamento. A equação utilizada como referência foi proposta por Lee *et al.* (1985) para fluidos não confinados e mostrava-se promissora para o desenvolvimento proposto neste trabalho, pois modelos baseados em simulação molecular têm o potencial de descrever acuradamente o comportamento de diferentes sistemas.

Neste trabalho, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do comportamento termodinâmico de fluidos confinados e dos trabalhos que contribuíram conceitualmente para o objetivo em vista. Seguindo a metodologia utilizada por Travalloni *et al.* (2010a), o Capítulo 3 mostra a fundamentação teórica usada no desenvolvimento dos modelos propostos. No Capítulo 4, encontra-se a descrição das metodologias de cálculo utilizadas para avaliar os modelos desenvolvidos. O Capítulo 5 apresenta os resultados das análises às quais os modelos foram submetidos. Por fim, o Capítulo 6 contém as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O confinamento de um fluido em poros nanométricos, de tamanho da ordem de algumas dezenas do diâmetro molecular, torna importantes as interações entre as moléculas do fluido e a parede do poro importantes, gerando particularidades nas propriedades termodinâmicas, estruturais e de transporte desse fluido. Além de deslocar as transições de fase comuns aos fluidos não confinados, a competição entre as interações molécula-molécula e molécula-parede acarreta comportamentos inexistentes na condição volumar, tais como transições de fase de primeira ordem por formação de múltiplas camadas de fluido sobre as paredes do poro e a formação de filme de adsorvato na interface sólido-vapor (GELB *et al.*, 1999).

A descrição das propriedades de fluidos confinados incorre em uma série de dificuldades, tanto do ponto de vista experimental quanto do teórico. Experimentalmente, as maiores dificuldades, segundo Gelb *et al.* (1999), são: caracterizar corretamente a estrutura molecular e a morfologia de sólidos adsorventes, principalmente dos materiais não cristalinos, sem as quais os resultados obtidos são meramente especulativos; a ocorrência de metaestados, dificultando a determinação de estados de equilíbrio; possíveis alterações das superfícies sólidas com a temperatura e a pressão; e a adsorção preferencial de substâncias, ocasionada por contaminantes presentes nos sólidos, possibilitando a obtenção de resultados espúrios.

Ainda segundo Gelb *et al.* (1999), as dificuldades encontradas no tratamento teórico desses fluidos são diferentes daquelas encontradas no tratamento experimental. No entanto, essas duas abordagens compartilham a dificuldade de caracterização morfológica de sólidos, particularmente, os amorfos. Nos estudos teóricos, possíveis interferências no potencial de interação entre as moléculas do fluido, devido à presença do campo externo gerado pela parede do sólido, são frequentemente negligenciadas. Para reduzir a complexidade dos cálculos, muitas são as aproximações adotadas; alguns exemplos são: considerar que a estrutura do sólido não é alterada pelas condições de temperatura e pressão da fase volumar e desprezar as vibrações dos átomos do sólido. Assim como no tratamento experimental, metaestados aparecem com frequência; porém, cálculos de energia livre podem ser utilizados para determinar o estado de equilíbrio correto para o sistema estudado.

A simulação molecular, em particular o método de Monte Carlo, que se baseia na amostragem aleatória de estados do sistema que se deseja estudar, vem sendo largamente utilizada na elucidação das propriedades dos fluidos confinados (THOMMES *et al.*, 1995; MIYAHARA e GUBBINS, 1997; RADHAKRISHNAN *et al.*, 2002; BROVCHENKO *et al.*,

2004; KANDA *et al.*, 2004; HAMADA *et al.*, 2007; PITAKBUNKATE *et al.*, 2014; JIN, 2018). Essa técnica destaca-se por sua exatidão, entretanto, seu rigor exige um esforço computacional bastante elevado, limitando seu uso a sistemas de baixa complexidade. Os modelos de rede (NAKANISHI e FISHER, 1983; RÖCKEN e TARAZONA, 1996), que são baseados na aproximação de campo médio para as interações atrativas do sistema, e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) clássica (EVANS *et al.*, 1986; BALBUENA e GUBBINS, 1993; KAMALVAND *et al.*, 2008; PENG e YU, 2008; LI *et al.*; 2014; JIN e FIROOZABADI, 2016; JIN, 2018), são estratégias menos exatas, porém menos custosas do ponto de vista computacional, em relação ao método de Monte Carlo. A DFT baseia-se na minimização do grande-potencial, expresso como um funcional da distribuição de densidade; dessa forma, é imprescindível para essa estratégia a correta definição analítica desse funcional. Por meio de metodologias numéricas, essa técnica permite a obtenção da densidade de equilíbrio do fluido. Ainda que menos custosa computacionalmente que o método de Monte Carlo, a DFT, devido ao seu detalhamento microscópico dos sistemas (WU, 2009), apresenta limitações quanto ao tratamento de sistemas de alta complexidade.

Conforme pontuado anteriormente, o confinamento altera sensivelmente o comportamento de fases dos fluidos. A redução da temperatura crítica do fluido sob confinamento em relação à sua temperatura crítica quando não confinado foi observada experimentalmente por espalhamento de luz para nitrogênio (WONG et al., 1993) e por medidas dielétricas para água (HIEJIMA e YAO, 2004); por equações de estado estendidas ao confinamento (SCHOEN e DIESTLER, 1998; DEROUANE, 2007; TRAVALLONI et al., 2010b; ISLAM et al., 2015; ZHANG et al., 2018); por simulação molecular (PITAKBUNKATE et al., 2014; JIN e FIROOZABADI, 2016), por DFT (EVANS, 1990; PENG e YU, 2008; JIN e FIROOZABADI, 2016) e por um modelo de rede (NAKANISHI e FISHER, 1983). Alguns trabalhos também reportaram uma redução na pressão crítica do fluido confinado (HIEJIMA e YAO, 2004; JIN e FIROOZABADI, 2016). Outras evidências de que o confinamento induz comportamento supercrítico nos fluidos foram obtidas por espectroscopia RAMAN não linear (ARAKCHEEV et al., 2008) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC) (LUO et al., 2016b). Experimentos (THOMMES e FINDENEGG, 1994; MORISHIGE e SHIKIMI, 1998) e um trabalho utilizando modelo de rede e simulação molecular (VISHNYAKOV et al., 2001) mostraram um relação linear entre o desvio da temperatura crítica no confinamento e o inverso do tamanho de poro. Entretanto, alguns autores (VÖRTLER, 2008; JANA et al., 2009; SINGH et al., 2009) observaram relações não lineares por meio de simulação molecular. Trabalhos teóricos e de simulação afirmam que a densidade crítica do fluido confinado é reduzida em poros não atrativos e aumentada em poros atrativos, em relação à propriedade volumar (ÁLVAREZ *et al.*, 1999; SPÖLER e KLAPP, 2003; JIANG e SANDLER, 2005; DE GRANDIS *et al.*, 2007). Porém, a redução da densidade crítica foi observada por simulação de Monte Carlo para poros do tipo fenda, tanto não atrativos (JANA *et al.*, 2009) quanto atrativos (SINGH e KWAK, 2007). O aumento dessa propriedade em poro atrativo foi verificado conforme a interação entre as moléculas de fluido e a parede do poro tornava-se mais intensa (ZHANG e WANG, 2006; SINGH *et al.*, 2010). Em um estudo de fluido de Lennard-Jones por DFT (BALBUENA e GUBBINS, 1993), o efeito da geometria do poro na temperatura crítica do fluido foi avaliado e observouse que a redução na temperatura crítica é maior em poros do tipo fenda que na geometria cilíndrica. A literatura ainda reporta múltiplos pontos críticos para fluidos confinados (RÖCKEN e TARAZONA, 1996; TRUSKETT *et al.*, 2001; BROVCHENKO *et al.*, 2004; DE GRANDIS *et al.*, 2007; TRAVALLONI *et al.*, 2010b).

Além de afetar o comportamento crítico dos fluidos, o confinamento influencia outras propriedades e fenômenos relacionados à transição de fase. Miyahara e Gubbins (1997), utilizando simulações moleculares no ensemble grande canônico pelo método de Monte Carlo (GCMC), observaram que a temperatura de solidificação de um fluido de Lennard-Jones confinado em poros do tipo fenda diferia da transição volumar e que esse desvio era fortemente dependente da razão entre as intensidades das interações molécula-parede e molécula-molécula. Posteriormente, Radhakrishnan *et al.* (2002), também por simulações GCMC, verificaram que o desvio na temperatura de solidificação era positivo para valores elevados dessa razão e negativo para valores baixos dessa razão. Além disso, os autores observaram que a dimensão do confinamento influenciava a magnitude do desvio.

Thommes *et al.* (1995) observaram, experimentalmente e por GCMC, que a densidade média no interior de um mesoporo é menor que a densidade média volumar quando o sistema encontra-se próximo à temperatura crítica do fluido. Por comparação com resultados de perfis de densidade no interior do poro, os autores atribuíram essa diferença à formação de filme líquido na interface sólido-vapor. Um trabalho experimental, utilizando a técnica de DSC e pó de quartzo para simular um meio poroso, apontou que a condensação capilar (transição líquido-vapor no interior do poro) em uma mistura de metano e n-pentano ocorre em densidades mais elevadas que a transição líquido-vapor do fluido volumar (VORONOV *et al.*, 2003). Nesse trabalho, a diferença também foi atribuída à formação de filme líquido na interface sólido-vapor. Hamada *et al.* (2007) observaram desvios na densidade média do fluido confinado em relação à densidade média volumar por GCMC para fluido de Lennard-

Jones em poros do tipo fenda e cilíndricos. Além disso, os autores reportaram que a tensão interfacial sólido-fluido, definida como o potencial grande canônico em excesso, aumenta com a redução do raio de poro para paredes não atrativas. Para um fluido de Lennard-Jones confinado em poros do tipo fenda, Kanda *et al.* (2004) observaram por dinâmica molecular que a pressão do ponto triplo pode diferir consideravelmente daquela observada para o fluido não confinado.

Qiao *et al.* (2004) analisaram experimentalmente o confinamento de n-hexano em peneiras moleculares MCM-41 com diferentes diâmetros de poros, observando que o aumento da temperatura e do raio de poro deslocava a condensação capilar para altas pressões. Além disso, os autores reportaram a redução do calor isostérico com o aumento da quantidade adsorvida, até um valor aproximadamente constante nas proximidades da condição de condensação capilar. Por fim, foi observado que o calor isostérico aumenta com a redução do raio de poro. Utilizando DSC, Luo *et al.* (2016a) observaram duas temperaturas distintas de vaporização para n-octano e n-decano confinados em poros cilíndricos de diâmetro igual a 4,3 nm. Os autores atribuíram os dois eventos endotérmicos à presença de duas fases no interior dos poros. A coexistência de múltiplas fases fluidas no confinamento também foi observada por simulação molecular usando o método de Monte Carlo (BROVCHENKO *et al.*, 2004) e por um modelo de rede (RÖCKEN e TARAZONA, 1996). Ally *et al.* (2016) reportaram que a condensação capilar depende da geometria de poro do sólido e da tendência do fluido de formar filme líquido na interface sólido-vapor.

Jin (2018) observou por GCMC o comportamento dos pontos de bolha e orvalho para hidrocarbonetos puros confinados em nanoporos do tipo fenda, em equilíbrio com uma fase volumar. O autor reportou que, com o aumento do tamanho de poro, a temperatura de orvalho do hidrocarboneto (puro ou mistura) iguala-se à temperatura para a condição volumar; no entanto, a temperatura de bolha tende a um valor superior ao dessa condição. Ressalta-se que Pathak *et al.* (2017a), ao contrário de Jin (2018), reportaram uma redução do ponto de bolha de uma mistura de hidrocarbonetos confinada em mesoporosos, em relação ao observado para a mistura volumar. Jin (2018) também reportou que, entre a temperatura cricondentérmica (máxima temperatura para a qual existe transição de fases) do fluido volumar e a do fluido confinado, a dessorção primeiro provocava uma condensação capilar e depois uma evaporação capilar. Essa condensação foi considerada um fenômeno de condenação retrógrada em nanoporos. Li *et al.* (2014) também observaram, por DFT, a existência de transição de fase para misturas de hidrocarbonetos confinados em nanoporos do tipo fenda acima da temperatura cricondentérmica volumar.

Apesar da notória eficácia em modelar fluidos confinados através da simulação molecular e da DFT, o elevado custo computacional que essas estratégias demandam restringe o universo de sistemas que as mesmas podem representar. Para estudos em que apenas as propriedades médias dos fluidos são suficientes, as equações de estado adaptadas ao confinamento são uma alternativa menos dispendiosa do ponto de vista computacional, adequada à modelagem de sistemas mais complexos e problemas de engenharia, como a simulação de processos industriais. O estudo de sistemas de adsorção, particularmente importantes para operações de separação na Engenharia Química, é um exemplo de problema em que as equações de estado adaptadas ao confinamento podem ser utilizadas.

A fim de proporcionar uma modelagem versátil de fluidos confinados, essas equações devem considerar tanto as propriedades usuais dos fluidos (temperatura, pressão e volume), quanto variáveis relacionadas à dimensão do confinamento (tamanho característico de poros) e às interações entre as moléculas de fluido e a parede do poro. Porém, a obtenção de uma equação de estado para fluido confinado, na forma de uma expressão analítica fechada, requer que a variação local da densidade do fluido no poro seja negligenciada. Essa aproximação pode ser inadequada para poros muito pequenos, nos quais os efeitos do confinamento são muito intensos, resultando em flutuações no perfil de densidade na direção normal à parede do poro.

Schoen e Diestler (1998) propuseram um modelo baseado em Teoria Termodinâmica de Perturbação, o qual estendia a equação de van der Waals para o confinamento em poros do tipo fenda. Os autores definiram como referência um fluido de esferas rígidas com densidade uniforme e, como perturbação de primeira ordem, o efeito da interação atrativa moléculamolécula e o efeito do confinamento por meio do potencial atrativo molécula-parede. Ambas as interações foram modeladas pela aproximação de campo médio, usando potenciais de Lennard-Jones. Dessa forma, o efeito do confinamento aparece no parâmetro atrativo da equação de estado, tornando-se uma função da distância entre as paredes do poro, tamanho característico de poros do tipo fenda. O modelo foi capaz de prever, de forma qualitativa, a condensação capilar e a redução da temperatura crítica do fluido em função da redução do tamanho de poro, características de sistemas confinados. No que diz respeito à densidade crítica, o modelo prevê a manutenção dessa propriedade com a redução do tamanho de poro, consequência da hipótese de densidade uniforme do fluido de referência, adotada no estudo. O modelo também mostrou dificuldades em descrever adequadamente a adsorção em condições próximas ao ponto crítico do fluido volumar. Resultados de simulação molecular apontaram a necessidade de discretizar o poro em regiões com características distintas, de acordo com a distância em relação à parede. Assim, as propriedades do fluido confinado dependeriam da contribuição de cada região e a variação de densidade no interior do poro poderia ser descrita de maneira simplificada.

Baseados no trabalho de Schoen e Diestler (1998), Truskett *et al.* (2001) desenvolveram um modelo que considerava a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de fluido, para descrever as propriedades de fluidos associativos confinados em poros do tipo fenda. Os autores utilizaram DFT para introduzir não homogeneidades características do confinamento no desenvolvimento do modelo e obtiveram bons resultados. Entretanto, Giaya e Thompson (2002a) observaram que as previsões daquele modelo eram muito sensíveis aos seus parâmetros, fato que prejudicou o desempenho do mesmo na descrição do comportamento da água, por exemplo. Dessa forma, Giaya e Thompson (2002a) propuseram uma modificação na maneira de representar o efeito das ligações de hidrogênio nas propriedades do fluido, obtendo um desempenho melhor que o anteriormente observado. Posteriormente, o modelo foi adaptado para o estudo de fluidos confinados em poros cilíndricos, levando a resultados satisfatórios de predição de adsorção de água em sólidos mesoporosos (GIAYA e THOMPSON, 2002b).

Utilizando os conceitos de tensão superficial e de curvatura da interface entre as fases volumar e adsorvida, da Teoria de Fenômenos Interfaciais, Zhu *et al.* (1999) desenvolveram uma equação de estado para fluidos confinados em poros cilíndricos. O modelo relaciona a quantidade adsorvida com a pressão do fluido, o tamanho de poro e a interação moléculaparede, modelada por meio do potencial de Lennard-Jones. A equação foi capaz de prever, satisfatoriamente, o comportamento de adsorção de nitrogênio em um sólido de mesoporos cilíndricos, a peneira molecular MCM-41. Entretanto, a fundamentação teórica do modelo na termodinâmica de interfaces pode tornar inadequada sua aplicação a microporos.

Para tratar fluidos confinados em poros de seção reta quadrada, Zarragoicoechea e Kuz (2002) adaptaram a equação de van der Waals partindo da termodinâmica estatística, modelando as interações molécula-molécula por meio do potencial de Lennard-Jones, desprezando a iteração atrativa molécula-parede e, devido à anisotropia dos sistemas confinados, tratando a pressão do sistema como uma grandeza tensorial. Os autores obtiveram resultados de condensação capilar compatíveis com os obtidos utilizando-se modelos de rede. Posteriormente, utilizando o mesmo modelo, Zarragoicoechea e Kuz (2004) predisseram a temperatura crítica para diversos fluidos confinados em peneira molecular MCM-41 com diferentes tamanhos de poros e os resultados foram compatíveis com dados experimentais. Devido à aproximação de campo médio, intrínseca ao desenvolvimento adotado, o modelo foi

incapaz de descrever variações da densidade crítica do fluido em função da dimensão do confinamento. Ainda usando a equação proposta pelos dois autores, Meyra *et al.* (2005) deduziram expressões para diversas propriedades termodinâmicas de fluidos confinados e avaliaram o efeito do tamanho de poro sobre essas propriedades.

Derouane (2007) modificou a parte atrativa da equação de estado de van der Waals, tornando-a dependente do raio de poro, pela introdução de um termo bastante simples, capaz de representar o aumento de pressão do fluido com a redução da dimensão do confinamento, observado em estudo experimental. Quando o raio de poro era infinito, a equação estendida resumia-se à equação original. O objetivo do trabalho era prever a densidade de fluidos adsorvidos em sólidos microporosos para condições afastadas da saturação dos poros. A equação obtida foi capaz de prever, qualitativamente, a redução da temperatura crítica e o aumento da densidade crítica em função do aumento do grau de confinamento. O autor ainda propôs uma estratégia de modificação da parte repulsiva da equação de van der Waals, de modo a permitir previsões quantitativas de adsorção de fluidos em sólidos porosos.

Holovko e Dong (2009) propuseram, baseando-se na Mecânica Estatística, uma equação de estado para descrever esferas rígidas confinadas em meios porosos, obtendo boa concordância com dados de simulação molecular. Também para esferas rígidas, porém confinadas em poros do tipo fenda, outro modelo foi proposto por Kim *et al.* (2011), apresentando coerência com simulações moleculares. Apesar do bom desempenho, esses modelos apresentam aplicabilidade restrita, já que não consideram interações de longo alcance entre as moléculas de fluido e a parede do poro.

Travalloni *et al.* (2010a) estenderam a equação de estado de van der Waals à modelagem de fluidos confinados. Os autores modelaram as interações molécula-molécula e molécula-parede por potenciais de poço quadrado e introduziram efeitos de confinamento na equação original por meio de expressões empíricas, utilizando a Teoria de van der Waals Generalizada. O modelo proposto foi capaz de correlacionar e prever, com bom desempenho, diversos dados de adsorção de fluidos puros e de suas misturas. Em um trabalho posterior (TRAVALLONI *et al.*, 2010b), o modelo foi utilizado no estudo do comportamento crítico de nitrogênio em diferentes graus de confinamento e para diferentes intensidades da interação molécula-parede, mostrando um comportamento bastante complexo, tanto para a temperatura crítica quanto para a densidade crítica. Em outro trabalho, Travalloni *et al.* (2014) utilizaram a mesma metodologia para estender a equação de Peng-Robinson à modelagem de fluidos confinados. Os autores sugeriram a avaliação das expressões empíricas utilizadas em sua formulação por meio de simulação molecular para a duensidade crítica para a densidade crítica para a densidade crítica estender a equação de Peng-Robinson à modelagem de fluidos confinados. Os autores sugeriram a avaliação molecular para a densidade crítica para a densidade crítica para a densidade crítica das expressões empíricas utilizadas em sua formulação por meio de simulação molecular para a duentar a acurácia dos modelos.

Charoensuppanimit *et al.* (2015) utilizaram uma abordagem similar à DFT acoplada à equação de estado de Peng-Robinson para descrever fluidos confinados em poros do tipo fenda. A técnica similar à DFT foi proposta por Rangarajan *et al.* (1995) e tem como hipóteses a aditividade das interações molécula-molécula e molécula-parede, e o equilíbrio termodinâmico do fluido em qualquer ponto do interior do poro com o fluido volumar, chamando-se *simplified local-density* (SLD). Bons resultados de predição da adsorção de fluidos puros e misturas foram obtidos com o modelo proposto, não só pelos autores, mas também em outros trabalhos da literatura (YANG e LIRA, 2012; GUO *et al.*, 2017). No entanto, essa é uma abordagem que implica em um custo computacional relativamente elevado, restringindo sua aplicação.

Islam *et al.* (2015), utilizando a metodologia desenvolvida por Zarragoicoechea e Kuz (2002), modificaram o termo atrativo da equação de estado de van der Waals para estendê-la à modelagem de fluidos confinados em nanoporos cilíndricos. O modelo apresentou boa capacidade de prever dados da literatura de temperatura e pressão críticas de diversos fluidos confinados. Além disso, a equação foi capaz de prever a temperatura e a pressão críticas volumares de alguns fluidos para um raio de poro suficientemente grande, de modo a eliminar os efeitos do confinamento (10^5 vezes o diâmetro molecular). Para uma especificação similar de tamanho de poro, o modelo de Zarragoicoechea e Kuz (2002) não recuperou as propriedades críticas volumares, indicando que o modelo de Islam *et al.* (2015) pode ser utilizado para tratar diversos níveis de confinamento com uma variação mais racional das propriedades do fluido em função do tamanho de poro.

Khanpour *et al.* (2015) utilizaram a Mecânica Estatística para desenvolver relações matemáticas capazes de descrever os efeitos do confinamento sobre as propriedades de sistemas de tamanhos inferiores ao limite termodinâmico clássico. Em linhas gerais, o trabalho desenvolveu um tipo de teoria de perturbação termodinâmica para introduzir os efeitos de confinamento. Esses efeitos, tratados por meio de um potencial externo, apareciam de maneira explícita nas expressões e tornavam-se desprezíveis no limite volumar das mesmas, fornecendo os valores usuais das propriedades termodinâmicas. O modelo apresentou bom desempenho em prever dados de dinâmica molecular de fluidos de poço quadrado e de Lennard-Jones confinados em poros do tipo fenda.

Tan e Piri (2015) utilizaram *perturbed-chain statistical associating fluid theory* (PC-SAFT), associada à equação de Young-Laplace, para representar e investigar o equilíbrio de fases de fluidos confinados em nanoporos cilíndricos. Os efeitos do confinamento foram introduzidos na equação de Young-Laplace por meio de um parâmetro de interação molécula-

parede, o qual é função da temperatura e do raio de poro do sistema. Esse parâmetro foi ajustado por uma função polinomial de temperatura e raio de poro para cada fluido e sólido abordado. O modelo descreveu satisfatoriamente o equilíbrio de fases de diversas misturas confinadas em peneira molecular MCM-41.

Barbosa *et al.* (2016) estenderam a equação de estado de Peng-Robinson à modelagem de fluidos confinados, introduzindo os efeitos de confinamento no modelo por meio de expressões baseadas em simulação molecular, seguindo a metodologia desenvolvida por Travalloni *et al.* (2010a). No trabalho, as moléculas foram tratadas como esferas rígidas e as interações molécula-molécula e molécula-parede, modeladas por meio do potencial de poço quadrado. O modelo apresentou bons resultados de correlação e predição da adsorção de diversos fluidos puros e também de misturas, sem qualquer ajuste de parâmetros de interação binária. Posteriormente, Barbosa *et al.* (2018) propuseram uma nova regra de mistura para a equação de estado de Travalloni *et al.* (2014), permitindo uma representação mais consistente do confinamento de misturas. Barbosa *et al.* (2018) obtiveram também uma extensão do modelo de Travalloni *et al.* (2014) para fluidos confinados em poros esféricos. Os modelos apresentaram bons resultados de predição para misturas, sendo alguns deles melhores que os obtidos pela regra de mistura original. Os autores concluíram que a geometria de poro adotada como hipótese no desenvolvimento do modelo pode afetar o desempenho do mesmo.

Franco *et al.* (2017), utilizando a metodologia descrita por Travalloni *et al.* (2010a) e assumindo a aditividade da energia livre de Helmholtz, propuseram uma extensão da equação de estado SAFT-VR Mie à modelagem de fluidos confinados. Baseando-se em termodinâmica estatística, os autores modelaram a contribuição da atração molécula-parede na energia livre do fluido. Embora as partes repulsiva e atrativa do modelo original não tenham sido alteradas, o modelo estendido forneceu bons ajustes de dados de adsorção de hidrocarbonetos puros.

Kong e Adidharma (2018) propuseram uma extensão da equação de estado de van der Waals à modelagem de fluidos confinados em poros do tipo fenda. Os autores usaram a Teoria de van der Waals Generalizada na obtenção do modelo. Além disso, as interações molécula-molécula e molécula-parede foram descritas por potenciais de poço quadrado. O poro foi dividido em três regiões, as quais sofrem influências distintas do potencial da parede do poro em função de sua distância. Os autores obtiveram resultados insatisfatórios para a predição do comportamento de adsorção em altas pressões, obtido por simulação molecular.

Zhang *et al.* (2018) propuseram um modelo semi-empírico baseado na equação de estado de Peng-Robinson para modelar o equilíbrio líquido-vapor de fluidos confinados. No estudo, a pressão foi tratada como uma grandeza vetorial. Os autores observaram a redução da

temperatura e da pressão críticas de fluidos sob confinamento em relação às propriedades de fluidos não confinados. Além disso, foi observado que a redução do tamanho de poro favorece a absorção de gases em líquidos.

A literatura mostra que muitos trabalhos foram realizados com a finalidade de elucidar as propriedades termodinâmicas de sistemas confinados. Entretanto, até o momento, não há uma equação de estado capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento de diferentes sistemas, em diferentes condições. Dessa maneira, existe uma lacuna no estado da arte da modelagem de fluidos confinados, o que motiva o desenvolvimento e a avaliação de novas abordagens.

3 EQUAÇÕES DE ESTADO PARA FLUIDOS CONFINADOS

3.1 MODELO PARA FLUIDO DE POÇO QUADRADO NÃO CONFINADO

A Mecânica Estatística apresenta-se como uma ferramenta valiosa na obtenção de propriedades termodinâmicas de sistemas macroscópicos a partir da compreensão de fenômenos físicos em nível molecular. Dessa forma, Sandler (1985), baseando-se na Teoria de van der Waals Generalizada, que será discutida em mais detalhes posteriormente, utilizou essa ferramenta a fim de apresentar os argumentos moleculares que fundamentam equações de estado comumente utilizadas em Engenharia Química.

Diversas equações de estado modelam as interações entre moléculas por meio do potencial de poço quadrado (U). Nessa abordagem, as moléculas de fluido são consideradas esferas rígidas e interagem entre si da seguinte forma:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, se \ r \le \sigma \\ -\varepsilon, se \ \sigma < r \le (\sigma + \delta), \\ 0, se \ r > (\sigma + \delta) \end{cases}$$
(3.1)

em que r é a distância intermolecular; σ é o diâmetro das moléculas; ε é a profundidade do poço quadrado, ou seja, o parâmetro de energia do potencial e δ é a largura do poço quadrado do potencial de interação molécula-molécula, ou seja, o alcance dessa interação.

Em sequência ao trabalho de Sandler (1985), Lee *et al.* (1985) propuseram a seguinte equação de estado para fluidos puros não confinados, cuja descrição das interações entre as moléculas obedece ao potencial U:

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3} - \frac{N_m \left[exp(\varepsilon_{2kT}) - 1 \right]}{\frac{v_{\nu_0}}{v_0} + \left[exp(\varepsilon_{2kT}) - 1 \right]},$$
(3.2)

em que *P* é a pressão do sistema; *T* é a temperatura do fluido; *R* é a constante universal dos gases; *v* é o volume molar do fluido; *k* é a constante de Boltzmann; v_0 é o volume molar na máxima compactação das moléculas; N_m é o número de coordenação na máxima

compactação, igual a 18 quando $\delta = 0.5 \sigma$; e, por fim, η é a fração volumétrica ocupada pelas moléculas de fluido, relacionando-se com v da seguinte forma (CARNAHAN e STARLING, 1969):

$$\eta = \frac{\sqrt{2}\pi v_0}{6\nu},\tag{3.3}$$

O termo η , constituinte da parte repulsiva da Equação 3.2, é oriundo do volume livre (V_f) de Carnahan e Starling (1969), apresentado a seguir:

$$V_f = V \exp\left[\frac{\eta(3\eta - 4)}{(1 - \eta)^2}\right],\tag{3.4}$$

em que V é o volume total do sistema.

A contribuição atrativa da Equação 3.2 foi obtida a partir de uma expressão para o número de coordenação molécula-molécula (N_c) , isto é, o número de moléculas de fluido coordenadas a uma molécula central, cuja formulação baseou-se na teoria de rede e apresentou bons resultados de correlação de dados de simulação molecular (LEE *et al.*, 1985):

$$N_{c} = \frac{N_{m} \exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right)}{\frac{v_{v_{0}}}{v_{0}} + \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right) - I\right]}.$$
(3.5)

Lee *et al.* (1985) confrontaram o modelo proposto por eles e outras equações de estado para fluido de poço quadrado contra dados experimentais e de simulação molecular presentes na literatura. Os dados de simulação molecular utilizados nas avaliações foram o fator de compressibilidade (*Z*) e as propriedades críticas de fluido de poço quadrado. Já os dados experimentais foram *Z*, as propriedades críticas e os diagramas de fases de argônio e metano. A equação de estado de Lee *et al.* (1985) apresentou o menor desvio absoluto médio na comparação entre os valores calculados de *Z* e aqueles reportados tanto para fluido de poço quadrado quanto para argônio e metano. Em relação às propriedades críticas de fluido de poço demais modelos, e apresentando a pior estimativa de V_c dentre as equações avaliadas. Além disso, todos os modelos avaliados apresentaram desempenho similar em relação às estimativas das propriedades críticas de argônio e metano. Por fim, o modelo proposto por Lee *et al.* (1985) mostrou-se o mais adequado para a representação dos diagramas de fases de argônio e metano.

Conforme os resultados descritos anteriormente e por seu embasamento teórico proveniente de simulação molecular, contido nas expressões de volume livre e de número de coordenação, a Equação 3.2 mostrou-se um ponto de partida interessante para o estudo desenvolvido neste trabalho. Dessa forma, a fim de obter uma equação de estado capaz de descrever o comportamento termodinâmico de fluidos em diferentes níveis de confinamento, termos relacionados aos efeitos das principais variáveis do confinamento (tamanho de poro e interação entre as moléculas de fluido e as paredes dos poros) foram introduzidos na Equação 3.2 por meio da metodologia adotada e reportada por Travalloni *et al.* (2010a).

3.2 EQUAÇÕES DE ESTADO PARA FLUIDOS PUROS CONFINADOS

As propriedades termodinâmicas de um sistema fechado, segundo a Termodinâmica Estatística, podem ser obtidas a partir da função de partição canônica (Q) (SANDLER, 1985):

$$Q(T,V,N) = \frac{\left(q\lambda^{-3}V_{f}\right)^{N}}{N!} exp\left(\int_{\infty}^{T} \frac{E_{conf}}{kT^{2}} dT\right),$$
(3.6)

em que N é o número de moléculas do fluido, q é a função de partição interna de cada molécula, λ é o comprimento de onda de de Broglie e E_{conf} é a energia configuracional.

No contexto da Teoria de van der Waals Generalizada, para modelar um sistema que se deseje estudar, faz-se necessário propor expressões para V_f e para E_{conf} . As formulações adotadas para essas duas quantidades determinarão, respectivamente, a parte repulsiva e a atrativa do modelo obtido.

Como v_0 é o volume molar na máxima compactação das moléculas (LEE *et al.*, 1985), seu inverso é a densidade molar na condição de compactação (ρ_{max}). Para um fluido não confinado, essa quantidade é constante. Entretanto, no âmbito do confinamento, a densidade máxima passa a ser uma função das dimensões do confinamento, devido à estruturação a que as moléculas de fluido são submetidas quando próximas às paredes dos poros. Assim, o termo η torna-se η_p , que depende das dimensões do confinamento por meio de sua relação com ρ_{max} :

$$\eta_p = \frac{\sqrt{2}\pi\rho}{6\rho_{max}},\tag{3.7}$$

em que ρ é a densidade molar do fluido.

O V_f adotado para a construção dos modelos para fluido confinado, ilustrado pela Equação 3.8, é o termo de Carnahan-Starling (Equação 3.4) modificado em função do termo η_p . Tal modificação torna o V_f uma função das dimensões do confinamento:

$$V_{f} = V \exp\left[\frac{\eta_{p}\left(3\eta_{p}-4\right)}{\left(l-\eta_{p}\right)^{2}}\right].$$
(3.8)

De maneira a obter uma expressão que relacionasse a densidade máxima de fluidos confinados com as dimensões do confinamento, Travalloni *et al.* (2010a) ajustaram a seguinte expressão aos dados de um estudo teórico-experimental da compactação de esferas rígidas em poros cilíndricos (MUELLER, 2005):

$$\rho_{max}\sigma^{3}N_{av} = 1,158 - 0,479 \exp\left[0,621\left(0,5 - \frac{r_{p}}{\sigma}\right)\right] + 0,595 \exp\left[4,014\left(0,5 - \frac{r_{p}}{\sigma}\right)\right],$$
(3.9)

em que r_p é o raio do poro e N_{av} é o número de Avogadro. A razão r_p/σ , para poros cilíndricos, varia de 0,5, denotando confinamento máximo, até infinito para fluido em condição volumar, ou seja, não confinado. De acordo com a Equação 3.9, quando a razão r_p/σ tende a infinito, $\rho_{max}\sigma^3 N_{av}$ tende a 1,158. Donev (2006) afirma que 1,223 é o valor geralmente obtido para essa grandeza quando são utilizados algoritmos robustos. A Equação 3.9 desvia-se desse valor em torno de apenas 5%, tornando o limite obtido consistente com fluidos não confinados.

A Figura 3.1 apresenta o comportamento definido pela Equação 3.9 para diferentes níveis de confinamento. Nas proximidades do confinamento máximo, o comportamento da densidade de compactação é severamente dependente da dimensão do confinamento, visto que seu valor cai bruscamente com um pequeno incremento em r_p/σ . Essa dependência torna-se menos expressiva em raios maiores e a densidade de compactação tende rapidamente ao valor observado para a condição volumar. Observa-se, ainda, que a densidade de compactação máxima ocorre quando o confinamento é máximo, e que seu valor mínimo é obtido quando r_p/σ é aproximadamente 1,1.



Figura 3.1 – Densidade de compactação do fluido em função da dimensão do confinamento. Adaptada de Travalloni *et al.* (2010b).

Para promover a consistência entre a equação de estado de referência (LEE *et al.*, 1985) e o limite volumar dos modelos desenvolvidos no presente trabalho, o limite da Equação 3.9 quando r_p/σ tende a infinito foi utilizado para estimar o diâmetro molecular. Assim, para fluidos não confinados, tem-se que:

$$\rho_{max} = \frac{1.158}{N_{av}\sigma^3} = \frac{1}{v_0}.$$
(3.10)

Dessa forma, o diâmetro equivalente das moléculas de fluido, para este trabalho, foi obtido pela seguinte expressão:

$$\sigma = \left(\frac{1.158v_0}{N_{av}}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
(3.11)

Os parâmetros v_0 e ε (parâmetro atrativo do potencial de interação moléculamolécula) foram estimados em conjunto a partir de dados de ponto crítico de cada fluido, utilizando a Equação 3.2.

Para fluidos não confinados, a energia configuracional relaciona-se com as interações molécula-molécula presentes em toda a extensão do fluido. No entanto, quando se trata de fluido confinado, a energia configuracional deve contabilizar não somente as interações molécula-molécula, mas também aquelas existentes entre as moléculas e as paredes dos poros, as interações molécula-parede. Admitindo-se que as interações molécula-parede possam ser descritas por um potencial de poço quadrado, o interior de um poro pode ser dividido em três regiões, como mostra a Figura 3.2, onde δ_p é a largura do poço quadrado do potencial de interação molécula-parede.



Figura 3.2 – Ilustração da região interna de um poro, de acordo com o potencial de interação molécula-parede (TRAVALLONI *et al.*, 2010a).

A região I apresenta como característica não sofrer influência do campo atrativo exercido pela parede do poro, ou seja, nessa região existem apenas interações do tipo molécula-molécula. A região II é caracterizada pela presença do campo atrativo exercido pela parede e, dessa maneira, as moléculas dessa região estão sujeitas a interações do tipo

molécula-molécula e molécula-parede. Por fim, a região III é inacessível aos centros de massa das moléculas de fluido, devido à repulsão de curto alcance exercida pela parede do poro.

Assumindo a aproximação de interação par a par para a parte atrativa do potencial de interação molécula-molécula e estendendo-a para o potencial molécula-parede, a energia configuracional do fluido confinado pode ser definida como:

$$E_{conf} = -\frac{N}{2} N_c \varepsilon - N F_p \varepsilon_p, \qquad (3.12)$$

em que ε_p é o parâmetro de energia do potencial de poço quadrado da interação moléculaparede e F_p é a fração de moléculas de fluido que interagem com a parede do poro, ou seja, a fração de fluido que ocupa a região II do poro. O primeiro termo da Equação 3.12 é a energia configuracional volumar que resulta das interações molécula-molécula. O segundo termo resulta das interações molécula-parede e foi obtido supondo-se que a parede do poro forma uma superfície contínua e homogênea e que cada molécula de fluido na região II do poro interage globalmente com essa superfície.

Devido à restrição geométrica, o N_c de fluidos confinados torna-se uma quantidade dependente das dimensões do confinamento. A fim de abranger tal dependência, a Equação 3.5 foi multiplicada por um fator f relacionado ao r_p . Além disso, F_p depende da temperatura, da densidade do fluido e do grau de confinamento do sistema de maneira bastante complexa. Dessa forma, duas abordagens distintas, uma empírica e outra baseada em simulação molecular, foram adotadas na escolha de expressões matemáticas de f e F_p , dando origem aos dois modelos desenvolvidos neste trabalho. Na abordagem empírica, as expressões de f e F_p foram propostas por Travalloni *et al.* (2010a) e o modelo obtido foi o CSLT (Carnahan-Starling-Lee-Travalloni). Já na outra abordagem, as expressões de f e F_p foram propostas por Barbosa *et al.* (2016) em conformidade com simulações moleculares e o modelo obtido foi o CSLB (Carnahan-Starling-Lee-Barbosa).

Em ambas as abordagens, a expressão de F_p inclui o limite dessa fração para uma distribuição aleatória das moléculas de fluido (F_{pa}), que corresponde à relação entre o volume da região II e aquele efetivamente acessível aos centros de massa das moléculas de fluido, ou

seja, os volumes das regiões I e II somados. Assim, para a geometria cilíndrica, esse limite é dado por:

$$F_{pa} = \frac{(r_p - \sigma/2)^2 - (r_p - \sigma/2 - \delta_p)^2}{(r_p - \sigma/2)^2}.$$
(3.13)

A Equação 3.14 apresenta a expressão de F_p proposta por Travalloni *et al.* (2010a), que é capaz de respeitar diversos limites físicos do sistema. Em condições em que a atração molécula-parede não tem efeito sobre a estrutura do fluido, ou seja, quando ρ tende a ρ_{max} ou quando T tende a infinito, F_p iguala-se a F_{pa} , significando que as moléculas estão distribuídas aleatoriamente dentro do poro. Entretanto, quando o efeito da atração moléculaparede é máximo, ou seja, ρ e T tendendo a 0, F_p é igual a 1, significando que todas as moléculas de fluido ocupam a região II do poro em virtude do campo atrativo exercido pela parede. Por fim, o expoente (θ) é um termo geométrico que modula o efeito da densidade do fluido sobre a distribuição de moléculas no poro conforme o grau de confinamento.

$$F_{p} = F_{pa} + \left(l - F_{pa}\right) \left[l - exp\left(-\frac{\varepsilon_{p}}{kT}\right) \right] \left(l - \frac{\rho}{\rho_{maz}}\right)^{\theta}, \qquad (3.14)$$

$$\theta = \frac{r_p}{\delta_p + \frac{\sigma}{2}}.$$
(3.15)

Travalloni *et al.* (2010a) propuseram, ainda, que o número de coordenação da equação de van der Waals fosse modificado para atender à limitação de estrutura unidimensional, ou seja, valor máximo de N_c igual a 2 quando, numa geometria cilíndrica, o grau de confinamento é máximo. A fim de respeitar tal limite, o fator f foi determinado e a expressão de N_c na abordagem empírica tornou-se:

$$N_{c} = \frac{N_{m} \exp\left(\varepsilon_{2kT}\right)}{\nu \rho_{max} + \left[\exp\left(\varepsilon_{2kT}\right) - I\right]} \left(1 - \frac{4\sigma}{9r_{p}}\right).$$
(3.16)

Quando o sistema tende ao confinamento máximo, σ/r_p tende a 2, fazendo com que o termo empírico multiplicado à Equação 3.5 tenda a 1/9. Além disso, ρ_{max} tende a l/v_0 e v tende a v_0 . Dessa forma, no limite de confinamento máximo, $v = l/\rho_{max}$ e N_c torna-se $N_m/9$. Como N_m é igual a 18, a limitação de estrutura unidimensional é atendida.

Para a melhor compreensão das restrições geométricas às quais o fluido confinado está submetido, Barbosa *et al.* (2016) realizaram simulações moleculares utilizando o método Monte Carlo no ensemble grande-canônico. Em suas simulações, os autores representaram o poro por uma caixa de simulação cilíndrica de parede contínua e homogênea e com condição de contorno periódica na direção axial. As moléculas de fluido foram tratadas como esferas rígidas interagindo entre si e com a parede do poro por potenciais de poço quadrado. Os resultados obtidos pelos autores foram valores médios de N_c e F_p para diferentes densidades do fluido, diferentes energias de interação entre as moléculas de fluido e a parede do poro e diferentes tamanhos de poro.

Barbosa *et al.* (2016) reportaram, para altos valores de ε_p , uma diminuição de F_p com o aumento da densidade no interior do poro até atingir um valor limite ($F_{p,min}$), dependente do raio de poro. Esse valor limite iguala-se ao valor de uma distribuição aleatória (F_{pa}) quando r_p tende a infinito. Além disso, os autores observaram que, para uma parede não atrativa, ou seja, ε_p igual a 0, F_p aumenta com o aumento da densidade. Nesse caso, para baixas densidades, o valor de F_p fica próximo ao valor de F_{pa} e tende ao valor de $F_{p,min}$ conforme a densidade aumenta. No entanto, esse comportamento foi desprezado na etapa de estimação dos parâmetros da expressão de F_p . Assim, baseando-se nos resultados obtidos para ε_p maior que zero, os autores propuseram a seguinte expressão para F_p :
$$F_{p} = F_{p,min} + \frac{\left(l - F_{p,min}\right)exp\left[-b_{l}\left(\frac{kT}{\varepsilon_{p}}\right)^{b_{2}}\right]}{1 + b_{3}\left(\frac{\rho}{\rho_{max} - \rho}\right)^{b_{4}}},$$
(3.17)

$$F_{p,min} = F_{pa} + 0.87 \left(l - F_{pa} \right) \left[l - exp \left(-\frac{2.22\delta_p}{r_p} \right) \right], \qquad (3.18)$$

$$b_{i} = C_{4i-3} + \frac{C_{4i-2}}{1 + C_{4i-l} \left(\frac{r_{p}}{2\delta_{p}}\right)^{C_{4i}}}, i = 1, 2, 3, 4,$$
(3.19)

em que C_1 até C_{16} são constantes universais estimadas por Barbosa (2018). A Tabela 3.1 contém os valores das constantes C_1 até C_{16} . Assim, a expressão de F_p na abordagem baseada em simulação molecular é capaz de satisfazer a dois limites interessantes. Quando ρ tende a ρ_{max} , o limite de $F_{p,min}$ é obtido e, quando ρ e T tendem a 0, F_p é igual a 1, significando que todas as moléculas de fluido encontram-se sob o efeito atrativo da parede do poro, como na abordagem empírica.

Tabela 3.1 – Constantes universais da expressão de F_p na abordagem baseada em simulação

molecular (Drikboori, 2010).								
C_1	C_2	C_{3}	C_4	C_5	C_6	<i>C</i> ₇	C_8	
5899,89	11486,82	478,92	-2,34	7,71	0,00	0,00	0,00	
C_{g}	$C_{_{10}}$	C_{11}	$C_{_{12}}$	C_{13}	$C_{_{14}}$	C_{15}	C_{16}	
0,00	73,67	1110,81	-2,38	1,99	0,00	0,00	0,00	

molecular (BARBOSA 2018)

Os resultados de N_c obtidos por Barbosa *et al.* (2016) mostraram que essa quantidade era praticamente insensível ao valor de ε_p e que seu valor diminuía conforme o confinamento tornava-se mais severo, ou seja, conforme r_p tendia a 0.5σ . Os autores propuseram, então, que o N_c relativo à equação de estado de Peng-Robinson fosse multiplicado por um fator capaz de abranger a dependência em relação a r_p . Dessa forma, na abordagem baseada em simulação molecular, a expressão de N_c para fluido volumar (Equação 3.5) foi modificada por um fator f que apresenta estrutura matemática similar à correção proposta por Barbosa *et al.* (2016), conforme a expressão a seguir:

$$N_{c} = \frac{N_{m} \exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right)}{\nu \rho_{max} + \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right) - 1\right]} \left\{ 1 - \frac{8}{9} \exp\left[-m_{1}\left(\frac{r_{p}}{\sigma} - \frac{1}{2}\right)^{m_{2}}\right] \right\},\tag{3.20}$$

em que m_1 e m_2 são parâmetros universais obtidos por meio do ajuste da Equação 3.20 aos dados de N_c reportados por Barbosa *et al.* (2016), utilizando o método do enxame de partículas (SCHWAAB *et al.*, 2008). Os valores de m_1 e m_2 obtidos neste trabalho são 0,760 e 0,512, respectivamente. É importante notar que, quando o sistema tende ao confinamento máximo (ou seja, r_p tende a $0,5\sigma$, ρ_{max} tende a $1/v_0$ e v tende a v_0), o fator f torna-se 1/9 e N_c reduz-se a 2, respeitando a limitação de estrutura unidimensional para geometria cilíndrica, assim como observado na abordagem empírica.

Dessa forma, após a definição das expressões de V_f e E_{conf} , os modelos CSLT e CSLB, explícitos para pressão e para potencial químico (μ), foram obtidos analiticamente utilizando-se o software Mathematica®, por meio das seguintes expressões termodinâmicas (HILL, 1960):

$$P = kT \left(\frac{\partial (\ln Q)}{\partial V}\right)_{T,N},\tag{3.21}$$

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial (\ln Q)}{\partial N} \right)_{T,V}.$$
(3.22)

Após simplificações algébricas, as expressões finais dos modelos foram obtidas. As Equações 3.23 e 3.24 apresentam, respectivamente, as equações de estado CSLT e CSLB explícitas para pressão. As Equações 3.25 e 3.26 apresentam as expressões de potencial químico para os modelos CSLT e CSLB, respectivamente.

$$\frac{P_{v}}{RT} = \frac{1 + \eta_{p} + \eta_{p}^{2} - \eta_{p}^{3}}{(1 - \eta_{p})^{3}} - \frac{N_{m} \left[exp\left(\varepsilon_{2kT}^{\prime} \right) - 1 \right]}{v\rho_{max} + \left[exp\left(\varepsilon_{2kT}^{\prime} \right) - 1 \right]} \left[1 - \frac{4\sigma}{9r_{p}} \right] - \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\eta_{p}}{9r_{p}} \right] - \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\eta_{p}}{9r_{p}} \right] \left[1 - \frac{\eta_{p}}{9r_{p}} \right] - \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\eta_{p}}{1 - \eta_{p}} \right] \left[1 - \frac{\eta_{p}}$$

$$\frac{P_{V}}{RT} = \frac{1 + \eta_{p} + \eta_{p}^{2} - \eta_{p}^{3}}{(1 - \eta_{p})^{3}} - \frac{N_{m} \left[exp(\varepsilon_{2kT}) - 1 \right]}{v\rho_{max} + \left[exp(\varepsilon_{2kT}) - 1 \right]} \left\{ 1 - \frac{8}{9} exp \left[-m_{l} \left(\frac{r_{p}}{\sigma} - \frac{1}{2} \right)^{m_{2}} \right] \right\} + v\rho_{max} \frac{b_{l}^{\frac{1}{b_{2}}} b_{3} b_{4}}{b_{2}} \left(1 - F_{p,min} \left(\frac{1}{v\rho_{max} - 1} \right)^{b_{4}+l} * \right) \right\} + v\rho_{max} \frac{b_{l}^{\frac{1}{b_{2}}} b_{3} b_{4}}{b_{2}} \left(1 - F_{p,min} \left(\frac{1}{v\rho_{max} - 1} \right)^{b_{4}+l} * \right) \right\} + \left[1 + b_{3} \left(\frac{1}{v\rho_{max} - 1} \right)^{b_{4}} \right]^{-2} \Gamma \left[-\frac{1}{b_{2}} \cdot b_{l} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{p}} \right)^{b_{2}} \right] \right]$$
(3.24)

$$\frac{\mu}{RT} = ln \left(\frac{N_{av} \lambda^3}{qv} \right) + \frac{\eta_p \left(3\eta_p^2 - 9\eta_p + 8 \right)}{\left(l - \eta_p \right)^3} + N_m \left(l - \frac{4\sigma}{9r_p} \right) \left\{ ln \left[\frac{v\rho_{max}}{v\rho_{max} + \left[exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT} \right) - 1 \right]} \right] - \frac{\left[exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT} \right) - 1 \right]}{v\rho_{max} + \left[exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT} \right) - 1 \right]} \right\} - .$$

$$- \frac{F_{pa}\varepsilon_p}{kT} + \left[l - \frac{l + \theta}{v\rho_{max}} \right] \left(l - \frac{l}{v\rho_{max}} \right)^{\theta - l} \left(l - F_{pa} \left[l - \frac{\varepsilon_p}{kT} - exp\left(- \frac{\varepsilon_p}{kT} \right) \right] \right]$$

$$(3.25)$$

$$\frac{\mu}{RT} = ln\left(\frac{N_{av}\lambda^{3}}{qv}\right) + \frac{\eta_{p}\left(3\eta_{p}^{2} - 9\eta_{p} + 8\right)}{\left(l - \eta_{p}\right)^{3}} + N_{m}\left\{l - \frac{8}{9}exp\left[-m_{l}\left(\frac{r_{p}}{\sigma} - \frac{1}{2}\right)^{m_{2}}\right]\right\}^{*}$$

$$*\left\{ln\left[\frac{v\rho_{max}}{v\rho_{max} + \left[exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right) - 1\right]}\right] - \frac{\left[exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right) - 1\right]}{v\rho_{max} + \left[exp\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right) - 1\right]}\right] - \frac{F_{p,min}\varepsilon_{p}}{kT} - \frac{b_{l}^{1/b_{2}}}{b_{2}}\left(l - F_{p,min}\left[1 + b_{3}\left(\frac{1}{v\rho_{max} - 1}\right)^{b_{4}} - v\rho_{max}b_{3}b_{4}\left(\frac{1}{v\rho_{max} - 1}\right)^{b_{4}+1}\right]^{*} - \left[1 + b_{3}\left(\frac{1}{v\rho_{max} - 1}\right)^{b_{4}}\right]^{-2}\Gamma\left[-\frac{1}{b_{2}}, b_{l}\left(\frac{kT}{\varepsilon_{p}}\right)^{b_{2}}\right]$$

$$(3.26)$$

Nas expressões do modelo CSLB, Γ representa a função gama incompleta, definida a seguir:

$$\Gamma[a, x] = \int_{x}^{\infty} t^{a-1} \exp(-t) dt .$$
(3.27)

3.3 EQUAÇÕES DE ESTADO PARA MISTURAS CONFINADAS

Da Termodinâmica Estatística, por meio da função de partição canônica para misturas (Q), é possível obter as propriedades termodinâmicas de um sistema fechado formado por múltiplos componentes (LEE e SANDLER, 1987):

$$Q(T,V,N_{1},N_{2},N_{3},...,N_{NC}) = \prod_{i=1}^{NC} \left(\frac{q_{i}^{N_{i}}}{\lambda_{i}^{3N_{i}}N_{i}!}\right) V_{f}^{N} exp\left(\int_{\infty}^{T} \frac{E_{conf}}{kT^{2}} dT\right),$$
(3.28)

em que NC é o número de componentes do sistema, o índice i indica um componente e N é o número total de moléculas da mistura.

Lee e Sandler (1987), tomando por base a função de partição canônica definida na Equação 3.28 e usando a Teoria de van der Waals Generalizada, propuseram a seguinte extensão para misturas não confinadas do modelo de Lee *et al.* (1985), em que o termo repulsivo é a equação de estado para esferas rígidas de Boublik (1970) e Mansoori *et al.* (1971):

$$\frac{P_{V}}{RT} = \frac{1 + \eta (1 - 3y_{1}) + \eta^{2} (1 - 3y_{2}) - \eta^{3} y_{3}}{(1 - \eta)^{3}} - N_{m} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \left\{ \frac{x_{i} x_{j} \left[exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT} \right) - 1 \right]}{\frac{v}{v_{0,ij}} + \left[exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT} \right) - 1 \right]} \right\},$$
(3.29)

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} , \qquad (3.30)$$

$$v_{0,ij} = \frac{\left[\left(v_{0,i} \right)^{\frac{1}{3}} + \left(v_{0,j} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^3}{8}, \qquad (3.31)$$

$$\eta = \sum_{i=1}^{NC} \eta_i , \qquad (3.32)$$

$$\eta_i = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \frac{x_i v_{0,i}}{v},$$
(3.33)

em que x_i é a fração molar do *i*-ésimo componente da mistura, ε_i é o parâmetro de energia do potencial de interação molécula-molécula para o *i*-ésimo componente puro, $v_{0,i}$ é o volume molar de compactação do *i*-ésimo componente puro e os termos y_1 , y_2 e y_3 foram definidos por Mansoori *et al.* (1971) conforme as expressões a seguir:

$$y_{I} = \sum_{i=1}^{NC-I} \sum_{j=i+l}^{NC} \left(\Delta_{ij} \frac{\sqrt[3]{v_{0,i}} + \sqrt[3]{v_{0,j}}}{\sqrt[6]{v_{0,i}v_{0,j}}} \right),$$
(3.34)

$$y_{2} = \sum_{i=1}^{NC-I} \sum_{j=i+1}^{NC} \left[\Delta_{ij} \frac{\sqrt[6]{v_{0,i}v_{0,j}}}{\eta} \sum_{l=l}^{NC} \left(\frac{\eta_{l}}{\sqrt[3]{v_{0,l}}} \right) \right],$$
(3.35)

$$y_{3} = \left(\sum_{i=l}^{NC} \left[\sqrt[3]{x_{i} \left(\frac{\eta_{i}}{\eta}\right)^{2}} \right] \right)^{3}, \qquad (3.36)$$

$$\Delta_{ij} = \sqrt{x_i x_j} \frac{\sqrt{\eta_i \eta_j}}{\eta} \frac{\left(\sqrt[3]{v_{0,i}} - \sqrt[3]{v_{0,j}}\right)^2}{\sqrt[3]{v_{0,i} v_{0,j}}}.$$
(3.37)

Mansoori *et al.* (1971) compararam os resultados de fator de compressibilidade calculados usando a Equação 3.29 com resultados obtidos por meio de simulações de Monte Carlo e Dinâmica Molecular de misturas de esferas rígidas, verificando boa concordância com ambos os métodos de simulação, especialmente com os resultados de Dinâmica Molecular. Os autores reportaram, ainda, que a Equação 3.29 foi capaz de reproduzir com acurácia valores de propriedades termodinâmicas obtidos por Dinâmica Molecular para misturas binárias de esferas rígidas.

O termo atrativo da Equação 3.29 foi obtido por meio de um modelo de composição local para o número de coordenação, desenvolvido por Lee *et al.* (1985) a partir da teoria de rede e estendido para misturas. Modelos de composição local baseiam-se na ideia de que, na primeira camada de coordenação de uma molécula central, a composição média pode diferir daquela observada no restante do fluido devido às diferentes energias de interação entre as moléculas que compõem o fluido e seus variados diâmetros (LEE *et al.*, 1986). Dessa forma, aparece naturalmente no modelo uma regra de mistura dependente da densidade do fluido, que permitiu, sem uso do parâmetro de interação binária, melhor predição do comportamento de fases de nitrogênio e n-butano em relação à regra de mistura clássica de van der Waals (LEE *et al.*, 1989; SHIBATA e SANDLER, 1989). Por fim, o modelo de coeficiente de atividade proveniente do modelo de composição local apresentou parâmetros menos correlacionados e menos dependentes da temperatura que aqueles presentes nos modelos de Margules, van Laar, Wilson e UNIQUAC para misturas binárias de água e compostos orgânicos (LEE e SANDLER, 1987).

De acordo com o exposto sobre os termos da Equação 3.29 e sua correspondência com a equação de estado para fluido puro não confinado previamente apresentada (Equação 3.2), o modelo desenvolvido por Lee e Sandler (1987) será utilizado como base para a extensão dos

modelos CSLT e CSLB à modelagem de misturas confinadas. Nesse sentido, foi necessário definir as expressões de V_f e E_{conf} para misturas confinadas.

Assumindo, novamente, que as interações entre as moléculas da mistura, e entre essas moléculas e a parede do poro, possam ser descritas por potenciais de poço quadrado e que essas interações ocorram par a par, a E_{conf} de uma mistura confinada pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{conf} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \left(-\frac{N_j}{2} N_{c,ij} \varepsilon_{ij} \right) - NF_p \varepsilon_p, \qquad (3.38)$$

em que $N_{c,ij}$ é o número de moléculas do componente *i* que interagem com uma molécula central do componente *j* e ε_p é o parâmetro médio de energia da interação molécula-parede, definido pela seguinte regra de mistura linear (BARBOSA *et al.*, 2018):

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{p} = \sum_{i=1}^{NC} x_{i} \boldsymbol{\varepsilon}_{p,i} , \qquad (3.39)$$

em que $\varepsilon_{p,i}$ é o parâmetro de energia do potencial de poço quadrado da interação moléculaparede para o *i*-ésimo componente puro.

Assim como para fluidos puros, o $N_{c,ij}$ de uma mistura confinada depende das dimensões do confinamento. Dessa forma, o $N_{c,ij}$ adotado na modelagem foi aquele proposto por Lee e Sandler (1987), modificado pela substituição de $v_{o,ij}$ pelo inverso de $\rho_{max,ij}$ e multiplicado pelo fator f correspondente ao efeito do confinamento:

$$N_{c,ij} = \frac{x_i N_m \exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT}\right)}{v \rho_{max,ij} + \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT}\right) - I \right]} f, \qquad (3.40)$$

$$\rho_{max,ij} = 8 \left[\left(\frac{1}{\rho_{max,i}} \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{1}{\rho_{max,j}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-3};$$
(3.41)

em que $\rho_{max,i}$ é a densidade de máxima compactação para o *i*-ésimo componente da mistura, obtida quando o diâmetro molecular desse componente (σ_i) é substituído na expressão definida para fluido puro (Equação 3.9). O σ_i foi obtido por meio de $v_{0,i}$ utilizando a Equação 3.11.

As expressões de F_p e do fator f para misturas são matematicamente idênticas àquelas definidas para fluidos puros, independentemente da abordagem utilizada (empírica ou baseada em simulação molecular). No entanto, para misturas, os parâmetros δ_p , ε_p , ρ_{max} e σ são quantidades médias definidas por regras de mistura. O parâmetro ε_p foi definido anteriormente, já os demais são definidos pelas seguintes regras de mistura propostas por Barbosa *et al.* (2018):

$$\delta_p = \sum_{i=1}^{NC} x_i \delta_{p,i} , \qquad (3.42)$$

$$\rho_{max} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NC} x_i / \rho_{max,i}},$$
(3.43)

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \boldsymbol{\sigma}_i , \qquad (3.44)$$

em que $\delta_{p,i}$ é o parâmetro de alcance do potencial de poço quadrado da interação moléculaparede para o *i*-ésimo componente da mistura.

O V_f para misturas, assumido no desenvolvimento dos modelos deste trabalho, foi obtido por meio da integração em V da equação de estado de fluido não confinado explícita para P (Equação 3.29) e, em seguida, modificado pela substituição de $v_{0,i}$ pelo inverso de $\rho_{max,i}$. Essa alteração transformou os termos originais η , y_1 , y_2 , e y_3 em termos dependentes das dimensões do confinamento, que passaram a exibir um p subscrito identificando essa dependência. A metodologia aqui utilizada foi inspirada no trabalho de Sandler (1985), que reportou o V_f de várias equações de estado cúbicas. Dessa forma, a expressão a seguir define o V_f para uma mistura confinada:

$$V_{f} = V (l - \eta_{p})^{l - y_{p,3}} exp \left[\frac{\eta_{p} (-6 + 6y_{p,l} - 2y_{p,3}) + 3\eta_{p}^{2} (l - y_{p,l} + y_{p,2} + y_{p,3})}{2(l - \eta_{p})^{2}} \right].$$
 (3.45)

De posse das expressões de V_f e E_{conf} para sistemas multicomponentes, os modelos CSLT e CSLB para misturas confinadas, explícitos para P e para o potencial químico do *i*ésimo componente (μ_i), foram obtidos analiticamente por meio das seguintes relações termodinâmicas (HILL, 1960):

$$P = kT \left(\frac{\partial (lnQ)}{\partial V}\right)_{T,N_1,N_2,\dots,N_{NC}},$$
(3.46)

$$\mu_{i} = -kT \left(\frac{\partial (lnQ)}{\partial N_{i}} \right)_{T,V,N_{j \neq i}}.$$
(3.47)

As equações de estado CSLT e CSLB para misturas são apresentadas nas Equações 3.48 e 3.49, respectivamente. Devido à alta complexidade das expressões de μ_i para os modelos, as mesmas encontram-se no Apêndice A sob a forma de rotina em linguagem Fortran.

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{1 + \eta_p (1 - 3y_{p,l}) + \eta_p^2 (1 - 3y_{p,2}) - \eta_p^3 y_{p,3}}{(1 - \eta_p)^3} - N_m \left(1 - \frac{4\sigma}{9r_p} \right)_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \left\{ \frac{x_i x_j \left[exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT} \right) - 1 \right]}{v \rho_{max,ij} + \left[exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT} \right) - 1 \right]} \right\} - O_{max} \left(1 - \frac{1}{v \rho_{max}} \right)_{i=1}^{\theta - 1} \left(1 - F_{pa} \left[1 - \frac{\varepsilon_p}{kT} - exp \left(- \frac{\varepsilon_p}{kT} \right) \right] \right) \right]$$

$$(3.48)$$

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{1 + \eta_{p} (1 - 3y_{p,l}) + \eta_{p}^{2} (1 - 3y_{p,2}) - \eta_{p}^{3} y_{p,3}}{(1 - \eta_{p})^{3}} - N_{m} \left\{ 1 - \frac{8}{9} exp \left[-m_{l} \left(\frac{r_{p}}{\sigma} - \frac{1}{2} \right)^{m_{2}} \right] \right\} \sum_{i=l}^{NC} \sum_{j=l}^{NC} \left\{ \frac{x_{i} x_{j} \left[exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT} \right) - 1 \right]}{v \rho_{max,ij}} + \left[exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT} \right) - 1 \right] \right\} + v \rho_{max} \frac{b_{l}^{l/b_{2}} b_{3} b_{4}}{b_{2}} (1 - F_{p,min}) \left(\frac{1}{v \rho_{max} - 1} \right)^{b_{4}+l} * \left\{ 1 + b_{3} \left(\frac{1}{v \rho_{max} - 1} \right)^{b_{4}} \right]^{-2} \Gamma \left[-\frac{1}{b_{2}} , b_{l} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{p}} \right)^{b_{2}} \right] \right\}$$
(3.49)

4 METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MODELOS PROPOSTOS

As equações de estado para fluido confinado desenvolvidas neste trabalho foram analisadas quanto à sensibilidade em relação a variações no raio de poro e nos parâmetros de interação molécula-parede. A análise foi realizada por meio da obtenção de isotermas de adsorção para dióxido de carbono (CO₂) a 250 K, em que a fase volumar está em condição subcrítica. Além disso, os modelos foram submetidos à análise de propriedades críticas para fluido confinado pela obtenção da temperatura e densidade críticas (T_c e ρ_c , respectivamente) de nitrogênio (N₂) para diferentes especificações de raio de poro e do parâmetro atrativo do potencial de interação molécula-parede.

Os modelos foram avaliados quanto à capacidade de representar dados experimentais de isotermas de adsorção obtidos da literatura. Primeiramente, os modelos foram ajustados aos dados experimentais de fluidos puros para obtenção dos parâmetros de interação molécula-parede. Depois, com os parâmetros estimados, cálculos de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade dos modelos de reproduzir tais dados experimentais. Além disso, sem adição de parâmetros de interação binária e utilizando os parâmetros estimados para fluido puro, os modelos foram aplicados à predição de isotermas de adsorção de misturas.

O modelo CSLB foi utilizado na estimação dos parâmetros de PSD's, geralmente, relacionados ao volume de poros, posição de picos e dispersão dos mesmos (SEATON *et al.*, 1989). Esses parâmetros foram estimados pelo ajuste do modelo a dados de isotermas de adsorção de fluidos puros da literatura, visando a determinação de propriedades texturais de sólidos, como o volume específico de poros (V_p) , de modo a propiciar uma predição mais acurada dos dados de adsorção de misturas dos fluidos abordados.

As propriedades críticas dos fluidos não confinados analisados neste trabalho foram obtidas da literatura (POLING *et al.*, 2000) e utilizadas no cálculo dos parâmetros da equação de estado de Lee *et al.* (1985) para cada um desses fluidos.

4.1 CÁLCULO DOS PARÂMETROS ε E v_0 PARA FLUIDO NÃO CONFINADO

Os parâmetros \mathcal{E} e v_0 da equação de estado para fluidos não confinados (Equação 3.2) foram obtidos pela resolução do seguinte sistema de equações não lineares, que representa a condição crítica clássica para substâncias puras (TESTER e MODELL, 1996):

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0\\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \end{cases}$$
(4.1)

O método da secante do *software* Mathematica[®] foi utilizado na obtenção da solução do sistema de Equações 4.1. Dessa forma, para cada fluido estudado foram especificados os valores de T_c e do volume crítico (v_c), permitindo a determinação dos parâmetros ε e v_0 .

4.2 CÁLCULO DE ADSORÇÃO PARA FLUIDO PURO

A condição clássica de equilíbrio termodinâmico para um sistema de adsorção é determinada pela igualdade de potenciais químicos, representada pela Equação 4.2, em que os índices $v \in a$ se referem, respectivamente, à fase volumar e à fase adsorvida:

$$\mu_{\nu}(T, P_{\nu}; \varepsilon, v_0) = \mu_a(T, \rho_a, r_p; \varepsilon, v_0, \varepsilon_p, \delta_p).$$
(4.2)

Nos cálculos de adsorção para fluido puro, cujo objetivo era determinar ρ_a , para cada condição de equilíbrio foram especificados T, P_v e os parâmetros ε e v_o , calculados conforme o item 4.1. Assim, o potencial químico do sistema, por meio daquele referente à fase volumar, foi completamente determinado. Os parâmetros ε_p e δ_p foram arbitrados ou estimados e o r_p foi definido por discretização de uma faixa atribuída (quando uma PSD foi utilizada) ou obtido de dados experimentais do volume específico de poros e da área específica (A_p) do adsorvente, supondo poro cilíndrico, conforme a Equação 4.3:

$$r_p = \frac{2V_p}{A_p}.$$
(4.3)

Para um dos conjuntos de dados utilizados neste trabalho (TALU e ZWIEBEL, 1986), a literatura forneceu os dois raios de poro típicos do adsorvente (mordenita) e uma relação entre as áreas específicas desses dois tipos de poro (MYERS, 1989). Assim, o volume associado ao maior poro foi estimado juntamente com os parâmetros ε_p e δ_p utilizando-se os dados de um componente (propano) que não poderia ser adsorvido no menor poro, devido a seu diâmetro molecular relativamente grande. O volume associado ao menor poro foi, então, obtido pela relação entre as áreas específicas dos dois poros típicos.

Os modelos desenvolvidos neste trabalho podem fornecer uma, três ou cinco raízes reais como solução da Equação 4.2 para um determinado conjunto de especificações. Quando três raízes reais são encontradas, é possível construir um paralelo com as equações de estado cúbicas, como observado em trabalho anterior (TRAVALLONI *et al.*, 2010a). Dessa maneira, a menor raiz de ρ_a calculada é atribuída a uma fase adsorvida com características de vapor e a maior, a uma fase adsorvida com características de líquido. A solução intermediária, entretanto, não possui sentido físico, pois não atende ao critério de estabilidade mecânica (TESTER e MODELL, 1996):

$$\left(\frac{\partial P_a}{\partial v_a}\right)_T < 0 \text{ ou } \left(\frac{\partial P_a}{\partial \rho_a}\right)_T > 0.$$
(4.4)

A etapa de obtenção da densidade adsorvida que soluciona a Equação 4.2 é fundamental para os cálculos de quantidades adsorvidas. Para tratar problemas envolvendo equações de estado explícitas para pressão e com um máximo de três raízes reais, Topliss *et al.* (1988) desenvolveram um método capaz de determinar o número de soluções reais e a localização de cada uma delas, dado um conjunto de especificações, possibilitando, dessa maneira, a obtenção de todas as soluções reais do modelo em estudo. Neste trabalho, o método de Topliss *et al.* (1988) foi utilizado para determinar a densidade molar e o potencial químico do fluido não confinado em cada condição de equilíbrio. De posse desse resultado e utilizando uma adaptação desse método para equações explícitas para potencial químico, proposta por Travalloni *et al.* (2010a), a densidade molar da fase adsorvida foi obtida,

resolvendo-se, assim, o problema de adsorção apresentado na Equação 4.2. Conforme o critério de estabilidade demonstrado por Travalloni *et al.* (2010a), dentre as soluções encontradas, aquela que resulta no maior valor de pressão da fase adsorvida é a mais estável e, portanto, foi utilizada nos cálculos da quantidade adsorvida. Neste trabalho, não foram verificadas condições que resultassem em cinco raízes reais para a Equação 4.2.

Considerando que a quantidade adsorvida corresponde à quantidade total de fluido no interior dos poros do adsorvente, após obter o valor de ρ_a que soluciona a Equação 4.2, o número de mols adsorvidos (n_a) foi calculado por meio da seguinte igualdade:

$$n_a = V_p \rho_a. \tag{4.5}$$

4.3 ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO MOLÉCULA-PAREDE

Dados experimentais de isotermas de adsorção de fluidos puros foram utilizados para estimar os parâmetros de interação molécula-parede (ε_p e δ_p) para os diferentes fluidos estudados. A obtenção desses parâmetros baseou-se no problema de adsorção descrito pela Equação 4.2. Por meio do método do enxame de partículas (SCHWAAB *et al.*, 2008), os parâmetros foram estimados usando-se a função objetivo de mínimos quadrados:

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^{NE} \left(n_{a,k} - n_{a,k}^{e} \right)^{2},$$
(4.6)

em que *NE* é o número de pontos experimentais utilizados na estimação e o sobrescrito *e* indica dados experimentais.

A determinação dos parâmetros de interação molécula-parede para cada fluido é um método iterativo de cálculo e inicia-se pela obtenção da solução da Equação 4.2, conforme a metodologia mencionada no item 4.2. Assim, foram necessárias especificações de T, P_v , r_p e dos parâmetros de fluido não confinado, ε e v_0 . Estimativas iniciais de ε_p e δ_p também foram fornecidas. Após a determinação de n_a (Equação 4.5) para cada um dos pontos experimentais, a função objetivo (Equação 4.6) foi calculada e, utilizando o método do enxame de partículas, os parâmetros ε_p e δ_p foram ajustados para que a mesma fosse

minimizada. O processo de estimação foi repetido algumas vezes para aumentar a probabilidade de convergência do método para o mínimo global da função objetivo.

4.4 CÁLCULO DE PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE MISTURAS

Para um sistema constituído por múltiplos componentes, a condição de equilíbrio termodinâmico na adsorção pode ser representada pelas seguintes igualdades:

$$\mu_{v,i}(T, P_v, x_{v,1}, x_{v,2}, \dots, x_{v,NC}; \varepsilon_{ij}, v_{0,ij}) = \mu_{a,i}(T, \rho_a, r_p, x_{a,1}, x_{a,2}, \dots, x_{a,NC}; \varepsilon_{ij}, v_{0,ij}, \varepsilon_p, \delta_p),$$

$$i = 1, 2, \dots, NC$$

$$(4.7)$$

Para cada cálculo de equilíbrio, T, P_v e a composição da mistura volumar foram especificados e os valores de ε_{ij} e $v_{0,ij}$ foram determinados pelas Equações 3.30 e 3.31, utilizando-se os valores de ε_i e $v_{0,i}$ obtidos das propriedades críticas dos componentes puros e não confinados, conforme metodologia descrita no item 4.1. Dessa forma, o potencial químico de cada componente da mistura confinada foi estabelecido devido à igualdade em relação ao potencial químico dos mesmos componentes na mistura volumar. O r_p e os valores de ε_p e δ_p obtidos pelas regras de mistura representadas pelas Equações 3.39 e 3.42, respectivamente, completavam o conjunto de variáveis especificadas em cada cálculo realizado. É importante ressaltar que os parâmetros $\varepsilon_{p,i}$ e $\delta_{p,i}$, que aparecem nas regras de mistura mencionadas, foram obtidos, para cada componente da mistura, por meio da metodologia descrita no item 4.3.

Após determinar todas as especificações necessárias, o sistema de Equações 4.7 foi resolvido utilizando-se o método da secante, fornecendo ρ_a e a composição da mistura adsorvida ($x_{a,i}$). Devido à multiplicidade de soluções, em alguns casos, fez-se necessário variar as estimativas iniciais do método da secante de modo a obter uma solução fisicamente possível. As quantidades adsorvidas de cada componente individual da mistura ($n_{a,i}$) foram obtidas pelas seguintes equações:

$$n_{a,i} = x_{a,i}n_a$$
, $i = 1, 2, ..., NC$, (4.8)

em que n_a é o número de mols total da mistura adsorvida, obtido pela Equação 4.5.

4.5 ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS

Neste trabalho, as PSD's foram modeladas por combinações lineares de distribuições do tipo log-normal, como em trabalhos da literatura (SEATON *et al.*, 1989; SWEATMAN e QUIRKE, 2001; LI *et al.*, 2014; JIN e FIROOZABADI, 2016; BARBOSA, 2018), e podem ser representadas pela seguinte expressão:

$$PSD(r_p) = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi}r_p} \sum_{k=1}^{NP} \frac{1}{\tau_k} exp\left[-\frac{\left(ln[r_p] - \upsilon_k\right)^2}{2\tau_k^2}\right], \qquad (4.9)$$

em que *NP* é o número de distribuições utilizadas, ω é o parâmetro relacionado ao volume de poros, v_k é o parâmetro relacionado à posição de cada pico da PSD e τ_k é o parâmetro relacionado à dispersão de cada pico. Dessa forma, o volume de poros do sólido pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$V_p = \int_{r_{p,\min}}^{r_{p,\max}} PSD(r_p) dr_p .$$
(4.10)

Os parâmetros da PSD foram estimados juntamente com os parâmetros ε_p e δ_p , por meio de ajuste do modelo CSLB a dados experimentais de adsorção de fluidos puros. O método de estimação utilizado foi o enxame de partículas (SCHWAAB *et al.*, 2008) com a função objetivo representada pela Equação 4.6, em que a quantidade adsorvida foi calculada pela Equação 4.5 substituindo-se V_p pela Equação 4.10.

Em mais detalhes, a estimação dos parâmetros das PSD's iniciava-se pela definição dos limites $r_{p,min}$ e $r_{p,max}$, permitindo a discretização dos raios de poro de cada sólido. Dessa forma, cada raio de poro da discretização representava um problema único de equilíbrio entre a fase volumar e uma fase adsorvida. Assim, o segundo passo era resolver esses problemas de equilíbrio por meio da metodologia mencionada no item 4.2, obtendo-se a quantidade

adsorvida em cada um dos poros previamente definidos. Então, o método de estimação era aplicado até a convergência da função objetivo.

O conjunto de dados de adsorção utilizados neste trabalho é formado por isotermas de dois ou três adsorvatos puros em um mesmo adsorvente. Portanto, os parâmetros das PSD's foram estimados tendo por base a isoterma do componente com maior quantidade adsorvida. Para os demais componentes, os parâmetros ε_p e δ_p foram estimados utilizando a PSD anteriormente obtida. Quando o adsorvato mais abundante apresentava diâmetro molecular menor que o dos demais adsorvatos, os cálculos para as moléculas maiores excluíam raios de poro inacessíveis às mesmas. Por fim, o número de distribuições utilizadas para compor as PSD's variou de acordo com o conjunto de dados abordado, permitindo, assim, a representação do sólido estudado pela função matemática mais simples possível.

4.6 CÁLCULO DE PONTO CRÍTICO PARA FLUIDO PURO CONFINADO

Para diferentes raios de poro e diferentes valores do parâmetro ε_p , o ponto crítico do fluido confinado foi calculado por meio da condição crítica clássica, representada pelo sistema de Equações 4.1. Usando um algoritmo baseado no método de Newton (PRESS *et al.*, 1992), esse sistema de equações foi resolvido utilizando-se diferentes estimativas inicias de T_c e v_c . Além das duas derivadas presentes nas Equações 4.1, o método de Newton requer a obtenção da matriz Jacobiana, que necessita de mais três derivadas: $(\partial^3 P/\partial v^3)_T$, $(\partial^2 P/\partial v \partial T)$ e $(\partial^3 P/\partial v^2 \partial T)$. Todas as cinco derivadas necessárias para a realização dos cálculos foram obtidas analiticamente a partir das equações de estado para fluido confinado propostas por este trabalho.

Na análise de ponto crítico, o efeito do raio de poro e do parâmetro ε_p sobre o comportamento do fluido foi avaliado. Dessa forma, r_p e os parâmetros do modelo (ε , v_o , ε_p e δ_p) eram especificados em cada cálculo. Como fluido de análise, o N₂ foi escolhido. A estabilidade mecânica dos pontos críticos calculados foi avaliada pelo critério apresentado por Tester e Modell (1996):

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial v^3}\right)_{T=T_c} < 0 \quad . \tag{4.11}$$

5 RESULTADOS DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MODELOS PROPOSTOS

5.1 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS MODELOS AO RAIO DE PORO E AOS PARÂMETROS AJUSTÁVEIS

A análise de sensibilidade dos modelos propostos foi realizada por meio da obtenção de diferentes isotermas de adsorção de CO₂ a 250 K, para variações nos parâmetros ε_p e δ_p , e no raio de poro. Nas avaliações da influência dos parâmetros ε_p e δ_p , as especificações de r_p foram 2,2 nm ($r_p/\sigma = 7,20$) para o modelo CSLT e 5,0 nm ($r_p/\sigma = 16,50$) para o CSLB. A avaliação da influência do raio de poro sobre os modelos foi realizada para $\varepsilon_p/k = 1700$ K e $\delta_p/\sigma = 0,70$. Os resultados da análise de sensibilidade são apresentados nas Figuras 5.1-5.4. Nos gráficos, a linha tracejada refere-se à transição de fase (líquido-vapor) na fase volumar. Além disso, as descontinuidades em algumas isotermas sinalizam uma transição de fase do tipo líquido-vapor na fase adsorvida.

A Figura 5.1 apresenta a influência do raio de poro sobre os modelos CSLT e CSLB. Nos gráficos, a quantidade adsorvida está expressa em termos da densidade adsorvida relativa à densidade de compactação (ρ_a/ρ_{max}). As isotermas para r_p = 1,50 nm (r_p/σ = 4,92) mostram um perfil crescente e contínuo com o aumento da pressão, atingindo a saturação após a transição volumar. Para essa condição de confinamento estreito, o número de coordenação molécula-molécula é reduzido pelo fator f (0,9097 para CSLT e 0,8251 para CSLB), diminuindo a quantidade de interações atrativas entre as moléculas do fluido confinado e, consequentemente, dificultando a mudança de fase no interior do poro. Além disso, nesse grau de confinamento, a densidade de compactação é um pouco menor que o valor correspondente ao fluido não confinado (Fig. 3.1), limitando o aumento da densidade adsorvida com o aumento da pressão volumar e contribuindo para impossibilitar a transição de fase do fluido confinado. O aumento do raio de poro resulta no aumento do número de coordenação molécula-molécula e da densidade de compactação, possibilitando a transição de fase do fluido confinado, como observado nas isotermas para $r_p = 3,05$ nm ($r_p/\sigma = 10,00$) e 9,15 nm (r_p/σ = 30,00), nas Figuras 5.1a e 5.1b, respectivamente. Essas transições de fase ocorrem em pressões menores que a da transição volumar, pois a fração de moléculas de fluido sob efeito atrativo da parede (F_p) é expressiva, favorecendo a condensação. O progressivo aumento no raio de poro desloca a transição de fase do fluido confinado para valores mais altos de pressão, conforme observado por Qiao *et al.* (2004). Observa-se a coincidência com a transição volumar em $r_p = 3,11$ nm $(r_p/\sigma = 10,20)$ e 9,22 nm $(r_p/\sigma = 30,20)$ para os modelos CSLT e CSLB, respectivamente. Para um pequeno incremento no raio de poro, a transição de fase do fluido confinado é deslocada para pressões maiores que a da transição volumar, conforme as isotermas para $r_p = 3,14$ nm $(r_p/\sigma = 10,30)$ e 9,44 nm $(r_p/\sigma = 30,95)$, pois a fração F_p se torna pequena, enquanto o fator de redução do número de coordenação (f) permanece menor que 1, dificultando a condensação. Por fim, nota-se que o modelo CSLB prevê o surgimento da transição de fase no fluido confinado para um raio de poro maior que o referente à previsão do modelo CSLT, pois naquele modelo a redução de N_c é mais intensa para baixos valores de r_p , como é possível verificar da comparação entre as Equações 3.16 e 3.20.

A Figura 5.2 ilustra a influência conjunta dos parâmetros ε_p e δ_p sobre os modelos CSLT e CSLB. Analisando-se os perfis apresentados, é possível observar que, por meio de variações nos parâmetros ε_p e δ_p , os modelos foram capazes de reproduzir diferentes formas de isoterma de adsorção, de acordo com os tipos I a V da classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (BRUNAUER *et al.*, 1940), assim como outros modelos para fluidos confinados presentes na literatura (TRAVALLONI *et al.*, 2010a; BARBOSA *et al.*, 2016). Os valores dos parâmetros que permitiram encontrar os diferentes tipos de isoterma estão apresentados na Tabela 5.1. A diferença na especificação do raio de poro para os modelos se justifica pelo fato da variável exercer influência distinta sobre os mesmos, conforme a análise de sensibilidade ao raio de poro (Fig. 5.1).



Pressão da fase volumar (MPa)

Figura 5.1 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 250 K, para $\varepsilon_p/k = 1700$ K, $\delta_p/\sigma = 0,70$ e diferentes valores de r_p , obtidas com: (a) modelo CSLT; (b) modelo CSTB.

A Figura 5.3 apresenta a influência individual do parâmetro ε_p sobre os modelos propostos. Para o modelo CSLT, a especificação de δ_p/σ foi 1,8; já para o modelo CSLB, foi 1,6. A redução do parâmetro ε_p , para ambos os modelos, resulta na redução da densidade adsorvida e no surgimento de transição de fase no fluido confinado a partir de uma especificação máxima de ε_p , que varia tanto para o sistema avaliado quanto para o modelo empregado. Quando há transição de fase no fluido confinado, ela pode ocorrer em uma pressão menor, igual ou maior que a da transição volumar. Para valores baixos de ε_p , a transição ocorre em pressões maiores que a pressão de transição volumar, conforme as isotermas para $\varepsilon_p/k = 115$ K e 110 K. Nessa condição, predomina o efeito repulsivo no confinamento, reduzindo as interações atrativas no fluido e dificultando o aparecimento de uma nova fase no interior do poro. O aumento de ε_p até valores moderados desloca a transição de fase no fluido confinado para pressões menores que a da transição volumar, como pode ser observado nas isotermas para $\varepsilon_p/k = 400$ K e 600 K. Isso acontece pois o efeito atrativo molécula-parede aumenta, aumentando a quantidade adsorvida e o número de interações molécula-molécula, favorecendo a mudança de fase no fluido confinado desaparece, pois a atração molécula-parede predomina sobre a atração molécula-molécula, resultando num aumento intenso e contínuo da quantidade adsorvida, conforme as isotermas para $\varepsilon_p/k = 2500$ K e 2800 K. Por fim, devido às especificações adotadas, a coincidência entre a transição no fluido confinado e a transição volumar ocorre para $\varepsilon_p/k = 120$ K em ambos os modelos.



Figura 5.2 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 250 K, para diferentes valores de ε_p e δ_p (Tab. 5.1), obtidas com: (a) modelo CSLT e r_p/σ = 7,20; (b) modelo CSLB e r_p/σ = 16,50.

A Figura 5.4 apresenta a influência individual do parâmetro δ_p sobre os modelos propostos, para $\varepsilon_p/k = 1700$ K. O parâmetro δ_p apresenta influência similar à do parâmetro ε_p sobre as isotermas de adsorção previstas pelos modelos, pois os dois parâmetros definem a intensidade do efeito atrativo que a parede do poro exerce sobre as moléculas de fluido.

	CSL	LT	CSLB		
Tipos	ε_p/k (K)	$\delta_{_p}/\sigma$	ε_{p}/k (K)	$\delta_{_p}/\sigma$	
Ι	1800	1,80	2800	1,60	
II	2050	0,48	2710	0,60	
III	300	0,50	1000	0,16	
IV	1700	0,70	1700	0,70	
V	600	1,00	1100	0,90	

Tabela 5.1 – Parâmetros ε_p e δ_p utilizados na obtenção das isotermas da Figura 5.2.



Pressão da fase volumar (MPa)

Figura 5.3 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 250 K, para diferentes valores de ε_p , obtidas com: (a) modelo CSLT, $\delta_p/\sigma = 1,8$ e $r_p/\sigma = 7,20$; (b) modelo CSLB, $\delta_p/\sigma = 1,6$ e $r_p/\sigma = 16,50$.



Figura 5.4 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 250 K, para ε_p/k = 1700 K e diferentes valores de δ_p , obtidas com: (a) modelo CSLT e r_p/σ = 7,20; (b) modelo CSLB e r_p/σ = 16,50.

5.2 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO CRÍTICO DE FLUIDOS PUROS CONFINADOS

O comportamento crítico de um fluido sob confinamento foi avaliado por meio da predição da temperatura e densidade molar críticas de N₂ utilizando os modelos desenvolvidos neste trabalho, para diferentes especificações de raio de poro e do parâmetro atrativo do potencial de interação molécula-parede (ε_p), sendo o parâmetro de alcance desse potencial fixado em $\delta_p/\sigma = 0.5$. A Figura 5.5 apresenta o resultado dessa avaliação para o modelo CSLT e a Figura 5.6 para o modelo CSLB. As grandezas $T_{cr} e \rho_{cr}$, presentes nas figuras, são, respectivamente, a temperatura crítica e a densidade molar crítica reduzidas em relação às propriedades críticas do fluido não confinado.

Nas Figuras 5.5 e 5.6, as linhas críticas de temperatura para $\varepsilon_p = 0$ (parede não atrativa) mostram um comportamento decrescente monotônico com a redução do raio de poro. Esse tipo de comportamento foi observado para diversos fluidos em trabalhos da literatura (ZARRAGOICOECHEA e KUZ, 2004; TRAVALLONI *et al.*, 2010b; PITAKBUNKATE *et al.*, 2014; ISLAM *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2018). Nessa condição, as interações atrativas existentes no fluido confinado são do tipo molécula-molécula. Dessa forma, o estreitamento do raio de poro resulta na redução dessas interações, pois diminui o número de coordenação molécula-molécula, dificultando gradativamente a transição de fase no interior do poro. Essa dificuldade é representada, portanto, pela redução da temperatura crítica com a diminuição do raio de poro. As linhas críticas de densidade molar para $\varepsilon_p = 0$ (Figs. 5.5 e 5.6) apresentam

um perfil globalmente decrescente com a redução no raio de poro. Esse comportamento acompanha o perfil de redução em ρ_{max} (Fig. 3.1) até, aproximadamente, $r_p = \sigma$. Para valores menores de raio de poro, nota-se primeiro um pequeno acréscimo em ρ_c e, posteriormente, sua redução. Oscilações na densidade crítica por variação no raio de poro também foram encontradas por simulação molecular para alcanos (SINGH *et al.*, 2009) e para fluido de poço quadrado (JANA *et al.*, 2009) em poros não atrativos retangulares e a partir de um modelo de rede para fluido de Lennard-Jones em poros retangulares (VISHNYAKOV *et al.*, 2001). Observa-se, ainda, que as linhas críticas de temperatura e densidade molar, para ε_p = 0, tendem às propriedades críticas do fluido não confinado quando r_p tende a infinito, mostrando que o limite volumar das equações de estado é satisfeito.

Valores não nulos do parâmetro ε_p provocam um afastamento do comportamento crítico descrito anteriormente, que se acentua com o aumento de ε_p . Esse afastamento ocorre tanto no sentido de aumento de T_c quanto no sentido de sua redução, devido à competição entre o efeito atrativo da parede do poro sobre o fluido, aumentando a quantidade de interações atrativas no confinamento, e o efeito de restrição geométrica, que reduz o número de coordenação molécula-molécula, dificultando a transição de fase (TRAVALLONI et al., 2010b). Entretanto, existe um valor mínimo do parâmetro atrativo, diferente para cada equação de estado proposta, acima do qual o desvio existe. Esse limite também existe para o modelo desenvolvido por Travalloni et al. (2010b), apesar de não reportado pelos autores. Quando ε_p é baixo (ε_p/k = 200 K e 375 K, nas Figs. 5.5 e 5.6, respectivamente), os modelos desenvolvidos predizem um ponto crítico para cada especificação de raio de poro. No entanto, o aumento na intensidade da interação molécula-parede resulta na predição de regiões com mais de um ponto crítico, por ambos os modelos. Dessa forma, duas linhas críticas são obtidas para ε_p/k = 500 K, sendo uma delas descontínua e indicando a possibilidade de dois equilíbrios bifásicos distintos no interior do poro. Nota-se que a linha crítica descontínua alcança raios de poro menores para o modelo CSTB do que para o CSLT, conforme mostram as inserções da Figura 5.5 e a Figura 5.6. Múltiplos pontos críticos em fluidos confinados também foram observados por simulação molecular (BROVCHENKO et al., 2004; DE GRANDIS et al., 2007) e por um modelo de teoria de perturbação (TRUSKETT et al., 2001).



Figura 5.5 – Predição da temperatura crítica (a) e da densidade molar crítica (b) de N₂ pelo modelo CSLT, para diferentes especificações de r_p e ε_p , sendo $\delta_p/\sigma = 0.5$. As inserções nos gráficos são ampliações do início das linhas descontínuas.

Para o modelo CSLT, a linha crítica contínua prevista para $\varepsilon_p/k = 500$ K sofre uma ruptura com a intensificação da interação molécula-parede, acima de um valor limite de ε_p , se desdobrando em duas linhas críticas, como pode ser observado na Figura 5.5 para $\varepsilon_p/k =$ 1000 K. Uma das linhas críticas resultantes dessa ruptura tende a $T_c = 0$ quando o sistema tende ao confinamento máximo. Esse comportamento é esperado, pois na condição de máximo confinamento em uma estrutura cilíndrica, o fluido assume estrutura unidimensional e, portanto, não pode sofrer transição de fase de primeira ordem. A divisão da linha crítica

contínua para valores altos de ε_p ocorre também para o modelo proposto por Travalloni *et al.* (2010b), no entanto, esse comportamento não foi reportado pelos autores.



Figura 5.6 – Predição da temperatura crítica (a) e da densidade molar crítica (b) de N₂ pelo modelo CSLB, para diferentes especificações de r_p e ε_p , sendo $\delta_p/\sigma = 0.5$.

Por fim, quando múltiplas linhas críticas são preditas por ambos os modelos, apenas uma das linhas descontínuas tende ao comportamento volumar quando r_p tende a infinito. Isso ocorre inclusive para a linha crítica predita pelo modelo CSLB para $\varepsilon_p/k = 1000$ K (Fig. 5.6), embora esse limite seja atingido apenas em raios de poro muito grandes, indicando uma elevada sensibilidade do modelo CSLB em relação à atração molécula-parede. Todas as demais linhas indicam valores de T_c diferentes do valor volumar para poros largos, entretanto, as linhas correspondentes de ρ_c tendem a zero quando r_p tende a infinito. Dessa forma, essas linhas críticas são irrelevantes no limite volumar dos modelos propostos.

Nas condições avaliadas, o modelo CSLB, desenvolvido por meio de expressões baseadas em simulação molecular, não apresentou a ruptura da linha crítica contínua. Consequentemente, esse modelo prediz um comportamento crítico para fluido confinado menos complexo que o CSLT, para o qual a influência do confinamento sobre os fluidos é contabilizada por meio de expressões empíricas.

5.3 CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO TAMANHOS DE PORO REPRESENTATIVOS DOS ADSORVENTES

Como uma forma de avaliação das equações de estado desenvolvidas neste trabalho, os modelos foram ajustados a dados experimentais de adsorção de fluidos puros e submetidos à predição das isotermas de suas misturas. A Tabela 5.2 apresenta as principais características dos sistemas estudados, bem como os parâmetros de interação molécula-parede (ε_p e δ_p) estimados para os diferentes adsorvatos de cada um desses sistemas.

As Figuras 5.7-5.12 apresentam os resultados de correlação dos dados experimentais de adsorção de fluidos puros pelos modelos propostos. Dentre os adsorventes abordados neste trabalho, a peneira molecular MCM-41 é um sólido que possui estrutura homogênea de longos poros cilíndricos. Dessa maneira, esse sólido mostra-se bastante apropriado para a avaliação dos modelos propostos, cujo desenvolvimento fundamentou-se na aproximação de poros cilíndricos. Para fins de cálculos, os poros de todos os adsorventes foram considerados cilíndricos. Para as peneiras moleculares MCM-41 (YUN *et al.*, 2002; HE e SEATON, 2003), o raio de poro médio foi obtido experimentalmente e fornecido pela literatura. Para a peneira molecular MSC-5A (NAKAHARA *et al.*, 1974), a zeólita DAY-13 (SAKUTH *et al.*, 1998) e o carvão ativado JX101 (WU *et al.*, 2005), o raio de poro equivalente foi obtido de acordo com a Equação 4.3, a partir dos dados experimentais de área específica e volume específico de poros, fornecidos pela literatura. Os dois raios de poro típicos da zeólita mordenita (TALU e ZWIEBEL, 1986) foram obtidos diretamente da literatura (MYERS, 1989) e estão apresentados na Tabela 5.2 (r_p^1 e r_p^2).

Adagmanta	Adsorvato	- ()	CSLT		CSLB	
Adsorvente		σ (nm)	ε_p/k (K)	$\delta_{_p}/\sigma$	ε_p/k (K)	$\delta_{_p}/\sigma$
peneira molecular	etano	0,35	1137,64	0,58	1302,80	0,34
MCM-41	dióxido de	0.30	1181,24	0,67	1363,94	0,36
$r_p = 1,35 \text{ nm}$	carbono	0,50				
peneira molecular	etano	0,35	1129,00	0,72	1331,80	0,35
MCM-41	matana	0,31	721,73	0,29	1380,31	0,04
$r_p = 2,04 \text{ nm}$	metano					
peneira molecular	etano	0,35	3080,02	0,44	3234,32	0,17
MSC-5A	metano	0,31	1575,62	0,64	2423,83	0,04
$r_p = 1,72 \text{ nm}$						
zeólita DAY-13	tolueno	0,46	5895,08	0,26	3874,12	0,27
$r_p = 0.81 \text{ nm}$	1-propanol	0,37	5004,06	0,34	4169,33	0,23
	dióxido de	0.30	2792 91	0,03	2975,01	0,03
zeólita mordenita	carbono	0,50	2172,71			
$r_p^{T} = 0,21 \text{ nm}$	sulfeto de	0.31	3798.00	0,01	3816,91	0,03
$r_p^2 = 0,34 \text{ nm}$	hidrogênio	0,01	5790,00			
-	propano	0,39	3348,95	0,11	3472,07	0,06
carvão ativado	hidrogênio	0,23	174,60	0,87	152,80	0,95
JX101	metano	0,31	1354,59	0,39	1829,16	0,16
$r_p = 0,69 \text{ nm}$	nitrogênio	0,30	958,30	0,36	1648,51	0,09

Tabela 5.2 – Características dos diferentes conjuntos de dados experimentais de adsorção e parâmetros de interação molécula-parede estimados a partir desses dados.

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam os ajustes dos modelos propostos aos dados experimentais de adsorção de CO_2 , etano e metano (CH₄) em peneiras moleculares MCM-41 a 264,6 K e 264,75 K, respectivamente. Os modelos mostraram bons desempenhos de correlação dos dados de CH₄, no entanto, as correlações para CO_2 e etano foram menos satisfatórias. De maneira geral, como pode ser visto na Figura 5.7, os modelos não foram capazes de reproduzir os perfis das isotermas de CO_2 e etano. Nota-se que o modelo CSLT conseguiu acompanhar os dados experimentais desses adsorventes apenas para baixas pressões. Com o aumento da pressão, no entanto, o modelo CSLT representou a tendência

média dos pontos experimentais. Na Figura 5.8, observa-se que o modelo CSLT também apresentou um bom desempenho de correlação dos dados de etano em baixas pressões. Porém, ambos os modelos desviaram-se consideravelmente dos dados experimentais na região de saturação dessa isoterma, sendo o desvio do modelo CSLT o mais expressivo. Ressalta-se que a isoterma de CH₄ é simples, correspondendo ao tipo I da classificação IUPAC (BRUNAUER *et al.*, 1940), enquanto as isotermas de CO₂ e etano correspondem ao tipo IV, mais complexo, pois envolve efeitos físicos além da formação de monocamada, como múltiplas camadas de adsorção e condensação capilar. Dessa forma, de acordo com os resultados apresentados, pode-se dizer que o modelo CSLB. Para as isotermas do tipo IV das Figuras 5.7 e 5.8, melhores resultados de correlação foram obtidos por meio de modelos para fluido confinado baseados nas equações de estado de van der Waals (TRAVALLONI *et al.*, 2010a) e Peng-Robinson (BARBOSA *et al.*, 2016), apesar do caráter empírico dessas equações.



Figura 5.7 – Correlação de dados de adsorção de CO₂ (a) e etano (b) a 264,6 K em MCM-41. Símbolos indicam dados experimentais (HE e SEATON, 2003), a linha cheia indica a correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB.

A Figura 5.9 apresenta o ajuste dos modelos propostos aos dados experimentais de adsorção de CH₄ e etano a 303,15 K em peneira molecular MSC-5A. Os modelos mostraram bons desempenhos de correlação dos dados. No entanto, o modelo CSLB mostrou-se ligeiramente mais acurado que o CSLT na representação da isoterma de etano. Observa-se que as isotermas desse sistema são simples, correspondendo ao tipo I da classificação IUPAC.



Figura 5.8 – Correlação de dados de adsorção de CH₄ e etano a 264,75 K em MCM-41. Símbolos indicam dados experimentais (YUN *et al.*, 2002), a linha cheia indica a correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB.



Figura 5.9 – Correlação de dados de adsorção de CH₄ e etano a 303,15 K em MSC-5A. Símbolos indicam dados experimentais (NAKAHARA *et al.*, 1974), a linha cheia indica a correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB.

A Figura 5.10 apresenta os ajustes dos modelos propostos aos dados experimentais de adsorção de CO₂, propano e sulfeto de hidrogênio (H₂S) a 303,15 K em zeólita mordenita. Os modelos mostraram-se adequados à representação dos dados. Novamente, as isotermas

apresentam perfis simples, compatíveis com o tipo I da classificação IUPAC. Entretanto, CO₂ e propano são adsorvatos que se distanciam da hipótese de moléculas esféricas, presente na formulação dos modelos por meio do potencial de poço quadrado utilizado na representação das interações molécula-molécula e molécula-parede. Assim, o bom desempenho dos modelos é digno de nota.



r ressao da fase voluinar (Kr a)

Figura 5.10 – Correlação de dados de adsorção de CO₂, H₂S e propano a 303,15 K em mordenita. Símbolos indicam dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986), a linha cheia indica a correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB.

Os resultados de correlação apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12 se referem aos sistemas cujos adsorventes são a zeólita DAY-13 e o carvão ativado JX101, respectivamente. Esses são sólidos caracterizados por poros que diferem da geometria cilíndrica adotada como hipótese na construção dos modelos propostos. As cavidades da zeólita DAY-13 podem ser consideradas esféricas (ALCÓN *et al.*, 2002), enquanto o carvão ativado JX101 apresenta poros do tipo fenda (SING, 1989). Nota-se, ainda, que o tolueno e o 1-propanol distanciam-se

da hipótese de moléculas esféricas. No entanto, bons desempenhos de correlação dos dados experimentais de adsorção foram obtidos por ambos os modelos. Ressalta-se que o modelo CSLB apresentou maior acurácia na representação das isotermas da Figura 5.11.



Figura 5.11 – Correlação de dados de adsorção de tolueno e 1-propanol a 318,15 K em DAY13. Símbolos indicam dados experimentais (SAKUTH *et al.*, 1998), a linha cheia indica a correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB.



Figura 5.12 – Correlação de dados de adsorção de N₂, H₂ e CH₄ a 298 K em JX101. Símbolos indicam dados experimentais (WU *et al.*, 2005), a linha cheia indica a correlação do modelo CSLT e a tracejada, a correlação do modelo CSLB.

Nas Figuras 5.13-5.18, são apresentadas as predições dos modelos desenvolvidos para as diferentes misturas dos adsorvatos dos sistemas detalhados na Tabela 5.2. Esses resultados foram obtidos utilizando-se os parâmetros de interação com a parede (ε_p e δ_p) estimados para fluidos puros, sem qualquer ajuste extra de parâmetros de interação binária.

A Figura 5.13 apresenta os dados experimentais (HE e SEATON, 2003) e as predições dos modelos propostos para as misturas de CO₂ e etano, adsorvidas em peneira molecular MCM-41 a 264,6 K, para diferentes especificações de pressão e de composição da fase volumar. Para a condição de pressão constante em 0,15 MPa (Fig. 5.13a), o modelo CSLB subestimou consideravelmente as quantidades adsorvidas dos componentes da mistura binária. Já o modelo CSLT demonstrou bom desempenho de predição dos dados de etano e subestimou a adsorção de CO₂, apesar da boa correlação dos dados do adsorvato puro para essa especificação de pressão (Fig. 5.7a). Observa-se que, para a mistura de composição volumar constante em 12,45% em mol de CO₂ (Fig. 5.13b), ambos os modelos predisseram adequadamente os dados de CO₂. Para etano, entretanto, apenas o modelo CSLT foi capaz de predizer a isoterma com acurácia. Para a condição de composição volumar constante em 47,1% em mol de CO₂ (Figs. 5.13c e 5.13d), a predição do modelo CSLT foi satisfatória nas regiões de baixas e altas pressões da faixa experimental. O modelo CSLB apresentou desempenho insatisfatório de predição para essa mistura, acertando apenas a região de altas pressões da isoterma de CO2. Nota-se que as isotermas dessa última condição correspondem ao tipo IV da classificação IUPAC, reafirmando a dificuldade dos modelos de representação de perfis de adsorção complexos.

A Figura 5.14 apresenta os dados experimentais (YUN *et al.*, 2002) e as predições dos modelos propostos para as misturas de CH₄ e etano, adsorvidas em peneira molecular MCM-41 a 264,75 K, para duas condições distintas: composição volumar constante em 28,7% em mol de CH₄ e pressão volumar constante em 1,7 MPa. Observa-se que as predições dos modelos para CH₄ foram boas, de acordo com o bom desempenho dos mesmos na correlação dos dados desse adsorvato puro (Fig. 5.8). Para a mistura da Figura 5.14a, a predição do modelo CSLT para etano foi satisfatória, enquanto a do CSLB foi insatisfatória. Esse resultado também mostra concordância com o desempenho dos modelos na correlação dos dados desse adsorvato puro (Fig. 5.8). Para a mistura da Figura 5.14b, observam-se boas predições dos modelos para a adsorção de etano em grande parte da faixa experimental de composições da mistura volumar.



Figura 5.13 – Predições da adsorção das misturas de CO₂ e etano, a 264,6 K em MCM-41. Símbolos indicam dados experimentais (HE e SEATON, 2003), a linha cheia indica a predição do modelo CSLT e a tracejada, a predição do modelo CSLB.

A Figura 5.15 apresenta os dados experimentais (KONNO *et al.*, 1985) e as predições dos modelos propostos para a mistura de CH_4 e etano, adsorvida em peneira molecular MSC-5A a 303,15 K e 40,0 kPa. Os modelos forneceram boas predições para os dois componentes da mistura, com desvios ligeiramente menores para o modelo CSLB, conforme os bons desempenhos de correlação dos dados de fluido puro (Fig. 5.9).



Figura 5.14 – Predições da adsorção das misturas de CH₄ e etano, a 264,75 K em MCM-41. Símbolos indicam dados experimentais (YUN *et al.*, 2002), a linha cheia indica a predição do modelo CSLT e a tracejada, a predição do modelo CSLB.



Figura 5.15 – Predições da adsorção da mistura de CH_4 e etano a 303,15 K e 40,0 kPa em

MSC-5A. Símbolos indicam dados experimentais (KONNO *et al.*, 1985), a linha cheia indica a predição do modelo CSLT e a tracejada, a predição do modelo CSLB.

A Figura 5.16 apresenta os dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986) da adsorção de quatro misturas binárias e uma ternária de CO_2 , H_2S e propano a 303,15 K em zeólita mordenita, para as seguintes condições distintas: composição da mistura volumar constante em 16,8% em mol de CO_2 ; pressão volumar constante em 41,06 kPa, 8,315 kPa e 15,264 kPa; e composição volumar constante em 36,8% em mol de CO_2 e 31,57% em mol de

 H_2S . De maneira geral, os modelos apresentaram bons resultados de predição dos diferentes dados abordados. A partir da Figura 5.16d é possível notar que as quantidades adsorvidas de CO_2 e H_2S foram preditas com acurácia por ambos os modelos. Para as misturas das Figuras 5.16a e 5.16b, os modelos apresentaram boas predições para propano. No entanto, para CO_2 , o modelo CSLT mostrou-se um pouco mais acurado que o CSLB. Já para a mistura da Figura 5.16c o modelo CSLB apresentou capacidade preditiva ligeiramente superior à do modelo CSLT. Para a mistura ternária, observam-se predições satisfatórias dos modelos para CO_2 e H_2S ; entretanto, para predição da adsorção de propano, o modelo CSLB mostrou-se mais adequado.

A Figura 5.17 apresenta as predições dos modelos desenvolvidos neste trabalho para os dados experimentais (SAKUTH *et al.*, 1998) de adsorção da mistura de tolueno e 1propanol em zeólita DAY-13 a 318,15 K e 1,05 kPa. Observa-se que os modelos foram incapazes de representar a inversão de seletividade da mistura binária, apesar dos bons desempenhos de correlação da adsorção dos fluidos puros (Fig. 5.11). Entretanto, como a zeólita DAY-13 é caracterizada por poros essencialmente esféricos, a hipótese de geometria cilíndrica pode ter prejudicado os resultados de predição. É importante ressaltar que, na etapa de correlação, desvios significativos gerados pela descrição inadequada dos poros do sólido podem ser compensados pelos parâmetros estimados, obtendo-se, assim, resultados satisfatórios (BARBOSA *et al.*, 2018). Tanto do ponto de vista do sólido, que apresenta composição química heterogênea, quanto do ponto de vista das moléculas, esse é um sistema de adsorção bastante não ideal. No entanto, Travalloni *et al.* (2010a) obtiveram um bom desempenho de predição para essa mistura utilizando um modelo baseado na equação de estado de van der Waals.

Na Figura 5.18 encontram-se os dados experimentais (WU *et al.*, 2005) de adsorção da mistura de CH₄ ($x_{v,CH_4} = 0,3648$), H₂ ($x_{v,H_2} = 0,3577$) e N₂ em carvão ativado JX101 a 298 K, bem como os resultados de predição dos modelos propostos para essa mistura. Apenas a predição do modelo CSLB para N₂ pode ser considerada satisfatória. Os modelos subestimam a quantidade adsorvida de CH₄ e desviam-se consideravelmente dos dados experimentais de H₂. Entretanto, o carvão ativado JX101 é um material caracterizado por poros do tipo fenda. Dessa forma, assim como observado para a zeólita DAY-13, os resultados de predição insatisfatórios podem ser atribuídos à inadequação da representação dos poros do adsorvente por meio da geometria cilíndrica.






Pressão da fase volumar (kPa)

Figura 5.16 – Predições da adsorção das misturas de CO₂, H₂S e propano a 303,15 K em mordenita. Símbolos indicam dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986), a linha cheia indica a predição do modelo CSLT e a tracejada, a predição do modelo CSLB.



Fração molar de tolueno na fase volumar

Figura 5.17 – Predições da adsorção da mistura de tolueno e 1-propanol a 318,15 K e 1,05
kPa em DAY-13. Símbolos indicam dados experimentais (SAKUTH *et al.*, 1998), a linha cheia indica a predição do modelo CSLT e a tracejada, a predição do modelo CSLB.



Figura 5.18 – Predições da adsorção da mistura de CH₄ ($x_{v,CH_4} = 0,3648$), H₂ ($x_{v,H_2} = 0,3577$) e N₂ a 298 K em JX101. Símbolos indicam dados experimentais (WU *et al.*, 2005), a linha cheia indica a predição do modelo CSLT e a tracejada, a predição do modelo CSLB.

Os resultados de correlação e predição de dados experimentais de adsorção mostram que os modelos desenvolvidos neste trabalho são adequados à representação de isotermas de perfis simples, como o tipo I da classificação IUPAC. As predições insatisfatórias para a zeólita DAY-13 e o carvão ativado JX101 parecem resultar da inconsistência entre a geometria de poros hipotética da equação de estado e a estrutura real dos adsorventes abordados. No entanto, resultados insatisfatórios de correlação e predição foram obtidos, inclusive, para a peneira molecular MCM-41, que é um sólido coerente com a hipótese de geometria de poros cilíndrica. Isso pode indicar que a correlação paramétrica entre ε_p e δ_p , observada em trabalho semelhante da literatura (TRAVALLONI *et al.*, 2010a), dificultou a obtenção dos valores ótimos desses parâmetros para os sistemas abordados (SCHWAAB e PINTO, 2011).

Devido ao embasamento em simulação molecular da equação de estado de Lee et al. (1985), estendida neste trabalho para a modelagem de fluidos confinados, eram esperados melhores resultados de representação de sistemas de adsorção, principalmente para o modelo CSLB, cujas expressões de confinamento também foram obtidas de acordo com dados de simulações moleculares. Dessa forma, apesar do forte compromisso com fenômenos físicos da equação de estado original, sua combinação com as expressões de confinamento, por meio da teoria de van der Waals generalizada, possivelmente resultou em uma incompatibilidade, limitando a acurácia das equações de estado obtidas. Entretanto, para modelos de fluidos confinados baseados em equações de estado cúbicas, melhores resultados foram obtidos (TRAVALLONI et al., 2010a; BARBOSA et al., 2016, 2018). Porém, as equações cúbicas usuais na Engenharia Química, como a de Peng-Robinson, devem seu bom desempenho a um cancelamento de erros entre as descrições das interações repulsivas e atrativas no fluido (SANDLER, 1990). Assim, a metodologia adotada para o desenvolvimento de modelos de fluidos confinados pode ter sido mais adequada para as equações cúbicas por ter resultado em um efeito sinergético. Por fim, resultados preditivos mais acurados podem ser obtidos utilizando-se parâmetros de interação binária nos cálculos das quantidades adsorvidas de misturas confinadas.

5.4 CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO PSD'S ESTIMADAS PARA OS ADSORVENTES

Sabendo-se que as propriedades texturais de um sólido podem ser obtidas a partir de sua PSD, a equação de estado CSLB foi utilizada para estimar os parâmetros das PSD's de alguns dos adsorventes abordados no item 5.3, por meio da correlação de dados experimentais de adsorção de fluidos puros.

A Figura 5.19 apresenta os dados experimentais (HE e SEATON, 2003) da adsorção de CO₂ e etano a 264,6 K em peneira molecular MCM-41, a PSD estimada para esse adsorvente e o ajuste do modelo CSLB aos dados, utilizando-se o volume específico de poros fornecido pela PSD. Os parâmetros estimados das interações molécula-parede e da PSD encontram-se na Tabela 5.3. Observa-se que a PSD obtida abrange as regiões de microporos e mesoporos, as quais, segundo a recomendação da IUPAC (ROQUEIROL *et al.*, 1994), compreendem as seguintes faixas de raios de poro: inferior a 1 nm e entre 1 e 25 nm, respectivamente. No entanto, é possível afirmar que o volume de mesoporos do material é mais expressivo que o de microporos, o que é compatível com dados da literatura (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992) e com os perfis das isotermas de adsorção, correspondentes ao tipo IV da classificação IUPAC (BRUNAUER *et al.*, 1940). De acordo com as Figuras 5.19b e 5.19c, o ajuste da PSD resultou em correlações notoriamente melhores que as obtidas por meio da abordagem de tamanho de poro único (Fig. 5.7). Observa-se que a descrição mais isotermas dos dois adsorvatos.

A Figura 5.20 apresenta os dados experimentais (HE e SEATON, 2003) de adsorção das misturas de CO_2 e etano a 264,6 K em peneira molecular MCM-41 e as predições do modelo CSLB para esses dados, usando a PSD estimada para esse adsorvente. De maneira geral, observa-se que as predições do modelo CSLB foram razoáveis e o uso da PSD nos cálculos das quantidades adsorvidas promoveu melhores resultados de predição que a abordagem de tamanho de poro único, avaliada no item 5.3 (Fig. 5.13). Ressalta-se que, apesar dos desvios observados na região de saturação das isotermas das Figuras 5.20c e 5.20d, o modelo CSLB foi capaz de reproduzir os perfis do tipo IV.



Figura 5.19 – PSD estimada (a) para MCM-41 e correlações da adsorção de CO₂ (b) e etano
(c) a 264,6 K nesse adsorvente. Símbolos indicam dados experimentais (HE e SEATON, 2003) e a linha indica a correlação do modelo CSLB utilizando PSD.

Parâmetros da PSD									
ω	v_{I}	$ au_{I}$	v_{2}	$ au_2$	$v_{\scriptscriptstyle 3}$	$ au_{\scriptscriptstyle 3}$			
2,28*10 ⁻⁴	-18,64	0,39	-18,30	5,65*10 ⁻³	-20,60	0,49			
Parâmetros de interação molécula-parede									
			ε_{p}/k (K)		$\delta_{_p}/\sigma$				
dióxido de carbono			1081,70		1,58				
etano			1087,96		1,38				

Tabela 5.3 – Parâmetros de interação molécula-parede e parâmetros da PSD da Fig.
5.19, estimados a partir de dados de adsorção de CO₂ e etano.



Figura 5.20 – Predições da adsorção das misturas de CO₂ e etano a 264,6 K em MCM-41. Símbolos indicam dados experimentais (HE e SEATON, 2003) e a linha indica a predição do modelo CSLB utilizando PSD.

A Figura 5.21 apresenta os dados experimentais (YUN *et al.*, 2002) da adsorção de CH₄ e etano a 264,75 K em MCM-41, bem como a PSD estimada para o adsorvente e a correlação dessa adsorção utilizando a PSD. Os parâmetros estimados das interações molécula-parede e da PSD encontram-se na Tabela 5.4. A PSD estimada apresenta três picos bem definidos, sendo dois deles centrados na região de mesoporos e um na região de microporos. Além disso, outros dois picos menos definidos podem ser observados na região de mesoporos. Assim, pode-se afirmar que a distribuição obtida é compatível com os perfis de adsorção da Figura 5.21b, pois o tipo IV, como a isoterma de etano, geralmente requer a existência de mesoporos no adsorvente, nos quais ocorre condensação capilar (BRUNAUER *et al.*, 1940; SCHNEIDER, 1995). Já a isoterma do CH₄ corresponde ao tipo I porque esse componente é adsorvido com seletividade menor e é menos condensável que o etano. De acordo com os resultados de correlação, o uso da PSD no cálculo das quantidades adsorvidas

forneceu ajustes perfeitos aos dados experimentais para os dois adsorvatos, o que não foi possível para o etano quando se adotou um único raio de poro (Fig. 5.8). Este raio de poro e a área específica correspondente foram obtidos experimentalmente por meio dos métodos BET e BJH (BRUNAUER *et al.*, 1938; BARRETT *et al.*, 1951), que são significativamente mais simplistas que o modelo CSLB. Considerando que, na abordagem de tamanho de poro único, o volume específico de poros foi calculado a partir desses dados experimentais, ele pode ser inadequado para o adsorvente abordado. Isso poderia explicar o desvio na correlação da isoterma do etano na Figura 5.8, especialmente na região de saturação. Por outro lado, o ajuste da PSD permitiu a estimação de raios e volumes de poros coerentes com o modelo deste trabalho, facilitando a correlação de um perfil de adsorção relativamente complexo.

A Figura 5.22 apresenta os dados experimentais (YUN et al., 2002) de adsorção da mistura de CH₄ e etano em MCM-41 a 264,75 K e composição constante em 28,7% em mol de CH₄, bem como a predição do modelo CSLB utilizando a PSD estimada para esse adsorvente. Para o CH₄, o modelo superestimou a quantidade adsorvida, revelando um resultado inferior àquele obtido pela abordagem de tamanho de poro único (Fig. 5.14a). No caso do etano, o modelo foi capaz de reproduzir o perfil complexo da isoterma (tipo IV), no entanto, subestimou a quantidade adsorvida desse componente e também exibiu desvios maiores que na abordagem do item 5.3. Para esse sistema de adsorção foram estimados quinze parâmetros, sendo onze deles referentes à PSD e quatro referentes às interações moléculaparede. Acredita-se que esses parâmetros sejam altamente correlacionados, o que dificultaria a obtenção de seus valores ótimos (SCHWAAB e PINTO, 2011), podendo gerar os desvios observados nas predições. Por fim, não foi possível obter as predições do modelo CSLB para a condição de pressão volumar constante em 1,7 MPa, cujo resultado pela abordagem de tamanho de poro único encontra-se na Figura 5.14b. Todas as estimativas iniciais fornecidas ao método da secante para a resolução do sistema de Equações 4.7 levaram a soluções fisicamente inviáveis para a densidade e a composição adsorvidas. Dessa forma, é possível que a multiplicidade de raízes do modelo proposto tenha dificultado a resolução do problema abordado, indicando a necessidade do emprego de métodos numéricos mais eficientes para a convergência em uma solução com significado físico.



Figura 5.21 – PSD estimada (a) para MCM-41 e correlações da adsorção de CH₄ e etano a
264,75 K nesse adsorvente (b). Símbolos indicam dados experimentais (YUN *et al.*, 2002) e a
linha indica a correlação do modelo CSLB utilizando PSD.

A Figura 5.23 apresenta os dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986) de adsorção de CO_2 , H_2S e propano a 303,15 K em mordenita, a PSD estimada para essa zeólita e os ajustes do modelo CSLB para essa adsorção usando a PSD. Os parâmetros estimados das interações molécula-parede e da PSD encontram-se na Tabela 5.5. A PSD apresenta dois picos bem definidos, cujos máximos ocorrem aproximadamente em 0,24 nm e 0,33 nm. Notase que esses valores são muito próximos aos descritos por Myers (1989) para os dois raios de poro típicos desse material (Tab. 5.2). Assim, a mordenita foi caracterizada como um sólido

microporoso, o que é compatível com os perfis das isotermas dos adsorvatos, correspondentes ao tipo I da classificação IUPAC. Observa-se que o modelo CSLB utilizando a PSD estimada apresentou bom desempenho de correlação dos dados experimentais, similar ao obtido usando-se os dois tamanhos de poros típicos (Fig. 5.10).

Tabela 5.4 – Parâmetros de interação molécula-parede e parâmetros da PSD da Fig. 5.21, estimados a partir de dados de adsorção de CH₄ e etano.

Parâmetros da PSD									
	ω		$ au_{I}$	v_2	$ au_2$				
1,24	1,24*10 ⁻⁴		0,12	-18,92	0,31				
$v_{_3}$	$ au_{_{3}}$	$v_{\scriptscriptstyle 4}$	$ au_{_{4}}$	v_{5}	$ au_{5}$				
-21,00	1,74*10 ⁻²	-18,13	1,44*10 ⁻³	-18,22	2,14*10 ⁻²				
Parâmetros de interação molécula-parede									
		ε_p/k (K)		$\delta_{_p}/\sigma$					
etano		105	52,46	1,92					
metano		1325,24		0,19					



Figura 5.22 – Predição da adsorção da mistura de CH₄ (x_{v,CH_4} = 0,287) e etano a 264,75 K em MCM-41. Símbolos indicam dados experimentais (YUN *et al.*, 2002) e a linha indica a predição do modelo CSLB utilizando PSD.



Figura 5.23 – PSD estimada (a) para mordenita e correlações da adsorção de H₂S (b), CO₂ (c)
e propano (d) a 303,15 K nesse adsorvente. Símbolos indicam dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986) e a linha indica a correlação do modelo CSLB utilizando PSD.

A Figura 5.24 apresenta os dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986) de adsorção de misturas de CO_2 , H_2S e propano em mordenita a 303,15 K e as predições do modelo CSLB para esses dados, utilizando a PSD estimada para o adsorvente. De maneira geral, pode se dizer que o uso da PSD nos cálculos das quantidades adsorvidas levou a

resultados de predição similares ou piores que os obtidos com a abordagem dos tamanhos de poros típicos, discutida no item 5.3 (Fig. 5.16). Melhoras foram obtidas apenas nas predições dos dados de propano da mistura da Figura 5.24a e de CO₂ da mistura ternária (Fig. 5.24d). Para a condição de pressão volumar constante em 41,06 kPa, avaliada na Figura 5.16b pela abordagem dos tamanhos de poros típicos, houve um problema de convergência do método da secante na resolução do sistema de Equações 4.7, impossibilitando a predição baseada em PSD. Por fim, a abordagem dos tamanhos de poros típicos foi obtida com ser pensada como um caso particular de PSD para a mordenita, no qual a discretização dos raios de poro foi pouco refinada. Dessa forma, a PSD dos raios típicos foi obtida com base no propano, pois o volume do maior tipo de poro foi estimado a partir da adsorção dessa molécula, enquanto a PSD da Figura 5.23a foi obtida com base na adsorção do CO₂. Sweatman e Quirke (2001) observaram que o uso de diferentes dados de adsorção pode fornecer diferentes PSD's para um mesmo adsorvente. Assim, as pioras de predição observadas parecem indicar que a escolha do adsorvato utilizado para a estimação da PSD influenciou a capacidade preditiva do modelo CSLB.

Parâmetros da PSD								
ω	$v_1 = \tau_1$		v_2 $ au_2$					
2,66*10 ⁻⁴	-21,83	7,68*10 ⁻²	-22,13	1,75*10 ⁻²				
Parâmetros de interação molécula-parede								
	$\mathcal{E}_{p}/\mathcal{E}_{p}$	ε_p/k (K)		$\delta_{_p}/\sigma$				
dióxido de carbono	2996,75		2,83*10 ⁻²					
sulfeto de hidrogênio	3835,86		$2,73*10^{-2}$					
propano	3591,39		$1,18*10^{-2}$					

Tabela 5.5 – Parâmetros de interação molécula-parede e parâmetros da PSD da Fig.
5.23, estimados a partir de dados de adsorção de CO₂, H₂S e propano.



Figura 5.24 – Predições da adsorção de misturas de CO₂, H₂S e propano a 303,15 K em mordenita. Símbolos indicam dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986) e a linha indica a predição do modelo CSLB utilizando PSD.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, uma equação de estado baseada em simulação molecular foi estendida analiticamente à modelagem de fluidos confinados em meios porosos, utilizando duas abordagens distintas para a descrição dos efeitos de confinamento. Dessa forma, dois modelos termodinâmicos foram obtidos, sendo um deles completamente baseado em simulação molecular. Os modelos possuem dois parâmetros ajustáveis, relacionados às interações molécula-parede, podendo ser estimados a partir de dados experimentais de adsorção de fluidos puros. Além disso, os modelos são capazes de representar fluidos em diversos níveis de confinamento, inclusive os limites de confinamento máximo e o não confinamento.

Os modelos desenvolvidos descreveram, em análises teóricas, diferentes perfis de isoterma de adsorção, por meio de variações das especificações de raio de poro e dos parâmetros de interação com a parede. Destaca-se que os modelos representaram cinco tipos de isoterma de adsorção da classificação IUPAC, ilustrando sua flexibilidade.

A análise de ponto crítico sugere que o comportamento de fases de fluidos puros confinados seja sensivelmente afetado tanto pelas dimensões do confinamento quanto pela interação com a parede do poro. A previsão de múltiplos pontos críticos, bem como de oscilações de temperatura e de densidade críticas, é uma característica intrínseca à modelagem utilizada e foi indicada na literatura a partir de diversas abordagens teóricas. O modelo CSLB, completamente baseado em simulação molecular, predisse um comportamento crítico menos complexo que o CSLT, indicando que a modelagem puramente empírica da atração molécula-parede pode resultar em uma descrição inadequada do comportamento de fases de fluidos confinados.

No que concerne à avaliação frente a dados experimentais de adsorção utilizando tamanhos de poro representativos dos adsorventes, pode-se dizer que os modelos reproduziram acuradamente isotermas simples, apresentando dificuldades na descrição de perfis complexos, como o tipo IV da classificação IUPAC. Além disso, os modelos desenvolvidos apresentaram desempenhos de correlação e predição semelhantes, indicando que não houve ganho significativo na utilização de expressões baseadas em simulação molecular para a descrição dos efeitos de confinamento. Para as predições de ambos os modelos, desvios significativos parecem ter sido gerados pela discordância entre a hipótese de poros cilíndricos e a estrutura real dos poros dos adsorventes, além de uma provável correlação paramétrica. A comparação com resultados de correlação e predição de modelos baseados em equações de estado cúbicas, reportados na literatura, indica uma possível

incompatibilidade entre a equação de estado original, estendida neste trabalho, e as expressões de confinamento, o que teria limitado a acurácia dos modelos obtidos.

O modelo CSLB foi utilizado na estimação dos parâmetros das PSD's para a peneira molecular MCM-41 e para a zeólita mordenita. Esses adsorventes foram caracterizados como sólidos, respectivamente, mesoporoso e microporoso, o que é compatível com os perfis das isotermas dos adsorvatos abordados. O uso de PSD's nos cálculos de quantidades adsorvidas permitiu a representação de perfis complexos de adsorção, correspondentes ao tipo IV da classificação IUPAC. A correlação paramétrica parece apresentar-se como um fator limitante da obtenção de parâmetros ótimos e, consequentemente, da capacidade preditiva do modelo. Nota-se que a utilização das PSD's estimadas tornou o problema de adsorção de misturas mais complexo que o referente à abordagem de tamanho de poro representativo e, dessa forma, dificuldades de convergência passaram a ser observadas, indicando a necessidade de métodos numéricos mais eficientes em sua resolução. Por fim, apesar da PSD ser uma propriedade intrínseca do sólido estudado, é possível que a escolha do adsorvato utilizado em sua estimação tenha limitado a capacidade preditiva do modelo.

Devido à fundamentação teórica da equação de estado que embasou os modelos desenvolvidos neste trabalho, eram esperados melhores resultados de representação dos dados experimentais de adsorção abordados, particularmente para misturas. Dessa forma, objetivando a maior compreensão dos desvios observados, principalmente nas isotermas previstas pelo modelo CSLB, recomenda-se a avaliação dos modelos frente a dados de adsorção obtidos por meio de simulações moleculares. Uma investigação mais minuciosa pode ser conduzida se forem excluídos dos modelos os termos referentes às interações atrativas molécula-molécula e/ou molécula-parede e os resultados desses casos particulares forem comparados aos dados de simulações dessas condições. Isso auxiliaria a avaliação das contribuições individuais das partes atrativa e repulsiva nos resultados negativos. Salienta-se que as simulações moleculares devem reproduzir as hipóteses adotadas no desenvolvimento dos modelos para que os resultados de ambos os métodos sejam comparáveis.

Uma segunda sugestão para trabalhos futuros é a adoção de erros experimentais compatíveis com os dados de adsorção utilizados. Isso auxiliaria a avaliação da correlação paramétrica e a condução das estimações de parâmetros. Por fim, recomenda-se a avaliação sistemática da escolha do adsorvato para a estimação dos parâmetros de PSD's, inclusive a utilização de todos os fluidos de cada sistema de adsorção, verificando-se o efeito dessa escolha no desempenho do modelo CSLB quanto à representação de dados experimentais de fluidos puros e misturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÓN, M. J.; CORMA, A.; IGLESIAS, M.; SÁNCHEZ, F. Homogeneous and encapsulated within the cavities of zeolite Y chiral manganese and copper complexes with C₂-multidentate ligands as catalysts for the selective oxidation of sulphides to sulfoxides or sulfones. Journal of Molecular Catalysis A, v. 178, p. 253-266, 2002.

ALLY, J.; MOLLA, S.; MOSTOWFI, F. Condensation in nanoporous packed beds. Langmuir, v. 32, p. 4494-4499, 2016.

ÁLVAREZ, M.; LEVESQUE, D.; WEIS, J. J. Monte Carlo approach to the gas-liquid transition in porous materials. Physical Review E, v. 60, p. 5495-5504, 1999.

ARAKCHEEV, V. G.; VALEEV, A. A.; MOROZOV, V. B.; OLENIN, A. N. CARS diagnostics of molecular media under nanoporous confinement. Laser Physics, v. 18, p. 1451-1458, 2008.

BALBUENA, P. B.; GUBBINS, K. E. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores. Langmuir, v. 9, p. 1801-1814, 1993.

BARBOSA, G. D. Modelagem termodinâmica de fluidos confinados via equações de estado cúbicas estendidas. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

BARBOSA, G. D.; D'LIMA, M. L.; DAGHASH, S. M. H.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W.; TRAVALLONI, L. Cubic equations of state extended to confined fluids: new mixing rules and extension to spherical pores. Chemical Engineering Science, v. 184, p. 52-61, 2018.

BARBOSA, G. D.; TRAVALLONI, L.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W. Extending an equation of state to confined fluids with basis on molecular simulations. Chemical Engineering Science, v. 153, p. 212-220, 2016.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical Society, v. 73, p. 373-380, 1951.

BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Journal of American Chemical Society, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R.; SAYARI, A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure CO₂ adsorption. Chemical Engineering Science, v. 64, p. 3721-3728, 2009.

BORDIN, J. R.; DE OLIVEIRA, A. B.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. **Diffusion** enhancement in core-softened fluid confined in nanotubes. Journal of Chemical Physics, v. 137, p. 084504–1-7, 2012.

BOUBLIK, T. J. Hard-sphere equation of state. Journal of Chemical Physics, v. 53, p. 471-472, 1970.

BROVCHENKO, I.; GEIGER, A.; OLEINIKOVA, A. Water in nanopores. I. Coexistence curves from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations. Journal of Chemical Physics, v. 120, p. 1958-1972, 2004.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. Journal of Chemical Physics, v. 51, p. 635-636, 1969.

CHAROENSUPPANIMIT, P.; MOHAMMAD, S. A.; ROBINSON, R. L.; GASEM, K. A. M. **Modeling the temperature dependence of supercritical gas ad-sorption on activated carbons, coals and shales**. International Journal of Coal Geology, v. 138, p. 113–126, 2015.

CHEN, X.; CAO, G.; HAN, A.; PUNYAMURTULA, V. K.; LIU, L.; CULLIGAN, P. J.; KIM, T.; QIAO, Y. Nanoscale fluid transport: size and rate effects. Nano Letters, v. 8, p. 2988-2992, 2008.

CIPOLLA, C. L.; LOLON, E. P.; ERDLE, J. C.; RUBIN, B. **Reservoir modeling in shale-gas reservoirs**. SPE Reservoir Evaluation and Engineering, v. 13, p. 638-653, 2010.

DE GRANDIS, V.; GALLO, P.; ROVERE, M. **The phase diagram of confined fluids**. Journal of Molecular Liquids, v. 134, p. 90-93, 2007.

DEROUANE, E. G. On the physical state of molecules in microporous solids. Microporous and Mesoporous Materials, v. 104, p. 46-51, 2007.

DONEV, A. Jammed packings of hard particles. Tese, Princeton University, Princeton, 2006.

DU, L.; CHU, L. **Understanding Anomalous Phase Behavior in Unconventional Oil Reservoirs**. In: SPE Canadian Unconventional Resources Conference, Alberta, 2012.

EVANS, R. Fluids adsorbed in narrow pores: phase equilibria and structure. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 2, p. 8989-9007, 1990.

EVANS, R.; MARCONI, U. M. B.; TARAZONA, P. **Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores**. Journal of the Chemical Society – Faraday Transactions II, v. 82, p. 1763-1787, 1986.

FRANCO, L. F.; ECONOMOU, I. G.; CASTIER, M. Statistical mechanical model for adsorption coupled with SAFT-VR Mie equation of state. Langmuir, v. 33, p. 11291–11298, 2017.

GANAPATHY, H.; SHOOSHTARI, A.; DESSIATOUN, S.; OHADI, M. M.; ALSHEHHI, M. Hydrodynamics and mass transfer performance of a microreactor for enhanced gas separation processes. Chemical Engineering Journal, v. 266, p. 258-270, 2015.

GELB, L. D.; GUBBINS, K. E.; RADHAKRISHNAN, R.; SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M. **Phase separation in confined systems**. Reports on Progress in Physics, v. 62, p. 1573-1659, 1999.

GIAYA, A.; THOMPSON, R. W. **Observations on an equation of state for water confined in narrow slit-pores**. Journal of Chemical Physics, v. 116, p. 2565-2571, 2002a.

GIAYA, A.; THOMPSON, R. W. Water confined in cylindrical micropores. Journal of Chemical Physics, v. 117, p. 3464-3475, 2002b.

GUO, W.; ZUO, L.; YU, R.; ZHANG, X.; WANG, L. Study of factors affecting shale gas adsorption by simplified local density-Peng–Robinson method. Energy Exploration and Exploitation, v. 35, p. 528-541, 2017.

HAMADA, Y.; KOGA, K.; TANAKA, H. **Phase equilibria and interfacial tension of fluids confined in narrow pores**. Journal of Chemical Physics, v. 127, p. 084908–1-9, 2007.

HE, Y.; SEATON, N. A. Experimental and computer simulation studies of the adsorption of ethane, carbon dioxide, and their binary mixtures in MCM-41. Langmuir, v. 19, p. 10132-10138, 2003.

HIEJIMA, Y.; YAO, M. Phase behaviour of water confined in Vycor glass at high temperatures and pressures. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 16, p. 7903-7908, 2004.

HILL, T. L. An Introduction to Statistical Thermodynamics. Massachusetts: Addison-Wesley, 1960.

HOLOVKO, M.; DONG, W. A highly accurate and analytic equation of state for a hard sphere fluid in random porous media. Journal of Physical Chemistry B, v. 113, p. 6360-6365, 2009.

ISLAM, A. W.; PATZEK, T. W.; SUN, A. Y. **Thermodynamics phase changes of nanopore fluids**. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 25, p. 134-139, 2015.

JANA, S.; SINGH, J. K.; KWAK, S. K. Vapor-liquid critical and interfacial properties of square-well fluids in slit pores. Journal of Chemical Physics, v. 130, p. 214707–1-8, 2009.

JIANG, J.; SANDLER, S. I. Adsorption and phase transitions on nanoporous carbonaceous materials: insights from molecular simulations. Fluid Phase Equilibria, v. 228-229, p. 189-195, 2005.

JIN, Z. Bubble/dew point and hysteresis of hydrocarbons in nanopores from molecular perspective. Fluid Phase Equilibria, v. 458, p. 177-185, 2018.

JIN, Z.; FIROOZABADI, A. **Thermodynamic modeling of phase behavior in shale media**. Society of Petroleum Engineers Journal, v. 21, p. 190-207, 2016.

KAMALVAND, M.; KESHAVARZI, T.; MANSOORI, G. A. Behavior of the confined hard-sphere fluid within nanoslits: a fundamental-measure density-functional theory study. Journal of Nanoscience, v. 7, p. 245-253, 2008.

KANDA, H.; MIYAHARA, M.; HIGASHITANI, K. **Triple point of Lennard-Jones fluid in slit nanopore: solidification of critical condensate**. Journal of Chemical Physics, v. 120, p. 6173-6179, 2004.

KHANPOUR, M.; RIVERA-RIVERA, L. A.; SEWELL, T. D. On statistical mechanics of small systems: accurate analytical equation of state for confined fluids. Physics and Chemistry of Liquids: an International Journal, v. 53, p. 467-480, 2015.

KIM, H.; GODDARD III, W. A.; HAN, K. H.; KIM, C.; LEE, E. K.; TALKNER, P.; HÄNGGI, P. **Thermodynamics of d-dimensional hard sphere fluids confined to micropores**. Journal of Chemical Physics, v. 134, p. 114502–1-11, 2011.

KONG, L.; ADIDHARMA, H. Adsorption of simple square-well fluids in slit nanopores: modeling based on Generalized van der Waals partition function and Monte Carlo simulation. Chemical Engineering Science, v. 177, p. 323-332, 2018.

KONNO, M.; SHIBATA, K.; SAITO, S. Adsorption of light hydrocarbon mixtures on molecular sieving carbon MSC-5A. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 18, p. 394-398, 1985.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism**. Nature, v. 359, p. 710-712, 1992.

LEE, K.-H.; DODD, L. R.; SANDLER, S. I. The generalized van der Waals partition function. V. Mixture of square-well fluids of different sizes and energies. Fluid Phase Equilibria, v. 50, p. 53-77, 1989.

LEE, K.-H.; LOMBARDO, M.; SANDLER, S. I. **The generalized van der Waals partition function. II. Application to the square-well fluid**. Fluid Phase Equilibria, v. 21, p. 177-196, 1985.

LEE, K.-H.; SANDLER, S. I. The generalized van der Waals partition function – IV. Local composition models for mixtures of unequal size molecules. Fluid Phase Equilibria, v. 34, p. 113-147, 1987.

LEE, K.–H.; SANDLER, S. I.; PATEL, N. C. The generalized van der Waals partition function. III. Local composition models for a mixture of equal size square-well molecules. Fluid Phase Equilibria, v. 25, p. 31-49, 1986.

LI, Z.; JIN, Z.; FIROOZABADI, A. Phase behavior and adsorption of pure substances and mixtures and characterization in nanopore structures by density functional theory. Society of Petroleum Engineers Journal, v. 19, p. 1096-1109, 2014.

LUO, S.; NASRABADI, H.; LUTKENHAUS, J. L. Effect of confinement on the bubble points of hydrocarbons in nanoporous media. Journal of American Institute of Chemical Engineers, v. 62, p. 1772-1780, 2016a.

LUO, S.; LUTKENHAUS, J. L.; NASRABADI, H. Confinement-induced supercriticality and phase equilibria of hydrocarbons in nanopores. Langmuir, v. 32, p. 11506-11513, 2016b.

MANSOORI, G. A.; CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E.; LELAND JR., T. W. **Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres**. Journal of Chemical Physics, v. 54, p. 1523-1525, 1971.

MEYRA, A. G.; ZARRAGOICOECHEA, G. J.; KUZ, V. A. **Thermodynamic equations for a confined fluid at nanometric scale**. Fluid Phase Equilibria, v. 230, p. 9-14, 2005.

MIYAHARA, M.; GUBBINS, K. E. Freezing/melting phenomena for Lennard-Jones methane in slit pores: a Monte Carlo study. Journal of Chemical Physics, v. 106, p. 2865-2880, 1997.

MORISHIGE, K.; SHIKIMI, M. Adsorption hysteresis and pore critical temperature in a single cylindrical pore. Journal of Chemical Physics, v. 108, p. 7821-7824, 1998.

MUELLER, G. E. Numerically packing spheres in cylinders. Powder Technology, v. 159, p. 105-110, 2005.

MYERS, A. L. Theories of adsorption in micropores. In: RODRIGUES, A. E.; LEVAN, M. D.; TONDEUR, D. **Adsorption: Science and Technology**. Springer, p. 15-36, 1989.

NAKAHARA, T.; HIRATA, M.; OMORI, T. Adsorption of hydrocarbons on carbon molecular sieve. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 19, p. 310-313, 1974.

NAKANISHI, H.; FISHER, M. E. Critical-point shifts in films. Journal of Chemical Physics, v. 78, p. 3279-3293, 1983.

PATHAK, M.; CHO, H.; DEO, M. Experimental and molecular modeling study of bubble points of hydrocarbon mixtures in nanoporous media. Energy Fuels, v. 31, p. 3427-3435, 2017a.

PATHAK, M.; KWEON, H.; DEO, M.; HUANG, H. Kerogen swelling and confinement: its implication on fluid thermodynamic properties in shales. Scientific Reports, v. 7, p. 12530–1-14, 2017b.

PENG, B.; YU, Y. A density functional theory with a mean-field weight function: applications to surface tension, adsorption, and phase transition of a Lennard-Jones fluid in a slit-like pore. Journal of Physical Chemistry B, v. 112, p. 15407-15416, 2008.

PITAKBUNKATE, T.; BALBUENA, P. B.; MORIDIS, G. J.; BLASINGAME, T. A. Effect of confinement on PVT properties of hydrocarbons in shale reservoirs. In: Annual Technical Conference and Exhibition, Amsterdam, 2014.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill, 2000.

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. Numerical Recipes in FORTRAN: the Art of Scientific Computing. Cambridge: University Press, 1992.

QIAO, S. Z.; BHATIA, S. K.; NICHOLSON, D. Study of hexane adsorption in nanoporous MCM-41 silica. Langmuir, v. 20, p. 389-395, 2004.

RADHAKRISHNAN, R.; GUBBINS, K. E.; SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M. Global phase diagrams for freezing in porous media. Journal of Chemical Physics, v. 116, p. 1147-1155, 2002.

RANGARAJAN, B.; LIRA, C. T.; SUBRAMANIAN, R. Simplified local density model for adsorption over large pressure ranges. Journal of American Institute of Chemical Engineers, v. 41, p. 838-845, 1995.

RÖCKEN, P.; TARAZONA, P. Capillary condensation in structured pores. Journal of Chemical Physics, v. 105, p. 2034-2043, 1996.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERTT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. **Recommendations for the characterization of porous solids**. Pure and Applied Chemistry, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

SAKUTH, M.; MEYER, J.; GMEHLING, J. Measurement and prediction of binary adsorption equilibria of vapors on dealuminated Y-zeolites (DAY). Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 37, p. 267-277, 1998.

SANAEI, A.; MA, Y.; JAMILI, A. Nanopore confinement and pore connectivity considerations in modeling unconventional resources. Journal of Energy Resources Technology, v. 141, p. 012904–1-8, 2019.

SANDLER, S. I. From molecular theory to thermodynamic models – Part 1 – Pure fluids. Chemical Engineering Education, v. 24, p. 12-19, 1990.

SANDLER, S. I. **The generalized van der Waals partition function. I. Basic theory**. Fluid Phase Equilibria, v. 19, p. 233-275, 1985.

SCHNEIDER, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. Applied Catalysis A, v. 129, p. 157-165, 1995.

SCHOEN, M.; DIESTLER, D. J. Analytical treatment of a simple fluid adsorbed in a slitpore. Journal of Chemical Physics, v. 109, p. 5596-5606, 1998.

SCHWAAB, M.; BISCAIA JR., E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. Chemical Engineering Science, v. 63, p. 1542-1552, 2008.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Análise de dados experimentais – v. II: planejamento de experimentos. E-papers, 2011.

SEATON, N. A.; WALTON, J. P. R. B.; QUIRKE, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. Carbon, v. 27, p. 853-861, 1989.

SHIBATA, S. K.; SANDLER, S. I. Critical evaluation of equation of state mixing rules for the prediction of high-pressure phase equilibria. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 28, p. 1893-1898, 1989.

SING, K. S. W. Characterization of adsorbents. In: RODRIGUES, A. E.; LEVAN, M. D.; TONDEUR, D. Adsorption: Science and Technology. Springer, p. 3-14, 1989.

SINGH, J. K.; KWAK, S. K. Surface tension and vapor-liquid phase coexistence of confined square-well fluid. Journal of Chemical Physics, v. 126, p. 024702–1-8, 2007.

SINGH, S. K.; SAHA, A. K.; SINGH, J. K. Molecular simulation study of vapor-liquid critical properties of a simple fluid in attractive slit pores: crossover from 3D to 2D. Journal of Physical Chemistry B, v. 114, p. 4283-4292, 2010.

SINGH, S. K.; SINHA, A.; DEO, G.; SINGH, J. K. Vapor-liquid phase coexistence, critical properties, and surface tension of confined alkanes. Journal of Physical Chemistry C, v. 113, p. 7170-7180, 2009.

SPÖLER, C.; KLAPP, S. H. L. Phase behavior of Stockmayer fluids confined to a nonpolar porous material. Journal of Chemical Physics, v. 118, p. 3628-3638, 2003.

SWEATMAN, M. B.; QUIRKE, N. Characterization of porous materials by gas adsorption at ambient temperatures and high pressure. Journal of Physical Chemistry B, v. 105, p. 1403-1411, 2001.

TALU, O.; ZWIEBEL, I. **Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures**. American Institute of Chemical Engineers Journal, v. 32, p. 1263-1276, 1986.

TAN, S. P.; PIRI, M. Equation-of-state modeling of confined-fluid phase equilibria in nanopores. Fluid Phase Equilibria, v. 393, p. 48-63, 2015.

TANIMU, A.; JAENICKE, S.; ALHOOSHANI, K. Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: a review of methods and applications. Chemical Engineering Journal, v. 327, p. 792-821, 2017.

TESTER, J. W.; MODELL, M. Thermodynamics and its Applications. New Jersey: Prentice-Hall, 1996.

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. Adsorption, v. 20, p. 233-250, 2014.

THOMMES, M.; FINDENEGG, G. H. Pore condensation and critical-point shift of a fluid in controlled-pore glass. Langmuir, v. 10, p. 4270-4277, 1994.

THOMMES, M.; FINDENEGG, G. H.; SCHOEN, M. Critical depletion of a pure fluid in controlled-pore glass. Experimental results and grand canonical ensemble Monte Carlo simulation. Langmuir, v. 11, p. 2137-2142, 1995.

TOPLISS, R. J.; DIMITRELIS, D.; PRAUSNITZ, J. M. Computational aspects of a noncubic equation of state for phase-equilibrium calculations: effect of density-dependent mixing rules. Computers and Chemical Engineering, v. 12, p. 483-489, 1988.

TOSCANO, A.; BILOTTI, F.; ASDRUBALI, F.; GUATTARI, C.; EVANGELISTI, L.; BASILICATA, C. Recent trends in the world gas market: economical, geopolitical and environmental aspects. Sustainability, v. 8, p. 1-24, 2016.

TRAVALLONI, L.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W.; SANDLER, S. I. **Thermodynamic modeling of confined fluids using an extension of the generalized van der Waals theory**. Chemical Engineering Science, v. 65, p. 3088-3099, 2010a.

TRAVALLONI, L.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W.; SANDLER, S. I. Critical behavior of pure confined fluids from an extension of the van der Waals equation of state. The Journal of Supercritical Fluids, v. 55, p. 455-461, 2010b.

TRAVALLONI, L.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W. **Phase equilibrium of fluids confined in porous media from an extended Peng-Robinson equation of state**. Fluid Phase Equilibria, v. 362, p. 335-341, 2014.

TRUSKETT, T. M.; DEBENEDETTI, P. G.; TORQUATO, S. **Thermodynamic implications of confinement for a waterlike fluid**. Journal of Chemical Physics, v. 114, p. 2401-2418, 2001.

VISHNYAKOV, A.; PIOTROVSKAYA, E. M.; BRODSKAYA, E. N.; VOTYAKOV, E. V.; TOVBIN, Y. K. Critical properties of Lennard-Jones fluids in narrow slit-shaped pores. Langmuir, v. 17, p. 4451-4458, 2001.

VORONOV, V. P.; BELYAKOV, M. Y.; GORODETSKII, E. E.; KULIKOV, V. D.; MURATOV, A. R.; NAGAEV, V. B. **Phase behavior of methane-pentane mixture in bulk** and in porous media. Transport in Porous Media, v. 52, p. 123-140, 2003.

VÖRTLER, H. L. Simulation of fluid phase equilibria in square-well fluids: from three to two dimensions. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, v. 73, p. 518-532, 2008.

WONG, A. P. Y.; KIM, S. B.; GOLDBURG, W. I.; CHAN, M. H. W. Phase separation, density fluctuation, and critical dynamics of N₂ in aerogel. Physical Review Letters, v. 70, p. 954-957, 1993.

WU, J. Density functional theory for liquid structure and thermodynamics. In: LU, X.; HU, Y. **Molecular Thermodynamics of Complex Systems**. Berlim: Springer, 2009.

WU, Q.; ZHOU, L.; WU, J.; ZHOU, Y. Adsorption equilibrium of the mixture $CH_4 + N_2 + H_2$ on activated carbon. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 50, p. 635-642, 2005.

YANG, X.; LIRA, C. T. Modeling of adsorption on porous activated carbons using SLD-ESD model with a pore size distribution. Chemical Engineering Journal, v. 195, p. 314-322, 2012.

YUN, J.-H.; DÜREN, T.; KEIL, F. J.; SEATON, N. A. Adsorption of methane, ethane, and their binary mixtures on MCM-41: experimental evaluation of methods for the prediction of adsorption equilibrium. Langmuir, v. 18, p. 2693-2701, 2002.

ZARRAGOICOECHEA, G. J.; KUZ, V. A. Van der Waals equation of state for a fluid in a nanopore. Physical Review E, v. 65, p. 021110–1-4, 2002.

ZARRAGOICOECHEA, G. J.; KUZ, V. A. **Critical shift of a confined fluid in a nanopore**. Fluid Phase Equilibria, v. 220, p. 7-9, 2004.

ZHANG, K.; JIA, N.; LI, S.; LIU, L. Thermodynamic phase behavior and miscibility of confined fluid in nanopores. Chemical Engineering Journal, v. 351, p. 1115-1128, 2018.

ZHANG, X.; WANG, W. Square-well fluids in confined space with discretely attractive wall-fluid potentials: critical point shift. Physical Review E, v. 74, p. 062601–1-4, 2006.

ZHU, H. Y.; NI, L. A.; LU, G. Q. A pore-size-dependent equation of state for multilayer adsorption in cylindrical mesopores. Langmuir, v. 15, p. 3632-3641, 1999.

APÊNDICE A ROTINA DE CÁLCULO DOS POTENCIAIS QUÍMICOS DOS MODELOS CSLT E CSLB PARA MISTURAS

```
С
С
     Main program
С
     program CSL_TB
     implicit none
     logical, allocatable, dimension(:) :: green
     integer :: modelo, nc
     real(8) :: a1, a2, C1, C2, C3, C4, C5, C10, C11, C12, C13, Pi,
r,
     &rho, rnav, rnm, rm1, rm2, rp, t
     real(8), allocatable, dimension(:) :: deltap, epsiloni,
epsilonp,
     &mu, rhomax, sigma, vo, x
С
     Constantes
     r = 8.314d0 !constante universal dos gases (J/(mol*K))
     rnav = 6.022d23 !número de Avogadro (mol^(-1))
     rnm = 18.d0 !número de coordenação máximo
     Pi = acos(-1.0d0) ! Pi=3.14....
С
     Constantes universais da expressão de Fp para o modelo CSLB
     C1 = 5899.8949575293d0
     C2 = 11486.8231744474d0
     C3 = 478.9173872676d0
     C4 = -2.3363638088d0
     C5 = 7.7059534165d0
     C10 = 73.6714647264d0
     C11 = 1110.8052117712d0
     C12 = -2.3797193285d0
     C13 = 1.9864090222d0
     a1 = 0.87284377d0
     a2 = 1.11488947d0
С
     Constantes universais da expressão de f para o modelo CSLB
     rm1 = 0.760d0
     rm2 = 0.512d0
С
     Especificações
     rp = 1.7231d-9 !raio de poro (m)
     t = 303.15d0 !temperatura (K)
     rho = 1365.9664d0 !densidade molar (mol/m^3)
С
     modelo = 1: CSLT para dois componentes
С
     modelo = 2: CSLB para dois componentes
С
     modelo = 3: CSLT para três componentes
     modelo = 4: CSLB para três componentes
С
     modelo = 4
     if ((modelo .eq. 1) .or. (modelo .eq. 2)) then
      nc = 2
     else
      nc = 3
     end if
     allocate(deltap(nc), epsiloni(nc), epsilonp(nc), mu(nc),
     &rhomax(nc), sigma(nc), vo(nc), x(nc), green(nc))
С
     Propriedades do componente 1
```

```
deltap(1) = 1.7212d-10 !parâmetro de alcance do potencial
molécula-parede (m)
                       epsiloni(1) = 3.3627d-21 !parâmetro de energia do potencial
molécula-molécula (J)
                       epsilonp(1) = 4.2523d-20 !parâmetro de energia do potencial
molécula-parede (J)
                       vo(1) = 0.00002287d0 !volume molar de compactação
                       sigma(1) = (1.15798d0*vo(1)/rnav)**(1.d0/3.d0) !diâmetro
molecular (m)
                      rhomax(1) = (1.15798d0 - 0.479263d0 \times Exp(0.620861d0 \times (0.5d0 - 0.479263d0 - 0.479263d0 \times (0.5d0 - 0.479263d0 - 0.479263d0 - 0.479263d0 \times (0.5d0 - 0.479263d0 - 0.479263d0 \times (0.5d0 - 0.479263d0 - 0.479263d0 \times (0.5d0 - 0.479263d0 - 0.479264)
                     \exp(3100 + 0.595113d0 + Exp(4.01377d0 + (0.5d0 - 0.5d0))) + 0.595113d0 + Exp(4.01377d0 + (0.5d0))
rp/sigma(1)))/
                     & (rnav*sigma(1)**3.d0) !densidade molar de compactação
                      x(1) = 0.4295d0 !fração molar
                      Propriedades do componente 2
С
                      deltap(2) = 2.1978d-10 !parâmetro de alcance do potencial
molécula-parede (m)
                       epsiloni(2) = 2.0992d-21 !parâmetro de energia do potencial
molécula-molécula (J)
                       epsilonp(2) = 2.1753d-20 !parâmetro de energia do potencial
molécula-parede (J)
                       vo(2) = 0.000015498d0 !volume molar de compactação (m^3/mol)
                       sigma(2) = (1.15798d0*vo(2)/rnav)**(1.d0/3.d0) !diâmetro
molecular (m)
                      rhomax(2) = (1.15798d0 - 0.479263d0 \times Exp(0.620861d0 \times (0.5d0 - 0.479263d0 \times (0.5d0 - 0.4792d0 - 0.4792d0 \times (0.5d0 - 0.4792d0 - 0.4792
                     &rp/sigma(2))) + 0.595113d0*Exp(4.01377d0*(0.5d0 -
rp/sigma(2)))/
                     & (rnav*sigma(2)**3.d0) !densidade molar de compactação
 (mol/m^3)
                      x(2) = 1.d0-x(1) !fração molar
                       if ((modelo .eq. 3) .or. (modelo .eq. 4)) then
                      Propriedades do componente 3
С
                      deltap(3) = 2.2798d-10 !parâmetro de alcance do potencial
molécula-parede (m)
                       epsiloni(3) = 3.3495d-21 !parâmetro de energia do potencial
molécula-molécula (J)
                      epsilonp(3) = 1.6308d-20 !parâmetro de energia do potencial
molécula-parede (J)
                      vo(3) = 0.00001477d0 !volume molar de compactação (m^3/mol)
                       sigma(3) = (1.15798d0*vo(3)/rnav)**(1.d0/3.d0) !diâmetro
molecular (m)
                       rhomax(3) = (1.15798d0 - 0.479263d0 \times Exp(0.620861d0 \times (0.5d0 - 0.479263d0 \times (0.5d0 - 0.479263d0 \times Exp(0.620861d0 \times (0.5d0 - 0.479263d0 - 0.47926))))))))))))
                     &rp/sigma(3))) + 0.595113d0*Exp(4.01377d0*(0.5d0 -
rp/sigma(3)))/
                     & (rnav*sigma(3)**3.d0) !densidade molar de compactação
 (mol/m^3)
                      x(1) = 0.4d0 !fração molar do componente 1
                      x(2) = 0.5d0 !fração molar do componente 2
                      x(3) = 0.1d0 !fração molar do componente 3
                      end if
С
                      Cálculo dos potenciais químicos
                      green = .true.
                      if (modelo .eq. 1) then
                          call mu_CSLT_2(green, deltap(1), deltap(2),
                                                                                                        epsiloni(1), epsiloni(2), epsilonp(1),
                     &
                     &
                                                                                                        epsilonp(2), Pi, r,
```

```
rho, rhomax(1), rhomax(2),
     &
     &
                          rnav, rnm, rp,
                          sigma(1), sigma(2), t,
     &
     &
                          x(1), x(2), mu(1),
     &
                          mu(2))
     else if (modelo .eq. 2) then
      call mu_CSLB_2(green, a1, a2,
     &
                          C1, C10, C11,
     &
                          C12, C13, C2,
                          C3, C4, C5,
     &
                          deltap(1), deltap(2), epsiloni(1),
     &
                          epsiloni(2), epsilonp(1), epsilonp(2),
     &
     &
                          Pi, r, rho,
     &
                          rhomax(1), rhomax(2), rm1,
     &
                          rm2, rnav, rnm,
     &
                          rp, sigma(1), sigma(2),
     &
                          t, x(1), x(2),
     &
                          mu(1), mu(2))
     else if (modelo .eq. 3) then
      call mu_CSLT_3(green, deltap(1), deltap(2),
                          deltap(3), epsiloni(1), epsiloni(2),
     &
     &
                          epsiloni(3), epsilonp(1), epsilonp(2),
                          epsilonp(3), Pi, r,
     &
     &
                          rho, rhomax(1), rhomax(2),
     &
                          rhomax(3), rnav, rnm,
                          rp, sigma(1), sigma(2),
     &
     &
                          sigma(3), t, x(1),
     &
                          x(2), x(3), mu(1),
                          mu(2), mu(3))
     &
     else
      call mu_CSLB_3(green, a1, a2,
                          C1, C10, C11,
     &
     &
                          C12, C13, C2,
                          C3, C4, C5,
     &
                          deltap(1), deltap(2), deltap(3),
     &
     &
                          epsiloni(1), epsiloni(2), epsiloni(3),
     &
                          epsilonp(1), epsilonp(2), epsilonp(3),
     &
                          Pi, r, rho,
                          rhomax(1), rhomax(2), rhomax(3),
     &
                          rm1, rm2, rnav,
     &
     &
                          rnm, rp, sigma(1),
     &
                          sigma(2), sigma(3), t,
     &
                          x(1), x(2), x(3),
                          mu(1), mu(2), mu(3))
     &
     end if
      print*, 'mul', mu(1) !potencial químico do componente 1
(J/mol)
      print*, 'mu2', mu(2) !potencial químico do componente 2
(J/mol)
      if ((modelo .eq. 3) .or. (modelo .eq. 4)) print*, 'mu3', mu(3)
!potencial químico do componente 3 (J/mol)
     O exemplo dado gera como resultados:
     Para modelo = 1: mu(1) = 133728.89813659826 J/mol
                       mu(2) = 145258.47295348888 J/mol
```

С С

С

С

С

Para modelo = 2: mu(1) = 133663.44888755909 J/mol С С mu(2) = 146454.08227740059 J/mol С С Para modelo = 3: mu(1) = 133413.68550493551 J/mol С mu(2) = 144856.83552214355 J/mol С mu(3) = 143489.25115886857 J/mol С С Para modelo = 4: mu(1) = 133466.78320343743 J/mol С mu(2) = 146112.87943641591 J/mol С mu(3) = 145036.74367389621 J/mol С end program С С This subroutine (or set of subroutines) С was created using Thermath. С С Version date: May 7, 2007 С С Thermath is a Mathematica package for the С automatic implementation of thermodynamic С models. С С Thermath was written by: С С Marcelo Castier С Escola de Ouimica С Universidade Federal do Rio de Janeiro С Caixa Postal 68542 С Rio de Janeiro - RJ - 21949-900 - Brazil С С e-mail: castier@eq.ufrj.br С С DISCLAIMER С ========== С С Neither the author(s), nor the С Brazil government nor any agency С thereof, nor the Federal University С of Rio de Janeiro, including any of С their employees or officers, makes any С warranty, express or implied, or С assumes any legal liability or С responsibility for the accuracy, С completeness or usefulness of any С information, software or process С disclosed, or represents that its use С will not infringe privately owned С rights. С С С Important warning only if you used С indirectly indexed variables: you should С edit the subroutine manually to include С these variables in the list of arguments. С It should also include their dimension С statements.

```
С
С
С
      subroutine mu_CSLT_2
С
      subroutine mu_CSLT_2(
     &
                         green, deltap1, deltap2,
                         epsilon1, epsilon2, epsilonp1,
     &
     &
                         epsilonp2, Pi, r,
     &
                         rho, rhomax1, rhomax2,
                         rnav, rnm, rp,
     &
     &
                         sigmal, sigma2, t,
     &
                         x1, x2, o$314,
     &
                         o$315
     &
                    )
С
С
      Type declarations and dimension statements
С
      implicit Double precision (a-h,o-z)
С
      logical
                 green
      dimension green (1:2)
С
С
      Internal function definition
С
      Poneg$(a$dummy,b$dummy) =a$dummy**b$dummy
С
С
      Start executable commands
С
С
      if (
           green(1)
                      .or.
     &
           green(2)
     &
     δ
         ) then
С
      w$2=x2**2
      w$3=rho*x2
      w$4=x1**2
      w$5=rho*x1
      w$7=9*rp
      w$8=-2*rp
      w$9=1/rp
      w$10=1/rnav
      w$11=1/rhomax2
      w$13=1/rhomax1
      w$16=rho**2
      w$17=1/rho
      w$21=2*deltap2
      w$22=2*deltap1
      w$24=dble(0.7071067811865476)
      w$33=sigma2*w$3 + sigma1*w$5
      w$34=epsilonp2*w$3 + epsilonp1*w$5
      w$35=deltap2*w$3 + deltap1*w$5
      w$36=w$3 + w$5
      w$39=w$11*w$13
      w$41=w$11**dble(0.33333333333333333)
```

```
w$43=w$13**dble(0.3333333333333333)
w$45=w$16*x1
w$48=w$45*x2
w$49=w$11*w$3
w$50=w$13*w$5
w$51=r*t
w$52=w$10*w$51
w$53=w$21*w$3 + w$33 + w$22*w$5
w$55=2*Log(8.d0)
w$58=(rnav*dble(0.5))/(r*t)
w$61=w$3*w$52 + w$5*w$52
w$62=1/w$53
w$65=w$49 + w$50
w$67=w$17*w$36
w$68=1/w$36
w$69=w$36**(-2)
w$71=w$48**dble(0.5)
w$72=Poneg$(w$48,dble(-0.5))
))
&
w$74=Poneg$(w$39,dble(-0.5))
w$76=w$41 + w$43
w$80=w$36*w$8
w$81=rnav*w$67
w$88=Log(w$81)
w$90=-4*w$33 + w$36*w$7
w$91=1/w$61
w$93=1/w$65
w$94=w$65**(-2)
w$96=w$3*w$40 + w$42*w$5
w$97=w$34*w$68
w$98=w$76**3
w$105=w$33 + w$80
w$106=2*rp*w$62
w$107=dble(4.442882938158366)
w$109=w$107*w$65
w$112=-(w$34*w$69)
w$114=w$3*w$68
w$115=w$5*w$68
w$118=rho*w$68
w$123=w$53 + w$80
w$124=w$105 + w$35
w$125=w$80/w$53**2
w$126=rho**4*w$39*w$69*x1*x2
w$128=1 - rho*w$65*w$68
w$129=w$109 - 6*w$67
w$130 = -w$109 + 6*w$67
w$132=w$123**2
w$133=w$105**(-2)
w$134=w$105**(-3)
w$140=w$114**dble(0.3333333333333333)
w$142=w$115**dble(0.3333333333333333)
w$146=(-w$41 + w$43)**2
w$147=-1 + Exp((epsilon1*epsilon2)**dble(0
&
      .5) *w$58)
```

```
w$152=w$11*(-1 + Exp(epsilon2*w$58))
w$154=w$13*(-1 + Exp(epsilon1*w$58))
w$156=w$49*w$93
w$157=w$50*w$93
w$158=w$34/w$61**2
w$159=w$158*w$52
w$164=-(w$158*w$52)
w$165=Log(w$128)
w$166=w$128**(w$106*w$36)
w$168=w$129**(-2)
w$170=1/w$130
w$173=w$152*w$36 + w$67
w$174=w$154*w$36 + w$67
w$175=w$156**dble(0.6666666666666666)
w$179=Exp(w$34*w$91)
w$180=Exp(-(w$34*w$91))
w$182=rnav*w$36
w$185=-4*w$124*w$133*w$35
w$187=-4*w$124*w$133*w$97
w$189=-4*w$133*w$35*w$97
w$191=4*w$124*w$133*w$34*w$35*w$69
w$192=w$126**dble(0.5)*w$146
w$193=w$146*w$71
w$194=w$17*w$192*w$71
w$195=w$194*w$74*w$76
w$196=w$193*w$76*w$93
w$197=w$192*w$74*w$76*w$93
w$198=w$195*w$93
w$199=8*w$124*w$134*w$35*w$97
w$202=w$194*w$73
w$203=w$202*w$96
w$204=w$94*w$96
w$208=w$197*w$72*dble(0.5)
w$209=w$197*w$72
w$212=w$192*w$204*w$73*dble(-0.5)
w$213=-(w$202*w$94)
w$214=6*w$198*w$68
w$218=(2*w$203)/w$65**3
w$219=w$69*Poneg$(w$126,dble(-0.5))
w$220=w$196*w$219*w$39**dble(0.5)*dble(0.5
&
      )
w$221=w$196*w$219*w$39**dble(0.5)
w$224=w$193*w$204*w$39**dble(0.83333333333
      33334) *dble(-0.5)
&
w$225=Log(w$118*w$130*dble(0.1666666666666
      6666))
&
w$226=w$179*(-w$52 + w$97)
w$227=8*w$81 + w$147*w$182*w$98
w$228=1/w$173
w$229=1/w$174
w$232=8*rnav
w$233=w$140*Poneg$(w$156,dble(-0.333333333
       3333333))
æ
w$235=w$142*Poneg$(w$157,dble(-0.333333333
&
      3333333))
```

```
w$237=w$175*Poneg$(w$114,dble(-0.666666666
&
      6666666))
w$239=w$177*Poneg$(w$115,dble(-0.666666666
       6666666))
&
w$241=w$69*dble(-0.3333333333333333)
w$244=(rho*w$62*w$8)/w$128
w$248=w$226 + w$52
w$249=w$140*w$175 + w$142*w$177
w$262=w$249**3
w$263=w$249**2
w$265=w$132*w$133*w$166*w$180
w$268=w$248*w$265
w$269=-2*w$132*w$166*w$180*w$248
w$270=2*w$123*w$133*w$166*w$180*w$248
w$272=Log(64/w$227**2)
w$274=-1 + w$262
w$279=6*w$263
w$286=-1 + w$198 - w$262 - w$203*w$94
w$290=-(w$198*w$68) + w$203*w$68*w$94
w$292=Pi*w$118*w$24*w$65
w$295=Pi*w$118*w$24*w$286
w$296=-(w$152*w$16*w$2*w$228) - w$154*w$16
&
      *w$229*w$4 + 2*w$36*w$88 - (2*rnav*w$1
      47*w$48*w$98)/w$227
&
w$297=6 - 6*w$198 + 2*w$262 + w$286*w$292
w$298=rnm*w$51*w$9*(w$272*w$48 + w$36**2*w
       $88 + w$16*w$2*Log(w$10*w$228) + w$16*
&
      w$4*Log(w$10*w$229))
&
w$301=w$69*dble(0.111111111111111))
w$302=w$298*w$301
w$303=rnm*w$301*w$51*w$9*w$90
w$304=-3*w$109*w$168*w$67
w$305=w$297*w$67
w$306=-3*w$168*w$305
w$308=(12*Pi**2*w$305*w$65)/w$129**3
w$312=-(w$36*w$51)
w$313=-(rnav*(w$268 + w$185*w$97)) + (w$29
      8*w$90*dble(-0.22222222222222))/w$36
æ
      **3 - w$51*(-(w$225*w$274) + w$297*w$3
&
      04 + Log(w$67))
ኤ
end if
if (
     green(1)
æ
   ) then
æ
w$38=sigma1 + w$8
w$46=w$16*x2
w$104=epsilonp1*w$68
w$149=epsilonp1*w$91
w$255=w$237*w$241*w$3 + w$233*w$245*w$3*w$
       94 + w$239*(w$68 - w$5*w$69)*dble(0.33
&
       33333333333333) + w$235*(w$13*w$93 - (
&
```

С

C C

С

```
w$5*w$94)/rhomax1**2)*dble(0.666666666
&
       6666666)
&
w$282=-3*w$255*w$263
o$314=w$313 - w$182*(w$104*w$185 + deltap1
       *w$187 + w$191 + ((w$104 + w$112) *w$17
&
       9 + (w \$ 149 + w \$ 164) * w \$ 226) * w \$ 265 + (-w
&
&
       $149 + w$159) *w$268 + (w$165*(w$106 +
       w$125*(sigma1 + w$22)) + w$13*w$244)*w
&
&
       $268 + w$199*w$38 + w$134*w$269*w$38 +
        w$189*(deltap1 + w$38) + w$270*(w$22)
&
       + w$38)) + w$302*(-4*sigma1 + w$7) + w
δ
       $312*(w$107*w$13*w$170*w$274 + w$225*w
&
       $282 + w$107*w$13*w$306 + w$13*w$308 +
&
        w$304*(w$214 + w$255*w$279 + w$13*w$2
δ
       95 - 3*w$221*w$46 + 6*w$13*w$195*w$94
&
       + w$292*(w$13*w$218 + w$282 + w$290 +
&
       w$213*w$42 + w$220*w$46 + w$219*w$224*
&
&
       w$46 - w$13*w$195*w$94 + w$208*x2 + w$
       212*w$72*x2) + w$209*x2*dble(-3.))) +
δ
       w$303*(w$296 + w$272*w$3 + w$5*w$55 -
&
       2*w$5*Log(w$174*w$232)) + w$51*Log(rna
&
&
       v*w$5)
 end if
if (
      green(2)
&
    ) then
&
w$37=sigma2 + w$8
w$103=epsilonp2*w$68
w$148=epsilonp2*w$91
w$216=w$11*w$195
w$254=w$239*w$241*w$5 + w$235*w$245*w$5*w$
&
       94 + w$237*(w$68 - w$3*w$69)*dble(0.33
&
       33333333333333) + w$233*(w$11*w$93 - (
       w$3*w$94)/rhomax2**2)*dble(0.666666666
&
       6666666)
&
w$281=-3*w$254*w$263
w$288=w$107*w$11
o$315=w$313 - w$182*(w$103*w$185 + deltap2
       *w$187 + w$191 + ((w$103 + w$112) *w$17
&
       9 + (w$148 + w$164) *w$226) *w$265 + (-w
&
       $148 + w$159) *w$268 + (w$165*(w$106 +
&
       w$125*(sigma2 + w$21)) + w$11*w$244)*w
&
       $268 + w$199*w$37 + w$134*w$269*w$37 +
&
        w$189*(deltap2 + w$37) + w$270*(w$21)
δ
       + w$37)) + w$302*(-4*sigma2 + w$7) + w
&
&
       $312*(w$225*w$281 + w$170*w$274*w$288
       + w$288*w$306 + w$11*w$308 + w$304*(w$
&
&
       214 + w$254*w$279 + w$11*w$295 - 3*w$2
       21*w$45 + 6*w$216*w$94 + w$292*(w$11*w
&
&
       $218 + w$281 + w$290 + w$213*w$40 + w$
&
       220*w$45 + w$219*w$224*w$45 - w$216*w$
       94 + w$208*x1 + w$212*w$72*x1) + w$209
δ
```

С

C C

С

```
105
```

```
&
            *x1*dble(-3.))) + w$303*(w$296 + w$272
     &
             *w$5 + w$3*w$55 - 2*w$3*Log(w$173*w$23
     &
            2)) + w$51*Log(rnav*w$3)
С
      end if
С
С
      return
      end
С
С
      The subroutine was successfully created
С
      subroutine mu_CSLB_2(
                           green, a1, a2,
     &
                           C1, C10, C11,
     &
                           C12, C13, C2,
     &
                           C3, C4, C5,
     &
     &
                           deltap1, deltap2, epsilon1,
                           epsilon2, epsilonp1, epsilonp2,
     &
     &
                          Pi, r, rho,
                           rhomax1, rhomax2, rm1,
     &
     &
                           rm2, rnav, rnm,
                           rp, sigma1, sigma2,
     &
     &
                           t, x1, x2,
     &
                           o$435, o$436
                     )
     &
С
С
      Type declarations and dimension statements
С
      implicit Double precision (a-h,o-z)
С
      logical
                  green
      dimension green (1:2)
С
С
      Internal function definition
С
      Poneg$(a$dummy,b$dummy) =a$dummy**b$dummy
С
С
      Start executable commands
С
С
      if (
           green(1)
                       .or.
     &
     &
           green(2)
         ) then
     &
С
      w$2=x2**2
      w$3=rho*x2
      w$4=x1**2
      w$5=rho*x1
      w$6=1/t
      w$7=-2*rp
      w$8=1/rp
      w$9=rnav**2
      w$10=1/rnav
      w$12=1/rhomax2
```

```
w$14=1/rhomax1
w$19=rho**2
w$24=2*deltap2
w$25=2*deltap1
w$26=1/C5
w$28=-1 + C5
w$32=2**C4
w$33=2**C12
w$35=dble(0.7071067811865476)
w$44=sigma2*w$3 + sigma1*w$5
w$45=epsilonp2*w$3 + epsilonp1*w$5
w$46=deltap2*w$3 + deltap1*w$5
w$47=w$3 + w$5
w$57=w$12*w$3
w$58=w$14*w$5
w$63=2*Log(8.d0)
w$64=(rnav*w$6*dble(0.5))/r
w$69=w$57 + w$58
w$70=1/w$45
w$75=w$47/rho
w$76=1/w$47
w$77=w$47**(-2)
w$78=w$47**(-3)
w$79=(w$10*w$12)**dble(0.33333333333333333)
w$80=(w$10*w$14)**dble(0.33333333333333333)
w$86=rnav*w$75
w$87=6*w$75
w$88=-6*w$75
w$89=r*t
w$90=-4*w$46
w$93=Log(w$86)
w$94=Log(w$75)
w$95=rp/w$44
w$96=1/w$69
w$97=w$69**(-2)
w$99=rp/w$46
w$100=w$79*w$80
w$102=w$79 + w$80
w$107=w$44 + w$47*w$7
w$108=-w$57 - w$58 + w$75
w$110=dble(4.442882938158366)
w$112=w$110*w$69
w$113=r*w$10
w$115=w$113*w$70
w$116=w$47*w$99
w$117=w$3*w$76
w$118=w$5*w$76
w$119=w$3*w$77
w$120=w$5*w$77
w$122=w$115*w$47
w$123=w$10*w$70*w$89
w$124=w$19*x1
w$126=x1*x2
w$127=w$124*x2
w$129=w$127*w$77
w$134=w$107 + w$24*w$3 + w$25*w$5
```

```
w$135=w$107 + w$46
w$137=-(rp*w$47)
w$138=w$137/w$44**2
w$141=w$123*w$47
w$142=2*w$76
w$143=a2*w$46*w$8
w$145=a2*w$76*w$8
w$148=-2*w$143*w$76
w$149=2*w$143*w$77
w$150=-2*w$143*w$77
w$151=w$137/w$46**2
w$155=-2*w$145
w$159=-2*w$127
w$160=w$159*w$78
w$161=w$12*w$14
w$162=rho**4*w$126*w$161*w$77
w$163=-(w$47/w$45**2)
w$166=w$10*w$89
w$168=w$47*w$95 + dble(-0.5)
w$171=w$112 + w$88
w$172=-w$112 + w$87
w$179=w$134**2
w$182=1/w$108
w$183=w$108**(-2)
w$188=w$58*w$79 + w$57*w$80
w$191=w$141**C5
w$193=w$122**C5
w$196=w$116**(-1 + C4)
w$199=w$117**dble(0.33333333333333333)
w$201=w$118**dble(0.3333333333333333)
w$203=w$162**dble(0.5)
w$204=Poneg$(w$162,dble(-0.5))
w$207=Poneg$(w$129,dble(-0.5))
w$208=w$100**dble(1.5)
w$209=Poneg$(w$100,dble(-1.5))
w$212=Exp(w$142*w$143)
w$213=Exp(w$148)
w$216=w$12*(-1 + Exp(epsilon2*w$64))
w$218=w$14*(-1 + Exp(epsilon1*w$64))
w$220=-4*w$135
w$221=w$57*w$96
w$222=w$58*w$96
w$228=w$171**(-2)
w$231=1/w$172
w$234=w$216*w$47 + w$75
w$235=w$218*w$47 + w$75
w$236=w$182*w$69
w$242=C11*w$116**C12
w$243=(-w$79 + w$80)**2
w$247=a1*w$212
w$250=rnav*(w$12**dble(0.33333333333333333)
       + w$14**dble(0.3333333333333333))**3*
&
       (-1 + Exp((epsilon1*epsilon2)**dble(0.
&
&
      5) *w$64))
```
```
w$252=C11*C12*w$116**(-1 + C12)
w$255=a1*w$179
w$257=-(w$213*w$255)
w$258=Log(w$172*dble(0.1666666666666666))
w$259=rm1*w$168**rm2
w$260=C3*w$116**C4 + w$32
w$261=w$242 + w$33
w$262=w$250*w$47 + 8*w$86
w$263=1/w$234
w$264=1/w$235
w$270=1 - w$213
w$272=8*rnav
w$273=w$199*Poneg$(w$221,dble(-0.333333333
λ
       3333333))
w$275=w$201*Poneg$(w$222,dble(-0.333333333
&
       3333333))
w$277=w$237*Poneq$(w$117,dble(-0.666666666
       6666666))
æ
w$279=w$239*Poneg$(w$118,dble(-0.666666666
       6666666))
&
w$283=w$129**dble(0.5)*w$243
w$284=w$102*w$203*w$209*w$283
w$285=w$284*w$75
w$286=w$102*w$209*w$283*w$96
w$288=w$102*w$203*w$209*w$243*w$75*w$96
w$290=w$97*dble(-0.66666666666666666)
w$299=w$284*w$87
w$302=w$204*w$76
w$304=w$188*w$208*w$283*w$9
w$308=-(w$302*w$304*w$97)
w$309=rho**3*w$126
w$311=w$161*dble(0.5)
w$312=w$286*w$311
w$313=w$161*w$286
w$316=w$188*w$208*w$243*w$302*w$309*w$9*w$
æ
       97*dble(-0.5)
w$317=(w$142*w$204*w$304*w$309)/w$69**3
w$318=w$208*w$283*w$302*w$309*w$9
w$319=rho**6*w$304*w$311*w$78*w$97*Poneq$(
       w$162, dble(-1.5))
δ
w$320=w$199*w$237 + w$201*w$239
w$322=w$260**(-2)
w$328=a1*(-1 + w$212) - w$212
w$334=C10*C13*w$236**(-1 + C13)*w$33
w$335=2*w$134
w$336=a1*w$270*w$335
w$346=w$320**3
w$347=w$320**2
w$350=C2*w$32
w$354=-(C3*C4*w$196*w$322*w$350)
w$356=-(C3*C4*w$191*w$196*w$322*w$350)
w$357=Log(64/w$262**2)
w$359=C1 + w$350/w$260
w$368=6*w$347
w$373=3*w$94
w$374=w$242 + (1 + C10*w$236**C13)*w$33
```

```
w$375=1 - w$346
w$376=w$191*w$359
w$377=w$193*w$359
w$380=-1 + w$308*w$309 - w$346 + w$285*w$9
æ
       6
w$381=C5*w$359
w$382=w$141**w$28*w$381
w$383=w$122**w$28*w$381
call INCOG(-w$26,w$376,GIN,GIM,GIP)
w$385=GIM
w$387=1/w$374
w$390=w$377**w$26
w$392=w$127*w$357 + w$47**2*w$93 + w$19*w$
       2*Log(w$10*w$263) + w$19*w$4*Log(w$10*
&
&
       w$264)
w$393=Pi*rho*w$35*w$69*w$76
w$396=Pi*rho*w$35*w$380*w$76
w$399=(w$159*w$250)/w$262 - w$19*w$2*w$216
       *w$263 - w$19*w$218*w$264*w$4 + 2*w$47
æ
       *w$93
&
w$401=6 + 2*w$346 + w$380*w$393 + w$284*w$
&
       88*w$96
w$402=rnm*w$89*Exp(-w$259)*(-8 + 9*Exp(w$2
       59))
&
w$403=rnm*w$392*w$89
w$404=w$392*w$402*dble(-0.111111111111111111
λ
       )
w$406=w$179*w$213*w$261*w$328*w$385*w$387
w$409=w$179*w$213*w$26*w$261*w$385*w$387*w
       $390
λ
w$410=w$179*w$213*w$26*w$328*w$385*w$387*w
       $390
&
w$411=w$213*w$26*w$261*w$328*w$385*w$387*w
&
       $390
w$412=w$26*w$390*w$406
w$413=w$402*w$76*dble(0.111111111111111))
w$414=rm1*rm2*w$168**(-1 + rm2)*w$76
w$417=(w$377**(-1 + w$26)*w$406)/C5**2
w$418=-((w$179*w$213*w$26*w$261*w$328*w$38
       5*w$390)/w$374**2)
&
w$419=w$412 - w$6*(w$255*w$270 + w$135*w$9
       0)
&
w$420=-3*w$112*w$228*w$75
w$421=w$401*w$75
w$422=-3*w$228*w$421
w$424=(12*Pi**2*w$421)/w$171**3
w$425=-(w$179*w$26*w$261*w$328*w$376**(-1
&
       - w$26) *w$387*w$390*Exp(w$148 - w$191*
      w$359))
&
w$427=(rnav*t)/w$107**2
w$429=w$419*w$427
w$430=(-2*rnav*t*w$419*w$45)/w$107**3
```

```
w$432 = -(w$47 * w$89)
      w$433=w$427*w$45
      w$434=w$404*w$77 - w$89*(w$258*w$375 +
            w$401*w$420 + w$346*w$94)
     &
С
      end if
С
      if (
           green(1)
     &
         ) then
     &
С
      w$56=sigma1 + w$7
      w$60=w$25 + w$56
      w$170=sigma1*w$138 + w$95
      w$174=w$149 + deltap1*w$155
      w$176=w$150 + w$145*w$25
      w$178=deltap1*w$151 + w$99
      w$254=w$178*w$252
      w$291=w$14*w$97
      w$295=(w$119 + w$160) *w$207
      w$298=w$288*w$295
      w$303=w$19*w$302*x2
      w$333=w$14*w$273*w$290*w$57 + w$119*w$277*
            dble(-0.3333333333333333) + w$279*(-w$
     &
            120 + w$76) *dble(0.3333333333333333) +
     &
     æ
             w$275*(w$14*w$96 - (w$5*w$97)/rhomax1
            **2) *dble(0.66666666666666666)
     ኤ
      w$371=-3*w$333*w$347
      o$435=w$170*w$403*w$414 + w$170*w$404*w$41
            4 + epsilonp1*w$429 + w$434 + w$430*w$
     &
            56 + w$433*((-(w$176*w$212) + w$176*w$
     &
     &
            247) *w$409 + w$254*w$410 + w$174*w$412
             + (w$178*w$193*w$354 + (w$115 + epsil
     &
            onp1*w$113*w$163) *w$383) *w$417 + (w$17
     &
     &
            8*w$356 + (w$123 + epsilonp1*w$163*w$1
     &
            66)*w$382)*w$425 + w$335*w$411*w$60 +
     &
            w$418*(w$254 + w$334*(w$14*w$182 + w$1
            4*w$183*w$69)) - w$6*(deltap1*w$220 +
     &
            w$174*w$257 + w$336*w$60 + (deltap1 +
     &
            w$56) *w$90)) + w$432*(w$258*w$371 + w$
     &
            333*w$347*w$373 - w$110*w$14*w$231*w$3
     &
            75 + w$110*w$14*w$422 + w$14*w$424*w$6
     &
            9 + w$420*(-3*w$298 + w$291*w$299 - 3*)
     &
     &
            w$303*w$313 + w$333*w$368 + w$14*w$396
     &
             + w$393*(w$303*w$312 + w$295*w$316 +
            w$14*w$317 + w$371 - w$291*w$318*w$79
     &
            - w$14*w$285*w$97 - w$303*w$304*w$97 +
     &
             w$2*w$319*x1 + w$298*dble(0.5)))) + w
     &
            $413*(w$3*w$357 + w$399 + w$5*w$63 - 2
     &
     &
            *w$5*Log(w$235*w$272)) + w$89*Log(rnav
     &
            *w$5)
С
```

end if

С С

```
if (
     &
           green(2)
         ) then
     &
С
      w$55=sigma2 + w$7
      w$59=w$24 + w$55
      w$164=epsilonp2*w$163
      w$173=w$149 + deltap2*w$155
      w$175=w$150 + w$145*w$24
      w$177=deltap2*w$151 + w$99
      w$187=w$120 + w$160
      w$248=w$12*w$69
      w$253=w$177*w$252
      w$300=-(w$12*w$97)
      w$315=w$124*w$302
      w$332=w$12*w$275*w$290*w$58 + w$120*w$279*
            dble(-0.3333333333333333) + w$277*(-w$
     &
     &
            119 + w$76) *dble(0.3333333333333333) +
             w$273*(w$12*w$96 - (w$3*w$97)/rhomax2
     æ
            &
      w$369=w$332*w$347
      w$370=-3*w$369
      w$397=w$110*w$12
      w$415=w$414*(sigma2*w$138 + w$95)
      o$436=w$403*w$415 + w$404*w$415 + epsilonp
            2*w$429 + w$434 + w$430*w$55 + w$433*(
     &
     &
            (-(w\$175*w\$212) + w\$175*w\$247)*w\$409 +
             w$253*w$410 + w$173*w$179*w$411 + (w$
     &
            177*w$193*w$354 + (w$115 + w$113*w$164
     &
            )*w$383)*w$417 + (w$253 + (w$12*w$182
     &
            + w$183*w$248) *w$334) *w$418 + (w$177*w
     &
            $356 + (w$123 + w$164*w$166) *w$382) *w$
     &
     &
            425 + w$335*w$411*w$59 - w$6*(deltap2*
            w$220 + w$173*w$257 + w$336*w$59 + (de
     &
            ltap2 + w$55) *w$90)) + w$432*(w$258*w$
     &
     &
            370 + w$369*w$373 - w$231*w$375*w$397
     &
            + w$397*w$422 + w$248*w$424 + w$420*(-
     &
            3*w$187*w$207*w$288 - 3*w$313*w$315 +
            w$332*w$368 + w$12*w$396 + w$12*w$299*
     &
            w$97 + w$393*(w$285*w$300 + w$124*w$30
     &
            8 + w$312*w$315 + w$187*w$207*w$316 +
     &
            w$12*w$317 + w$370 + w$300*w$318*w$80
     &
            + w$319*w$4*x2 + w$187*w$207*w$288*dbl
     &
            e(0.5)))) + w$413*(w$399 + w$357*w$5 +
     &
             w$3*w$63 - 2*w$3*Log(w$234*w$272)) +
     &
     &
            w$89*Log(rnav*w$3)
С
      end if
С
С
      return
      end
С
С
      The subroutine was successfully created
С
      subroutine mu_CSLT_3(
```

112

```
green, deltap1, deltap2,
     &
     &
                          deltap3, epsilon1, epsilon2,
     &
                          epsilon3, epsilonp1, epsilonp2,
                          epsilonp3, Pi, r,
     &
                          rho, rhomax1, rhomax2,
     &
                          rhomax3, rnav, rnm,
     &
                          rp, sigma1, sigma2,
     &
     &
                          sigma3, t, x1,
     &
                          x2, x3, o$484,
                          o$485, o$486
     &
     &
                     )
С
С
      Type declarations and dimension statements
С
      implicit Double precision (a-h,o-z)
С
      logical
                  green
      dimension
                  green (1:3)
С
С
      Internal function definition
С
      Poneg$(a$dummy,b$dummy) =a$dummy**b$dummy
С
С
      Start executable commands
С
С
      if (
           green(1)
                       .or.
     &
     &
           green(2)
                       .or.
           green(3)
     &
         ) then
     &
С
      w$2=x3**2
      w$3=rho*x3
      w$4=x2**2
      w$5=rho*x2
      w$6=x1**2
      w$7=rho*x1
      w$8=1/t
      w$9=9*rp
      w$10=-2*rp
      w$11=1/rp
      w$12=1/rnav
      w$13=1/rhomax3
      w$15=1/rhomax2
      w$17=1/rhomax1
      w$21=rho**2
      w$22=1/rho
      w$23=1/r
      w$28=dble(1.4142135623730951)
      w$29=dble(0.7071067811865476)
      w$30=2*deltap3
      w$31=2*deltap2
      w$32=2*deltap1
      w$48=w$13*w$15
      w$49=w$13*w$17
```

```
w$51=w$13**dble(0.3333333333333333)
w$52=w$15*w$17
w$53=w$15**dble(0.66666666666666666)
w$54=w$15**dble(0.3333333333333333)
w$55=w$17**dble(0.66666666666666666)
w$56=w$17**dble(0.3333333333333333)
w$60=sigma3*w$3 + sigma2*w$5 + sigma1*w$7
w$61=epsilonp3*w$3 + epsilonp2*w$5 + epsil
      onp1*w$7
&
w$62=deltap3*w$3 + deltap2*w$5 + deltap1*w
      $7
&
w$63=w$3 + w$5 + w$7
w$64=w$21*x2
w$67=w$64*x3
w$68=w$21*x1*x3
w$69=w$13*w$3
w$70=w$64*x1
w$71=w$15*w$5
w$72=w$17*w$7
w$73=r*t
w$74=w$12*w$73
w$79=2*Log(8.d0)
w$80=rnav*w$23*w$8*dble(0.5)
w$81=rnav*w$23*w$8
w$85=w$3*w$30 + w$31*w$5 + w$60 + w$32*w$7
w$86=1/w$85
w$90=w$22*w$63
w$91=1/w$63
w$92=w$63**(-2)
w$94=w$67**dble(0.5)
w$96=w$68**dble(0.5)
w$98=w$70**dble(0.5)
w$105=w$51 + w$54
w$106=w$51 + w$56
w$110=w$54 + w$56
w$114=w$69 + w$71 + w$72
w$116=w$10*w$63
w$117=rnav*w$90
w$123=8*w$117
w$127=Log(w$117)
w$130=1/w$114
w$131=w$114**(-2)
w$133=w$61*w$91
w$149=2*rp*w$86
w$150=Pi*w$114
w$151=Pi*w$28
w$152=w$150*w$28
w$155=-(w$61*w$92)
w$156=w$61*w$92
w$157=w$3*w$91
w$158=w$5*w$91
w$159=w$7*w$91
w$160=w$116 + w$60
w$163=rho*w$91
w$169=w$133*w$81
```

```
w$170=w$156*w$81
w$171=w$116/w$85**2
w$176=w$155*w$81
w$177=rho**4*w$92
w$178=w$177*w$48*x2*x3
w$179=w$177*x1
w$180=w$179*w$49*x3
w$181=w$179*w$52*x2
w$182=w$160 + w$62
w$184=1 - rho*w$114*w$91
w$185=w$152 - 6*w$90
w$186=-w$152 + 6*w$90
w$188=w$160**(-2)
w$196=w$157**dble(0.3333333333333333)
w$198=w$158**dble(0.3333333333333333)
w$200=w$159**dble(0.3333333333333333)
w$208=(-w$51 + w$54)**2
w$209=(-w$51 + w$56)**2
w$210=(-w$54 + w$56)**2
w$214=Exp(w$169)
w$215=Exp(-w$169)
w$217=w$13*(-1 + Exp(epsilon3*w$80))
w$219=w$15*(-1 + Exp(epsilon2*w$80))
w$221=w$17*(-1 + Exp(epsilon1*w$80))
w$223=w$130*w$69
w$224=w$130*w$71
w$225=w$130*w$72
w$231=Log(w$184)
w$232=w$184**(w$149*w$63)
w$234=w$185**(-2)
w$236=1/w$186
w$240=w$214*(w$133 - w$74)
w$241=w$217*w$63 + w$90
w$242=w$219*w$63 + w$90
w$243=w$221*w$63 + w$90
w$251=-4*w$182*w$188
w$252=w$182*w$62
w$253=-4*w$188*w$62
w$254=w$251*w$62
w$256=rnav*w$105**3*(-1 + Exp((epsilon2*ep
      silon3) **dble(0.5) *w$80))
&
w$257=rnav*w$63
w$259=w$106**3*(-1 + Exp((epsilon1*epsilon)
      3) **dble(0.5) *w$80))
&
w$261=w$110**3*(-1 + Exp((epsilon1*epsilon
      2) **dble(0.5) *w$80))
æ
w$263=w$178**dble(0.5)*w$208
w$264=w$263*Poneg$(w$48,dble(-0.1666666666
&
      6666666))
w$268=w$180**dble(0.5)*w$209
w$269=w$268*Poneg$(w$49,dble(-0.1666666666
      6666666))
&
w$273=w$181**dble(0.5)*w$210
```

```
w$274=w$273*Poneg$(w$52,dble(-0.1666666666
       6666666))
&
w$284=w$105*Poneq$(w$48,dble(-0.5))
w$286=w$106*Poneg$(w$49,dble(-0.5))
w$288=w$110*Poneg$(w$52,dble(-0.5))
w$290=(8*w$252)/w$160**3
w$295=4*w$156*w$188*w$252
w$314=rho**3*w$92*dble(0.5)
w$335=Log(w$163*w$186*dble(0.1666666666666
       6666))
λ
w$337=-1 + w$254
w$338=w$123 + w$256*w$63
w$339=w$123 + w$257*w$259
w$340=w$123 + w$257*w$261
w$341=1/w$241
w$342=1/w$242
w$343=1/w$243
w$347=w$264*w$94 + w$269*w$96 + w$274*w$98
w$348=w$263*w$284*w$94 + w$268*w$286*w$96
       + w$273*w$288*w$98
&
w$349=8*rnav
w$350=w$196*Poneg$(w$223,dble(-0.333333333
&
       3333333))
w$352=w$198*Poneq$(w$224,dble(-0.333333333
       3333333))
&
w$354=w$200*Poneq$(w$225,dble(-0.333333333
       3333333))
æ
w$356=w$244*Poneg$(w$157,dble(-0.666666666
&
       6666666))
w$358=w$246*Poneg$(w$158,dble(-0.666666666
       6666666))
&
w$360=w$248*Poneg$(w$159,dble(-0.666666666
&
       6666666))
w$365=w$92*dble(-0.3333333333333333)
w$369=(rho*w$10*w$86)/w$184
w$390=w$196*w$244 + w$198*w$246 + w$200*w$
       248
&
w$391=w$130*w$22
w$392=w$22*w$348
w$393=w$348*w$391
w$398=-(w$215*w$232*(w$240 + w$74))
w$399=-(w$215*w$232*w$337)
w$400=w$337*w$398
w$401=w$22*(w$3*w$50 + w$5*w$53 + w$55*w$7
λ
       )
w$403=w$347*w$401
w$406=6*w$393*w$91
w$408 = -(w$131 * w$401)
w$409=-(w$131*w$22*w$347)
w$421=(2*w$403)/w$114**3
w$426=w$390**3
w$427=w$390**2
w$432=-2*rnav
w$435=Log(64/w$338**2)
w$436=Log(64/w$339**2)
```

```
w$437=Log(64/w$340**2)
w$438=-1 + w$426
w$445=6*w$427
w$455=-1 + w$393 - w$131*w$403 - w$426
w$459=-(w$393*w$91) + w$131*w$403*w$91
w$460=w$150*w$163*w$29
w$463=Pi*w$163*w$29*w$455
w$464=w$127*w$63**2 + w$435*w$67 + w$436*w
&
       $68 + w$437*w$70 + w$2*w$21*Log(w$12*w
       $341) + w$21*w$4*Log(w$12*w$342) + w$2
&
      1*w$6*Log(w$12*w$343)
&
w$465=-(w$2*w$21*w$217*w$341) - w$21*w$219
       *w$342*w$4 - w$21*w$221*w$343*w$6 + 2*
&
      w$127*w$63 - (2*w$256*w$67)/w$338 + (w
δ
&
      $259*w$432*w$68)/w$339 + (w$261*w$432*
&
      w$70)/w$340
w$466=6 - 6*w$393 + 2*w$426 + w$455*w$460
w$467=rnm*w$11*w$73*(-4*w$60 + w$63*w$9)
w$470=w$92*dble(0.111111111111111)
w$471=rnm*w$11*w$464*w$470*w$73
w$472=w$467*w$470
w$473=-3*w$152*w$234*w$90
w$474=w$466*w$90
w$475=-3*w$234*w$474
w$478=(12*Pi**2*w$114*w$474)/w$185**3
w$482 = -(w$63 * w$73)
w$483=-(rnav*(w$133*w$254 + w$400)) + (w$4
       64*w$467*dble(-0.22222222222222))/w$
&
       63**3 - w$73*(-(w$335*w$438) + w$466*w
&
      $473 + Log(w$90))
&
end if
if (
&
     green(1)
                 .or.
     green(2)
&
    ) then
&
w$99=Poneg$(w$70,dble(-0.5))
w$296=w$3*dble(0.5)
w$303=w$274*w$99
w$311=w$273*w$288
w$323=w$210*w$98*Poneg$(w$181,dble(-0.5))
w$324=w$323*w$52**dble(0.8333333333333333)
w$332=w$110*w$52**dble(0.5)
w$366=w$3*w$356*w$365
&
       6666)
w$376=w$52*dble(-0.66666666666666666)
w$411=6*w$131*w$392
w$412 = -(w$131 * w$392)
w$448=-3*w$427
w$458=w$151*w$236*w$438
w$477=w$151*w$475
```

```
117
```

C C

```
end if
С
С
      if (
           green(1)
                       .or.
     &
     &
           green(3)
         ) then
     &
С
      w$97=Poneg$(w$68,dble(-0.5))
      w$300=w$269*w$97
      w$308=w$268*w$286
      w$319=w$209*w$96*Poneg$(w$180,dble(-0.5))
      w$329=w$106*w$49**dble(0.5)
      w$367=w$358*w$365*w$5
      w$374=w$131*w$352*w$5
С
      end if
С
С
      if (
                       .or.
           green(2)
     &
     &
           green(3)
     &
         ) then
С
      w$95=Poneg$(w$67,dble(-0.5))
      w$302=w$7*dble(0.5)
      w$305=w$263*w$284
      w$315=w$208*w$314*w$94*Poneg$(w$178,dble(-
     &
            0.5))
      w$316=w$315*w$48**dble(0.8333333333333333)
      w$322=w$314*x1
      w$326=w$105*w$48**dble(0.5)
      w$368=w$360*w$365*w$7
      w$378=w$131*w$354*w$7
С
      end if
С
С
      if (
     &
           green(1)
         ) then
     &
С
      w$47=sigma1 + w$10
      w$148=epsilonp1*w$91
      w$174=w$148*w$81
      w$280=deltap1*w$251
      w$283=w$253*(deltap1 + w$47)
      w$293=w$290*w$47
      w$320=w$314*w$319*x3
      w$396=w$391*(w$320*w$329 + w$296*w$308*w$9
            7 + w$314*w$323*w$332*x2 + w$311*w$5*w
     &
     &
            $99*dble(0.5))
      w$415=w$366 + w$367 + w$374*w$376 + w$370*
     &
            w$49 + w$360*(w$91 - w$7*w$92)*dble(0.
            3333333333333333) + w$354*(w$130*w$17
     &
            - (w$131*w$7)/rhomax1**2)*dble(0.66666
     &
```

```
6666666666)
δ
w$450=w$415*w$448
o$484=-(w$257*(w$148*w$254 + w$133*w$280 +
        w$133*w$283 + w$133*w$293 + w$295 + (
&
       w$280 + w$283 + w$293) *w$398 + ((w$148
&
        + w$155) *w$214 + (w$174 + w$176) *w$24
&
       0) * w \$ 399 + (w \$ 170 - w \$ 174) * w \$ 400 + (w \$
&
       231*(w$149 + w$171*(sigma1 + w$32)) +
&
&
       w$17*w$369) *w$400)) + w$483 + w$471*(-
       4*sigma1 + w$9) + w$482*(w$335*w$450 +
&
        w$17*w$458 + w$17*w$477 + w$17*w$478
δ
       + w$473*(-6*w$396 + w$406 + w$17*w$411
&
        + w$415*w$445 + w$17*w$463 + w$460*(w
&
       $396 + w$17*w$412 + w$17*w$421 + w$450
δ
        + w$459 + w$409*w$55 + w$408*(w$296*w
&
       $300 + w$320*w$49**dble(0.8333333333333
&
       3334) + w$314*w$324*x2 + w$303*w$5*db1
&
&
       e(0.5)))) + w$472*(w$3*w$436 + w$465)
       + w$437*w$5 + w$7*w$79 - 2*w$7*Log(w$2
δ
       43*w$349)) + w$73*Log(rnav*w$7)
&
 end if
if (
      green(2)
&
λ
    ) then
w$46=sigma2 + w$10
w$147=epsilonp2*w$91
w$173=w$147*w$81
w$279=deltap2*w$251
w$282=w$253*(deltap2 + w$46)
w$292=w$290*w$46
w$299=w$296*w$95
w$394=w$391*(w$299*w$305 + w$322*w$323*w$3
       32 + w$302*w$311*w$99 + w$315*w$326*x3
&
&
       )
w$414=w$366 + w$368 + w$376*w$378 + w$370*
       w$48 + w$358*(w$91 - w$5*w$92)*dble(0.
δ
       33333333333333333) + w \$ 352* (w \$ 130*w \$ 15
&
       - (w$131*w$5)/rhomax2**2)*dble(0.66666
&
æ
       66666666666)
w$449=w$414*w$448
o$485=-(w$257*(w$147*w$254 + w$133*w$279 +
        w$133*w$282 + w$133*w$292 + w$295 + (
&
       w$279 + w$282 + w$292) *w$398 + ((w$147
&
        + w$155) *w$214 + (w$173 + w$176) *w$24
æ
       0) * w \$ 399 + (w \$ 170 - w \$ 173) * w \$ 400 + (w \$
&
       231*(w$149 + w$171*(sigma2 + w$31)) +
&
       w$15*w$369)*w$400)) + w$483 + w$471*(-
&
&
       4*sigma2 + w$9) + w$482*(w$335*w$449 +
        w$15*w$458 + w$15*w$477 + w$15*w$478
&
       + w$473*(-6*w$394 + w$406 + w$15*w$411
&
&
        + w$414*w$445 + w$15*w$463 + w$460*(w
       $394 + w$15*w$412 + w$15*w$421 + w$449
δ
```

C C

```
+ w$459 + w$409*w$53 + w$408*(w$264*w
                &
                                      $299 + w$302*w$303 + w$322*w$324 + w$3
                &
                æ
                                      16 \times 3)))) + w \times 472 \times (w \times 3 \times 435 + w \times 465 + w \times 
                                         w$437*w$7 + w$5*w$79 - 2*w$5*Log(w$24
                &
                                      2*w$349)) + w$73*Log(rnav*w$5)
                ኤ
С
                   end if
С
С
                  if (
                                  green(3)
                æ
                            ) then
                &
С
                  w$45=sigma3 + w$10
                  w$146=epsilonp3*w$91
                  w$172=w$146*w$81
                  w$278=deltap3*w$251
                  w$281=w$253*(deltap3 + w$45)
                  w$291=w$290*w$45
                  w$297=w$95*dble(0.5)
                  w$395=w$391*(w$319*w$322*w$329 + w$297*w$3
                                      05*w$5 + w$302*w$308*w$97 + w$315*w$32
                &
                &
                                      6*x2)
                  w$410=w$13*w$392
                  w$413=w$367 + w$368 + w$374*w$48*dble(-0.6
                                      66666666666666) + w$378*w$49*dble(-0.
                &
                æ
                                      6666666666666666) + w$356*(w$91 - w$3*
                                     w$92)*dble(0.3333333333333333) + (w$13
                &
                                     *w$130 - (w$131*w$3)/rhomax3**2)*w$350
                &
                                      *dble(0.6666666666666666)
                &
                  w$447=-3*w$413*w$427
                  w$457=w$13*w$151
                  o$486=-(w$257*(w$146*w$254 + w$133*w$278 +
                                        w$133*w$281 + w$133*w$291 + w$295 + (
                &
                                     w$278 + w$281 + w$291) *w$398 + ((w$146
                &
                &
                                         + w$155) *w$214 + (w$172 + w$176) *w$24
                &
                                      0) * w \$ 399 + (w \$ 170 - w \$ 172) * w \$ 400 + (w \$
                                     231*(w$149 + w$171*(sigma3 + w$30)) +
                &
                                     w$13*w$369)*w$400)) + w$483 + w$471*(-
                &
                                      4*sigma3 + w$9) + w$482*(w$335*w$447 +
                &
                                        w$236*w$438*w$457 + w$457*w$475 + w$1
                &
                                      3*w$478 + w$473*(-6*w$395 + w$406 + 6*
                &
                                     w$131*w$410 + w$413*w$445 + w$13*w$463
                &
                                        + w$460*(w$395 - w$131*w$410 + w$13*w
                &
                &
                                      421 + w
                &
                                      408*(w$300*w$302 + w$319*w$322*w$49**d
                                     ble(0.833333333333333) + w$264*w$297*
                &
                                     w$5 + w$316*x2)))) + w$73*Log(rnav*w$3
                æ
                                      ) + w \$472* (w \$465 + w \$435*w \$5 + w \$436*w
                &
                                      7 + w^{3*w} - 2^{*w}^{3*Log}(w^{241*w}^{349})
                &
                &
                                      )
С
                   end if
С
С
```

return

```
end
С
С
      The subroutine was successfully created
С
      subroutine mu_CSLB_3(
     &
                           green, a1, a2,
     &
                           C1, C10, C11,
     &
                           C12, C13, C2,
                           C3, C4, C5,
     &
     &
                           deltap1, deltap2, deltap3,
                           epsilon1, epsilon2, epsilon3,
     &
                           epsilonp1, epsilonp2, epsilonp3,
     &
     &
                          Pi, r, rho,
                           rhomax1, rhomax2, rhomax3,
     &
                           rm1, rm2, rnav,
     &
                           rnm, rp, sigma1,
     &
     &
                           sigma2, sigma3, t,
     &
                           x1, x2, x3,
                           o$723, o$724, o$725
     &
     &
                     )
С
С
      Type declarations and dimension statements
С
      implicit Double precision (a-h,o-z)
С
      logical
                  green
      dimension
                 green (1:3)
С
С
      Internal function definition
С
      Poneg$(a$dummy,b$dummy) =a$dummy**b$dummy
С
С
      Start executable commands
С
С
      if (
           green(1)
                       .or.
     &
           green(2)
                       .or.
     &
           green(3)
     &
         ) then
     &
С
      w$2=x3**2
      w$3=rho*x3
      w$4=x2**2
      w$5=rho*x2
      w$6=x1**2
      w$7=rho*x1
      w$8=1/t
      w$9=-2*rp
      w$10=1/rp
      w$11=1/rnav
      w$13=1/rhomax3
      w$15=1/rhomax2
      w$17=1/rhomax1
      w$19=rho**4
```

```
w$20=rho**3
w$21=rho**2
w$28=1/C5
w$30=-1 + C5
w$34=2**C4
w$35=2**C12
w$36=dble(1.4142135623730951)
w$37=dble(0.7071067811865476)
w$38=2*deltap3
w$39=2*deltap2
w$40=2*deltap1
w$56=w$11*w$13
w$57=w$11*w$15
w$58=w$11*w$17
w$59=w$13**dble(0.33333333333333333)
w$60=w$15**dble(0.3333333333333333)
w$61=w$17**dble(0.33333333333333333)
w$67=sigma3*w$3 + sigma2*w$5 + sigma1*w$7
w$68=epsilonp3*w$3 + epsilonp2*w$5 + epsil
      onp1*w$7
&
w$69=deltap3*w$3 + deltap2*w$5 + deltap1*w
&
      $7
w$70=w$3 + w$5 + w$7
w$71=w$13*w$3
w$72=w$15*w$5
w$73=w$17*w$7
w$80=2*Log(8.d0)
w$81=(rnav*w$8*dble(0.5))/r
w$87=1/w$68
w$92=w$70/rho
w$93=1/w$70
w$94=w$70**(-2)
w$95=w$70**(-3)
w$96=w$56**dble(0.6666666666666666)
w$97=w$56**dble(0.33333333333333333)
w$99=Poneq$(w$56,dble(-0.6666666666666666))
&
      )
w$100=w$57**dble(0.66666666666666666)
w$101=w$57**dble(0.3333333333333333)
&
      ))
w$105=w$58**dble(0.3333333333333333)
))
&
w$115=w$71 + w$72 + w$73
w$117=rnav*w$92
w$118=6*w$92
w$119=-6*w$92
w$120=r*t
w$121=8*w$117
w$125=Log(w$117)
w$126=Log(w$92)
w$127=rp/w$67
w$128=1/w$115
w$129=w$115**(-2)
```

```
w$131=rp/w$69
w$132=w$101*w$97
w$133=w$105*w$97
w$135=w$101*w$105
w$150=Pi*w$115
w$151=Pi*w$36
w$152=w$150*w$36
w$153=r*w$11
w$155=w$153*w$87
w$156=w$131*w$70
w$157=w$3*w$93
w$158=w$5*w$93
w$159=w$7*w$93
w$160=w$3*w$94
w$161=w$5*w$94
w$162=w$7*w$94
w$163=w$67 + w$70*w$9
w$164=-w$71 - w$72 - w$73 + w$92
w$166=w$155*w$70
w$167=w$11*w$120*w$87
w$168=w$21*x2
w$169=w$94*x2
w$170=w$168*w$94
w$171=w$21*x3
w$172=w$94*x3
w$174=w$168*x3
w$176=w$170*x3
w$177=w$171*w$94*x1
w$179=w$170*x1
w$185=-(rp*w$70)
w$186=w$185/w$67**2
w$190=w$167*w$70
w$191=a2*w$10*w$69
w$192=2*w$191
w$193=a2*w$10*w$93
w$196=-2*w$191*w$93
w$197=w$192*w$94
w$198=-2*w$191*w$94
w$199=w$185/w$69**2
w$204=-2*w$193
w$210=-2*w$174
w$211=-2*w$95
w$214=w$171*x1
w$219=w$13*w$15
w$222=w$169*w$19*w$219*x3
w$223=w$17*w$172
w$224=w$17*x1
w$225=w$13*w$19*w$223*x1
w$226=w$15*w$169*w$19*w$224
w$227=-(w$70/w$68**2)
w$230=w$163 + w$3*w$38 + w$39*w$5 + w$40*w
&
       $7
w$231=w$163 + w$69
w$232=w$11*w$120
w$235=w$127*w$70 + dble(-0.5)
w$239=w$119 + w$152
```

```
w$240=w$118 - w$152
w$250=w$230**2
w$251=w$163**(-2)
w$252=w$163**(-3)
w$253=1/w$164
w$254=w$164**(-2)
w$267=w$190**C5
w$269=w$166**C5
w$272=w$156**(-1 + C4)
w$275=w$157**dble(0.3333333333333333)
w$277=w$158**dble(0.3333333333333333)
w$279=w$159**dble(0.3333333333333333)
w$281=w$222**dble(0.5)
w$283=w$176**dble(0.5)
w$284=Poneg$(w$176,dble(-0.5))
w$285=w$225**dble(0.5)
w$287=w$177**dble(0.5)
w$288=Poneq$(w$177,dble(-0.5))
w$289=w$226**dble(0.5)
w$291=w$179**dble(0.5)
w$292=Poneg$(w$179,dble(-0.5))
w$294=w$132**dble(1.5)
w$295=w$132**dble(0.5)
w$297=w$133**dble(1.5)
w$298=w$133**dble(0.5)
w$300=w$135**dble(1.5)
w$301=w$135**dble(0.5)
w$309=Exp(w$192*w$93)
w$310=Exp(w$196)
w$312=w$13*(-1 + Exp(epsilon3*w$81))
w$314=w$15*(-1 + Exp(epsilon2*w$81))
w$316=w$17*(-1 + Exp(epsilon1*w$81))
w$318=w$128*w$71
w$319=w$128*w$72
w$320=w$128*w$73
w$327=w$239**(-2)
w$330=1/w$240
w$334=w$312*w$70 + w$92
w$335=w$314*w$70 + w$92
w$336=w$316*w$70 + w$92
w$337=w$115*w$253
w$345=C11*w$156**C12
w$353=a1*w$309
w$356=w$231*w$251
w$357=4*w$356
w$359=w$251*w$69
w$360=4*w$359
w$364=rnav*(w$59 + w$60)**3*(-1 + Exp((eps
&
      ilon2*epsilon3)**dble(0.5)*w$81))
w$365=rnav*w$70
w$367=(w$59 + w$61)**3*(-1 + Exp((epsilon1))
      *epsilon3) **dble(0.5) *w$81))
æ
w$369=(w$60 + w$61)**3*(-1 + Exp((epsilon1
```

```
*epsilon2) **dble(0.5) *w$81))
&
w$371=C11*C12*w$156**(-1 + C12)
w$375=-4*w$356
w$376=-4*w$359
w$377=w$105*w$281
w$380=w$283*w$377
w$381=w$295*w$377
w$383=w$295*w$380
w$384=w$381*w$96
w$389=w$101*w$285
w$391=w$287*w$389
w$395=w$298*w$391
w$402=w$289*w$291
w$403=w$289*w$301
w$404=w$100*w$403
w$406=w$402*w$97
w$411=w$301*w$406
w$415=w$231*w$252*w$69
w$416=8*w$415
w$425=-(w$101*w$288)
w$432 = -(w$292 * w$97)
w$441=w$100*w$381
w$454=w$168*x1
w$486=Log(w$240*dble(0.1666666666666666))
w$488=rm1*w$235**rm2
w$489=C3*w$156**C4 + w$34
w$490=w$345 + w$35
w$491=w$121 + w$364*w$70
w$492=w$121 + w$365*w$367
w$493=w$121 + w$365*w$369
w$494=1/w$334
w$495=1/w$335
w$496=1/w$336
w$499=w$135*w$71 + (w$105*w$72 + w$101*w$7
       3) *w$97
&
w$504=1 - w$310
w$506=8*rnav
w$507=w$275*Poneg$(w$318,dble(-0.333333333
       3333333))
æ
w$509=w$277*Poneg$(w$319,dble(-0.333333333
       3333333))
æ
w$511=w$279*Poneg$(w$320,dble(-0.333333333
&
       3333333))
w$513=w$338*Poneg$(w$157,dble(-0.666666666
       6666666))
&
w$515=w$340*Poneg$(w$158,dble(-0.666666666
       6666666))
&
w$517=w$342*Poneg$(w$159,dble(-0.666666666
&
       6666666))
w$519=(w$101 - w$97)**2*(w$101 + w$97)*Pon
       eq$(w$132,dble(-1.5))
&
w$521=(w$105 - w$97)**2*(w$105 + w$97)*Pon
       eg$(w$133,dble(-1.5))
&
w$523=(-w$101 + w$105)**2*(w$101 + w$105)*
       Poneg(w$135, dble(-1.5))
æ
w$528=w$281*w$519
```

```
w$550=-2*w$294*w$380 + w$100*w$383 - 2*w$2
       97*w$391 + w$104*w$395 - 2*w$300*w$406
δ
        + w$100*w$411 + w$104*w$411 + w$383*w
&
       $96 + w$395*w$96
ኤ
w$562=w$489**(-2)
w$573=a1*(-1 + w$309) - w$309
w$576=a1*(1 + w$357*w$69)
w$577=a1*w$504
w$579=w$275*w$338 + w$277*w$340 + w$279*w$
      342
λ
w$580=w$281*w$283*w$519 + w$285*w$287*w$52
       1 + w$402*w$523
æ
w$584=-(w$310*w$576)
w$585=C10*C13*w$337**(-1 + C13)*w$35
w$594 = -(w$129 * w$92)
w$595=w$103*w$550*w$594
w$597=w$103*w$107*w$499*w$594*w$99
w$601=(2*w$103*w$107*w$499*w$550*w$92*w$99
      )/w$115**3
æ
w$607=w$579**3
w$608=w$579**2
w$613=C2*w$34
w$615=w$128*w$580
w$616=w$128*w$92
w$619=w$119*w$128
w$620=w$118*w$580
w$625=-2*rnav
w$629=-(C3*C4*w$272*w$562*w$613)
w$631=-(C3*C4*w$267*w$272*w$562*w$613)
w$633=Log(64/w$491**2)
w$634=Log(64/w$492**2)
w$635=Log(64/w$493**2)
w$637=C1 + w$613/w$489
w$647=6*w$608
w$654=3*w$126
w$655=w$345 + (1 + C10*w$337**C13)*w$35
w$656=1 - w$607
w$657=w$267*w$637
w$658=w$269*w$637
w$663=-1 - w$607 + w$615*w$92 + w$107*w$49
&
       9*w$595*w$99
w$664=C5*w$637
w$665=w$190**w$30*w$664
w$666=w$166**w$30*w$664
call INCOG(-w$28,w$657,GIN,GIM,GIP)
w$668=GIM
w$670=1/w$655
w$673=w$658**w$28
w$675=rho*w$150*w$37*w$93
w$678=Pi*rho*w$37*w$663*w$93
w$681=w$174*w$633 + w$214*w$634 + w$454*w$
       635 + w$125*w$70**2 + w$2*w$21*Log(w$1
&
      1*w$494) + w$21*w$4*Log(w$11*w$495) +
&
      w$21*w$6*Log(w$11*w$496)
æ
w$682=(w$210*w$364)/w$491 - w$2*w$21*w$312
```

```
*w$494 - w$21*w$314*w$4*w$495 - w$21*w
&
       $316*w$496*w$6 + (w$214*w$367*w$625)/w
&
       $492 + (w$369*w$454*w$625)/w$493 + 2*w
&
       $125*w$70
&
 w$684=6 + 2*w$607 + w$119*w$615 + w$663*w$
&
       675
w$685=rnm*w$120*Exp(-w$488)*(-8 + 9*Exp(w$
&
       488))
w$686=rnm*w$120*w$681
 w$687=w$681*w$685*dble(-0.11111111111111111
λ
       )
 w$689=w$685*w$93*dble(0.111111111111111)
 w$690=w$250*w$251*w$310*w$490*w$573*w$668*
       w$670
λ
 w$693=w$250*w$251*w$28*w$310*w$490*w$668*w
&
       $670*w$673
w$694=w$250*w$251*w$28*w$310*w$573*w$668*w
       $670*w$673
&
w$697=w$28*w$673*w$690
 w$698=rm1*rm2*w$235**(-1 + rm2)*w$93
 w$701=(w$658**(-1 + w$28)*w$690)/C5**2
 w$702=-((w$250*w$251*w$28*w$310*w$490*w$57
       3*w$668*w$673)/w$655**2)
&
 w$703=-2*w$250*w$28*w$310*w$490*w$573*w$66
       8*w$670*w$673
&
w$705=2*w$230*w$251*w$28*w$310*w$490*w$573
&
       *w$668*w$670*w$673
w$708=-3*w$152*w$327*w$92
 w$709=w$684*w$92
 w$710=-3*w$327*w$709
 w$713=(12*Pi**2*w$709)/w$239**3
w$715=-(w$250*w$251*w$28*w$490*w$573*w$657
       **(-1 - w$28)*w$670*w$673*Exp(w$196 -
&
       w$267*w$637))
&
w$717=rnav*t
w$718=w$717*(w$697 - (w$504*w$576 - 4*w$35
       6*w$69) *w$8)
&
w$720=w$68*w$717
w$721=-(w$120*w$70)
w$722=-(w$120*(w$126*w$607 + w$486*w$656 +
        w$684*w$708)) + w$687*w$94
&
 end if
 if (
      green(1)
&
                 .or.
&
      green(2)
    ) then
&
w$98=Poneg$(w$56,dble(-0.3333333333333333))
&
      )
 w$217=w$168*w$211*x1
 w$229=w$153*w$227
 w$233=w$227*w$232
 w$355=w$115*w$254
```

C C

```
w$409=w$291*w$301*w$97
     w$419=-8*w$415
     w$436=-(w$300*w$97)
     w$438=w$289*w$300*w$432
     w$447=w$404*w$97*dble(0.5)
     w$449=w$104*w$403*w$97
     w$464=w$15*w$20*Poneg$(w$226,dble(-0.5))
     w$482=w$100*w$409*dble(0.5)
     w$484=w$104*w$409
     w$525=w$160*w$513*dble(-0.333333333333333333
    &
          )
     w$533=w$523*dble(0.5)
     w$623=w$580*w$594
     w$632=w$269*w$629
     w$650=-3*w$608
     w$680=-(w$151*w$330*w$656)
     w$700=w$686*w$698
     w$704=w$252*w$703
     w$706=w$687*w$698
     w$712=w$151*w$710
     w$714=w$115*w$713
     end if
С
     if (
    &
         green(1)
                    .or.
         green(3)
    &
        ) then
    &
     &
          ))
     w$216=w$211*w$214
     w$393=w$298*w$389
     w$394=w$101*w$287*w$298
     w$429 = -(w$101 * w$297)
     w$431=w$285*w$297*w$425
     w$442=w$393*w$96*dble(0.5)
     w$444=w$104*w$393
     w$458=w$13*w$20*Poneg$(w$225,dble(-0.5))
     w$478=w$394*w$96*dble(0.5)
     w$480=w$104*w$394
     &
          )
     w$530=w$521*dble(0.5)
     w$621=w$129*w$620
     end if
     if (
    &
         green(2)
                    .or.
         green(3)
    &
        ) then
    &
```

С

С

С

С С

С

128

```
&
      ))
w$212=w$210*w$95
w$378=w$105*w$283
w$382=w$295*w$378
w$423=-(w$284*w$294*w$377)
w$427=w$285*w$288
w$434=w$289*w$292
w$439=w$384*dble(0.5)
w$452=2*w$95
w$455=w$20*w$219*Poneq$(w$222,dble(-0.5))
w$463=w$224*w$94
w$473=w$382*w$96*dble(0.5)
w$475=w$100*w$382
&
      )
w$547=w$511*w$73
w$554=w$283*w$519
end if
if (
     green(1)
&
&
   ) then
w$55=sigma1 + w$9
w$76=deltap1 + w$55
w$213=w$174*w$95
w$238=w$127 + sigma1*w$186
w$243=w$197 + deltap1*w$204
w$246=w$198 + w$193*w$40
w$249=w$131 + deltap1*w$199
w$259=w$160 + w$216
w$261=w$161 + w$217
w$374=w$249*w$371
w$426=w$259*w$288
w$433=w$261*w$292
w$459=w$223*w$458
w$461=w$287*w$459
w$465=w$169*w$17*w$464
w$467=w$291*w$465
w$469=-(w$213*w$284)
w$582=w$469*w$528 + w$285*w$426*w$530 + w$
       461*w$530 + w$289*w$433*w$533 + w$467*
&
      w$533
&
w$588=w$525 + w$526 + w$17*w$507*w$537*w$7
      1 + w \$17 * w \$509 * w \$537 * w \$72 + w \$517 * (-w \$
&
&
      162 + w$93) *dble(0.33333333333333333) +
       w$511*(w$128*w$17 - (w$129*w$7)/rhoma
&
      &
w$653=w$588*w$650
o$723=w$238*w$700 + w$238*w$706 + epsilonp
       1*w$718 + w$722 + w$720*((-(w$246*w$30
&
&
       9) + w$246*w$353) *w$693 + w$374*w$694
&
      + w$243*w$697 + (w$249*w$632 + (w$155
      + epsilonp1*w$229) *w$666) *w$701 + (w$3
&
```

C C

```
74 + (w$17*w$253 + w$17*w$355)*w$585)*
&
       w$702 + w$55*w$704 + (w$40 + w$55)*w$7
&
       05 + (w$249*w$631 + (w$167 + epsilonp1
&
       *w$233) *w$665) *w$715 - (deltap1*w$375
&
       + w$416*w$55 + w$243*w$584 + w$376*w$7
&
       6 + w$577*(deltap1*w$357 + w$419*w$55
&
       + w$360*w$76))*w$8) + w$721*(w$486*w$6
&
       53 + w$588*w$608*w$654 + w$17*w$680 +
&
&
       w$17*w$712 + w$17*w$714 + w$708*(w$582
       *w$619 + w$17*w$621 + w$588*w$647 + w$
&
       17*w$678 + w$675*(w$17*w$601 + w$582*w
δ
       $616 + w$17*w$623 + w$653 + w$102*w$10
&
       7*w$17*w$550*w$594*w$98 + w$597*(2*w$2)
&
       13*w$284*w$294*w$377 + w$259*w$431 + w
δ
       $261*w$438 + w$426*w$442 + w$433*w$447
&
        + w$429*w$461 + w$436*w$467 + w$384*w
&
       $469 + w$441*w$469 + w$459*w$478 + w$4
&
&
       65*w$482 + w$426*w$444*dble(0.5) + w$4
       33*w$449*dble(0.5) + w$459*w$480*dble(
&
       0.5) + w$465*w$484*dble(0.5)))) + w$6
&
       89* (w$3*w$634 + w$5*w$635 + w$682 + w$
&
       7*w$80 - 2*w$7*Log(w$336*w$506)) + w$1
&
&
       20*Log(rnav*w$7)
end if
if (
      green(2)
&
    ) then
&
w$54=siqma2 + w$9
w$75=deltap2 + w$54
w$237=w$127 + sigma2*w$186
w$242=w$197 + deltap2*w$204
w$245=w$198 + w$193*w$39
w$248=w$131 + deltap2*w$199
w$258=w$160 + w$212
w$263=w$162 + w$217
w$373=w$248*w$371
w$392=w$285*w$298
w$421=w$258*w$284
w$440=w$421*dble(0.5)
w$451=w$263*w$292
w$453=w$214*w$95
w$456=w$172*w$455
w$466=w$291*w$464
w$470=w$425*w$453
w$474=w$456*dble(0.5)
w$485=w$463*w$464
w$538=w$15*w$537
w$581=-(w$427*w$453*w$521) + w$440*w$528 +
        w$263*w$434*w$533 + w$463*w$466*w$533
δ
        + w$474*w$554
&
w$587=w$525 + w$527 + w$538*w$547 + w$507*
       w$538*w$71 + w$515*(-w$161 + w$93)*dbl
&
```

C C

```
e(0.333333333333333) + (w$128*w$15 -
&
       (w$129*w$5)/rhomax2**2)*w$509*dble(0.6
&
&
       66666666666666)
w$651=w$587*w$650
o$724=w$237*w$700 + w$237*w$706 + epsilonp
       2*w$718 + w$722 + w$720*((-(w$245*w$30
&
       9) + w$245*w$353)*w$693 + w$373*w$694
&
       + w$242*w$697 + (w$248*w$632 + (w$155
&
&
       + epsilonp2*w$229)*w$666)*w$701 + (w$3
       73 + (w$15*w$253 + w$15*w$355)*w$585)*
&
       w$702 + w$54*w$704 + (w$39 + w$54)*w$7
δ
&
       05 + (w$248*w$631 + (w$167 + epsilonp2
&
       *w$233) *w$665) *w$715 - (deltap2*w$375
       + w$416*w$54 + w$242*w$584 + w$376*w$7
δ
       5 + w$577*(deltap2*w$357 + w$419*w$54
&
       + w$360*w$75))*w$8) + w$721*(w$486*w$6
&
       51 + w$587*w$608*w$654 + w$15*w$680 +
&
&
       w$15*w$712 + w$15*w$714 + w$708*(w$581
       *w$619 + w$129*w$15*w$620 + w$587*w$64
δ
       7 + w$15*w$678 + w$675*(w$15*w$601 + w
&
       $581*w$616 + w$15*w$623 + w$651 + w$10
&
       6*w$15*w$595*w$98 + w$597*(w$258*w$423
&
        + w$263*w$438 + w$421*w$439 + w$440*w
&
       $441 + w$447*w$451 + w$214*w$288*w$297
&
       *w$389*w$452 - w$294*w$378*w$456 + w$4
&
       36*w$463*w$466 + w$104*w$392*w$470 + w
&
&
       $456*w$473 + w$474*w$475 + w$482*w$485
        + w$392*w$470*w$96 + w$449*w$451*dble
&
&
       (0.5) + w$484*w$485*dble(0.5)))) + w$
       120*Log(rnav*w$5) + w$689*(w$3*w$633 +
&
        w$682 + w$635*w$7 + w$5*w$80 - 2*w$5*
&
&
       Log(w$335*w$506))
 end if
if (
      green(3)
&
    ) then
&
w$53=sigma3 + w$9
w$74=deltap3 + w$53
w$228=epsilonp3*w$227
w$241=w$197 + deltap3*w$204
w$244=w$198 + w$193*w$38
w$247=w$131 + deltap3*w$199
w$260=w$161 + w$212
w$262=w$162 + w$216
w$354=w$115*w$13
w$372=w$247*w$371
w$445=w$260*w$284
w$446=w$445*dble(0.5)
w$450=w$262*w$288
w$460=w$287*w$458
w$471=w$454*w$95
w$472=w$432*w$471
```

C C

С

131

```
w$476=w$169*w$455
w$477=w$476*dble(0.5)
w$481=w$458*w$463
w$543=w$13*w$537
w$583=-(w$434*w$471*w$523) + w$446*w$528 +
&
        w$262*w$427*w$530 + w$460*w$463*w$530
&
        + w$477*w$554
w$586=w$526 + w$527 + w$543*w$547 + w$509*
       w$543*w$72 + w$513*(-w$160 + w$93)*dbl
&
       e(0.33333333333333) + (w$128*w$13 -
&
       (w$129*w$3)/rhomax3**2)*w$507*dble(0.6
æ
       66666666666666)
ኤ
w$648=w$586*w$608
w$649=-3*w$648
w$679=w$13*w$151
w$699=(w$127 + sigma3*w$186)*w$698
o$725=w$686*w$699 + w$687*w$699 + epsilonp
&
       3*w$718 + w$722 + w$720*((-(w$244*w$30
       9) + w$244*w$353)*w$693 + w$372*w$694
&
       + w$241*w$697 + (w$247*w$269*w$629 + (
&
       w$155 + w$153*w$228) *w$666) *w$701 + (w
&
       $372 + (w$13*w$253 + w$254*w$354)*w$58
&
       5) *w$702 + w$252*w$53*w$703 + (w$38 +
&
&
       w$53) *w$705 + (w$247*w$631 + (w$167 +
       w$228*w$232)*w$665)*w$715 - (deltap3*w
&
       $375 + w$416*w$53 + w$241*w$584 + w$37
&
&
       6*w$74 + w$577*(deltap3*w$357 - 8*w$41
       5*w$53 + w$360*w$74))*w$8) + w$721*(w$
&
       486*w$649 + w$648*w$654 - w$330*w$656*
&
       w$679 + w$679*w$710 + w$354*w$713 + w$
&
       708*(w$583*w$619 + w$13*w$621 + w$586*
&
       w$647 + w$13*w$678 + w$675*(w$13*w$580
&
&
       *w$594 + w$13*w$601 + w$583*w$616 + w$
       649 + w$102*w$106*w$13*w$550*w$594*w$9
&
       9 + w$597*(w$260*w$423 + w$262*w$431 +
&
&
        w$439*w$445 + w$441*w$446 + w$442*w$4
       50 - w$169*w$294*w$378*w$455 + w$429*w
&
       $460*w$463 + w$104*w$403*w$472 + w$404
&
       *w$472 + w$473*w$476 + w$475*w$477 + w
&
       $478*w$481 + w$289*w$292*w$300*w$452*w
&
       $454*w$97 + w$444*w$450*dble(0.5) + w$
&
&
       480*w$481*dble(0.5)))) + w$120*Log(rn
       av*w$3) + w$689*(w$5*w$633 + w$682 + w
&
       $634*w$7 + w$3*w$80 - 2*w$3*Log(w$334*
&
       w$506))
&
 end if
 return
 end
 The subroutine was successfully created
```

C As subrotinas INCOG e GAMMA foram retiradas da seguinte referência:

С

C C

C C

```
ZHANG, S.; JIN, J. Computation of Special Functions. New York:
С
John Wiley & Sons, 1996.
С
     SUBROUTINE INCOG (A, X, GIN, GIM, GIP)
С
С
     Purpose: Compute the incomplete gamma function
С
С
     r(a,x), \tilde{A}¢(a,x) and P(a,x)
С
     Input : a --- Parameter ( a \tilde{A}^3 170 )
С
     x --- Argument
С
     Output: GIN --- r(a, x)
С
     GIM --- â(a,x)
С
     GIP --- P(a, x)
С
     Routine called: GAMMA for computing \tilde{A}¢(x)
     ------
С
С
     IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z)
     XAM = -X + A * DLOG(X)
     IF (XAM.GT.700.0.OR.A.GT.170.0) THEN
          WRITE(*,*)'a and/or x too large'
          STOP
     ENDIF
     IF (X.EQ.0.0) THEN
      GIN=0.0
      CALL GAMMA(A, GA)
      GIM=GA
      GIP=0.0
     ELSE IF (X.LE.1.0+A) THEN
      S=1.0D0/A
      R=S
      DO 10 K=1,60
      R=R*X/(A+K)
      S=S+R
      IF (DABS(R/S).LT.1.0D-15) GO TO 15
10
      CONTINUE
15
      GIN=DEXP (XAM) *S
      CALL GAMMA(A,GA)
      GIP=GIN/GA
      GIM=GA-GIN
     ELSE IF (X.GT.1.0+A) THEN
      T0=0.0D0
      DO 20 K=60,1,-1
       TO = (K-A) / (1.0D0+K/(X+TO))
20
       CONTINUE
      GIM=DEXP(XAM)/(X+T0)
      CALL GAMMA(A,GA)
      GIN=GA-GIM
      GIP=1.0D0-GIM/GA
     ENDIF
     END SUBROUTINE INCOG
С
     SUBROUTINE GAMMA(X,GA)
С
С
     _____
С
     Purpose: Compute gamma function \tilde{A}¢(x)
С
     Input : x --- Argument of A¢(x)
```

```
С
      ( x is not equal to 0, -1, -2, \tilde{A}^{\circ}\tilde{A}^{\circ}\tilde{A}^{\circ})
С
      Output: GA --- \tilde{A}¢(x)
С
      _____
С
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z)
      DIMENSION G(26)
      PI=3.141592653589793D0
      IF (X.EQ.INT(X)) THEN
       IF (X.GT.0.0D0) THEN
        GA=1.0D0
        M1=X-1
        DO 10 K=2,M1
10
         GA=GA*K
       ELSE
        GA=1.0D+300
       ENDIF
      ELSE
       IF (DABS(X).GT.1.0D0) THEN
        Z=DABS(X)
        M=INT(Z)
        R=1.0D0
        DO 15 K=1,M
15
         R=R*(Z-K)
        Z=Z-M
       ELSE
        Z = X
       ENDIF
       DATA G/1.0D0,0.5772156649015329D0,
         -0.6558780715202538D0, -0.420026350340952D-1,
     &
         0.1665386113822915D0, -.421977345555443D-1,
     &
         -.96219715278770D-2, .72189432466630D-2,
     &
         -.11651675918591D-2, -.2152416741149D-3,
     &
         .1280502823882D-3, -.201348547807D-4,
     &
         -.12504934821D-5, .11330272320D-5,
     &
         -.2056338417D-6, .61160950D-8,
     &
         .50020075D-8, -.11812746D-8,
     &
     &
         .1043427D-9, .77823D-11,
         -.36968D-11, .51D-12,
     &
         -.206D-13, -.54D-14, .14D-14, .1D-15/
     &
       GR=G(26)
       DO 20 K=25,1,-1
20
       GR=GR*Z+G(K)
       GA=1.0D0/(GR*Z)
       IF (DABS(X).GT.1.0D0) THEN
        GA=GA*R
        IF (X.LT.0.0D0) GA=-PI/(X*GA*DSIN(PI*X))
       ENDIF
      ENDIF
      RETURN
      END
```

EXTENSION OF AN EQUATION OF STATE BASED ON MOLECULAR SIMULATION TO THE MODELING OF CONFINED FLUIDS

Mariana A. Almeida, Gabriel D. Barbosa, Leonardo Travalloni^{*}, Frederico W. Tavares Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil *Corresponding author: travalloni@eq.ufrj.br

The modeling of thermodynamic properties of confined fluids has several applications in different knowledge areas. This modeling has been performed mostly by techniques of high computational effort. The development of an equation of state that provides these properties with low computational effort is an attractive alternative. In this work, an equation of state based on molecular simulation was analytically extended to confined fluids in continuous and homogeneous cylindrical pores, through the Generalized van der Waals Theory. Interactions between fluid molecules, which were considered perfectly spherical, and between these molecules and the pore wall were modeled by square-well potentials. The confinement effects were introduced in the model explicitly, using expressions based on molecular simulation from the literature. This approach allowed the description of fluids at different confinement degrees, including bulk fluids. The obtained model has two parameters for each fluid, related to the molecule-wall interaction and adjustable to pure adsorption data. The critical behavior of pure confined fluid has been evaluated, indicating significant changes in the phase equilibrium. The model presented some satisfactory results in the correlation of experimental adsorption isotherms of pure fluids. In addition, the model predicted satisfactorily a few data sets of binary and ternary mixtures adsorption.

Keywords: confined fluids, equation of state, adsorption, critical point.

1. Introduction

The thermodynamic and structural properties of a fluid in tight confinement, as the pores of a solid, may differ significantly from those observed for the bulk fluid, due to interactions between the fluid molecules and the pore walls. The smaller the confinement dimensions, the higher is this difference. The elucidation of the physical behavior of confined fluids has application in many fields; for example, in heterogeneous catalysis and in the development of nanomaterials (Gelb *et al.*, 1999; Thommes and Cychosz, 2014); in carbon sequestration (Belmabkhout *et al.*, 2009); as well as in improving the productivity of natural oil tight reservoirs and shale reservoirs (Cipolla *et al.*, 2010; Du and Chu, 2012).

The techniques of molecular simulation and Density Functional Theory are quite rigorous approaches that can be used for the confined fluid modeling. However, they have a high computational effort, which often makes them unfeasible for the analysis of more complex systems. Equations of state adapted to the confinement, which are relatively simple analytical expressions, are an attractive alternative when a less rigorous description of the systems is sufficient. With these models, it is possible to obtain average properties of the fluid, such as density and global composition of a mixture inside the pores.

Models based on cubic equations of state have already been proposed for confined systems (Schoen and Diestler, 1998; Zarragoicoechea and Kuz, 2002; Travalloni *et al.*, 2010a; Travalloni *et al.*, 2014; Islam *et al.*, 2015; Barbosa *et al.*, 2016, Barbosa *et al.*, 2018). However, these equations have an error compensation between the attractive and repulsive terms (Sandler, 1990), which may be missed when the confinement effects are included. Thus, the extension of an equation of state based on molecular simulation, which describes accurately the behavior of different systems, to the modeling of confined fluids seems promising.

The aim of this work was to extend an equation of state based on molecular simulation (Sandler, 1990) to pure fluids and mixtures confined in cylindrical pores, using molecular simulation based expressions to describe structural properties of the fluid proposed by Barbosa *et al.* (2016). The model was evaluated as for the predicted critical behavior of the pure fluid, the performance in the correlation of experimental adsorption isotherms of pure fluids and the prediction adsorption isotherms of mixtures, without additional correlative binary parameters.

2. Methodology

2.1. Basis equation of state

Lee and Sandler (1987) used the Generalized van der Waals Theory to propose the following equation of state for bulk mixtures, on which the repulsive term is the BMCSL equation of state for the mixture of hard spheres (Boublik, 1970; Manssori *et al.*, 1971).

$$\frac{P_{V}}{RT} = \frac{1 + \eta (1 - 3y_{1}) + \eta^{2} (1 - 3y_{2}) - \eta^{3} y_{3}}{(1 - \eta)^{3}} - N_{m} \sum_{i=1}^{N_{C}} \sum_{j=1}^{N_{C}} \left\{ \frac{x_{i} x_{j} \left[exp \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_{i} \varepsilon_{j}}}{2kT} \right) - 1 \right]}{8v \left(\sqrt[3]{v_{0,i}} + \sqrt[3]{v_{0,j}} \right)^{-3} + \left[exp \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_{i} \varepsilon_{j}}}{2kT} \right) - 1 \right] \right\}$$

$$(1)$$

$$\eta = \sum_{i=1}^{NC} \eta_i \tag{2}$$

$$\eta_{i} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \frac{x_{i} v_{0,i}}{v}$$
(3)

$$y_{I} = \sum_{i=1}^{NC-I} \sum_{j=i+I}^{NC} \left(\Delta_{ij} \frac{\sqrt[3]{v_{0,i}} + \sqrt[3]{v_{0,j}}}{\sqrt[6]{v_{0,i}}v_{0,j}} \right)$$
(4)

$$y_{2} = \sum_{i=1}^{NC-1} \sum_{j=i+1}^{NC} \left[\Delta_{ij} \frac{\sqrt[6]{V_{0,i}V_{0,j}}}{\eta} \sum_{l=1}^{NC} \left(\frac{\eta_{l}}{\sqrt[3]{V_{0,l}}} \right) \right]$$

$$(5)$$

$$y_{3} = \left(\sum_{i=l}^{NC} \left[\sqrt[3]{x_{i} \left(\frac{\eta_{i}}{\eta}\right)^{2}} \right] \right)$$
(6)

$$\Delta_{ij} = \sqrt{x_i x_j} \frac{\sqrt{\eta_i \eta_j}}{\eta} \frac{\left(\sqrt[3]{v_{0,i}} - \sqrt[3]{v_{0,j}}\right)^2}{\sqrt[3]{v_{0,i} v_{0,j}}}$$
(7)

where *P* is the pressure; *R* is the universal gas constant; *T* is the absolute temperature; *v* is the molar volume of the mixture; N_m is the lattice coordination number in close-packing, which is 18 to molecule-molecule square-well width (δ) equals to 0.5 (Lee and Sandler, 1987); *NC* is the number of components; *x* is the mole fraction; ε is the energy parameter of molecule-molecule square-well potential; *k* is the Boltzmann constant; v_0 is the molar volume of the close-packed; η , y_1 , y_2 , y_3 , and Δ are parameters of BMCSL model, which are functions of v_0 , and *i*, *j*, and *l* refers to components of the mixture. The v_0 is related to the diameter of molecules (σ) as following equation shows:

$$v_{0,i} = \frac{N_{av}\sigma_i^{\ 3}}{\sqrt{2}} \tag{8}$$

where N_{av} is the Avogadro number.

Mansoori *et al.* (1971) compared the results of compressibility factor calculated by BMCSL equation with Monte Carlo (MC) and Molecular Dynamics (MD) binary mixture of hard spheres simulations. The BMCSL results were in agreement with those obtained by both simulations, mainly, with the MD calculations. In addiction, the authors reported that BMCSL equation was able to accurately reproduce the values of thermodynamic functions obtained by MD binary mixture of hard spheres simulations.

The attractive term of Equation 1 was obtained from a local composition model for coordination number developed by Lee *et al.* (1985) from lattice gas theory. Those models are based on the idea that, because of the attractive forces, the molecules in the first coordination shell of a central molecule are not distributed randomly. Thus, naturally appears a density-dependent mixing rule in the coordination number model that allowed better prediction of phase behavior of nitrogen and n-butane mixture, without correlative binary parameters and same performance if these parameters was used, than the van der Waals one-fluid mixing rules (Lee *et al.*, 1989; Shibata and Sandler, 1989). The activity coefficient model from the local composition model presented less correlated and less temperature parameters dependent than the Margules, van Laar, Wilson and UNIQUAC model for aqueous-organic binary mixtures (Lee and Sandler, 1987).

2.2. Development of the equation of state for confined fluids

According to the Statistical Thermodynamics (Sandler, 1990), the canonical partition function (Q) for mixtures is:

$$Q(T,V,N_1,N_2,...,N_{NC}) = \prod_{i=1}^{NC} \left[\frac{(q_i \lambda_i^{-3})^{N_i}}{N_i!} \right] V_f^N exp\left(\int_{\infty}^T \frac{E_{conf}}{kT^2} dT \right)$$
(9)

where V is the total volume of the mixture, N is the number of molecules, q is the internal partition function, λ is the de Broglie wavelength, V_f is the free volume, and E_{conf} is the

configurational energy. In the context of the Generalized van der Waals Theory (Sandler, 1990), it is necessary to define expressions for V_f , and E_{conf} to model the system.

Assuming that the molecule-wall and molecule-molecule interactions are described by a square-well potential and the pairwise approximation for those interactions, the configurational energy of the confined mixture can be defined as (Barbosa *et al.*, 2018):

$$E_{conf} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=l}^{NC} \left(-\frac{N_j}{2} N_{c,ij} \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \right) - NF_p \varepsilon_p$$
(10)

where $N_{c,ij}$ is the coordination number, which describes the molecules of component *i* interacting with one central molecule of component *j*; ε_p is the mean energy parameter of the molecule-wall interaction; and F_p is the fraction of the fluid molecules that interact with the pore wall. The local composition model extended to mixtures by Lee and Sandler (1987) was chosen to $N_{c,ij}$ description. However, for a confined fluid, the coordination number depends on the confinement dimensions. Thus, the original expression of $N_{c,ij}$ was modified by a factor *h* that comprises this dependency. Besides that, as well as the reciprocal of *v* is ρ , the mean molar density of the mixture, and the reciprocal of $v_{0,i}$ is $\rho_{max,i}$, the molar density of the structuring to which the fluid molecules are subjected. Therefore, in our description $v_{0,i}$ was substituted by $\rho_{max,i}$ previously proposed by Travalloni *et al.* (2010a). Both F_p and *h* will be detailed later.

$$N_{c,ij} = \frac{x_i N_m \exp\left(\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}/2kT\right)}{8v \left[\rho_{max,i}^{-1/3} + \rho_{max,j}^{-1/3}\right]^{-3} + \left[\exp\left(\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}/2kT\right) - 1\right]}h$$
(11)

$$\rho_{max,i}\sigma_{i}^{3}N_{av} = 1.158 - 0.479 \exp\left[0.621\left(0.5 - \frac{r_{p}}{\sigma_{i}}\right)\right] + 0.595 \exp\left[4.014\left(0.5 - \frac{r_{p}}{\sigma_{i}}\right)\right]$$
(12)

where r_p is the pore radius. It is important to report that σ_i was calculated through its relation with $v_{0,i}$ presented in Equation 8. In addiction, ε_i and $v_{0,i}$ were estimated from pure fluid critical point data using the pure limit of Equation 1, i.e., when x_i and *NC* are equal to 1 in Equations 1-7.

The free volume assumed in the model development was obtained by integration in V of BMCSL equation of state (P^{BMCSL}) modified by substitution of $v_{0,i}$ for $\rho_{max,i}$, which transformed η ; y_1 ; y_2 ; and y_3 into confined dimensions dependent terms (subscript p identifies this). The methodology used was inspired by Sandler (1990), who reported the free volume to several equations of state commonly used in engineering.

$$V_{f} = V (l - \eta_{p})^{l - y_{p,3}} exp \left[\frac{\eta_{p} (-6 + 6y_{p,l} - 2y_{p,3}) + 3\eta_{p}^{2} (l - y_{p,l} + y_{p,2} + y_{p,3})}{2(l - \eta_{p})^{2}} \right]$$
(13)

2.5. The structural expressions and mixing rules

The f and F_p terms used in this work were previously proposed by Barbosa *et al.* (2016) and modified by new mixing rules proposed Barbosa *et al.* (2018). Both expressions were obtained by means of molecular simulation. The F_p satisfactory represented simulation data of the occupation of attractive pore region (region II of Figure 1) and f tends to 1/9 when the system tends to the close-packing ($r_p/\sigma \rightarrow 0.5$), so the maximum value of N_c becomes 2 and the limit of a one-dimensional structure is satisfied.

$$f = I - \frac{8}{9} exp \left[-m_{l} \left(\frac{r_{p}}{\sigma} - \frac{1}{2} \right)^{m_{2}} \right]$$
(14)

$$F_{p} = F_{pp} + \frac{\left(l - F_{pp}\right)exp\left[-b_{l}\left(\frac{kT}{\varepsilon_{p}}\right)^{T}\right]}{1 + b_{3}\left(\frac{\rho}{\rho_{max} - \rho}\right)^{b_{4}}}$$
(15)

$$F_{pp} = F_{pr} + 0.87 \left(1 - F_{pr} \left[1 - exp \left(-\frac{2.22\delta_p}{r_p} \right) \right]$$
(16)

$$F_{pr} = \frac{(r_p - \sigma/2)^2 - (r_p - \sigma/2 - \delta_p)^2}{(r_p - \sigma/2)^2}$$
(17)

$$b_{i} = C_{4i-3} + \frac{C_{4i-2}}{1 + C_{4i-1} \left(\frac{r_{p}}{2\delta_{p}}\right)^{C_{4i}}} , \quad i = 1, 2, 3, 4$$
(18)

where σ is the mean molecular diameter of the mixture; ρ is the molar density of the fluid; m_1 and m_2 are parameters, respectively, 0.760 and 0.512, that were fitted to the molecular simulation data of Barbosa *et al.* (2016); ρ_{max} is the mean molar density of the close-packed; F_{pr} is the random distribution of the fluid molecules inside the pore; F_{pp} is the packing limit of F_p ; $\delta_{p,i}$ is the mean square-well width; and $C_1 - C_{16}$ are universal parameters, which are presented in Table 1.

Table 1. Universal parameters											
C_1	C_2	C_{3}	C_4	C_5	C_6	C_7	C_{8}				
5899.89	11486.82	478.92	-2.34	7.71	0.0	0.0	0.0				
C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}				
0.0	73.67	1110.81	-2.38	1.99	0.0	0.0	0.0				

Table 1. Universal parameters

The mixing rules for mean parameters of confined mixture used in this work (ρ_{max} , σ , ε_p , and δ_p) were proposed by Barbosa *et al.* (2018). To ρ_{max} the one-fluid mixing rule was adopted, to the others parameters the linear mixing rules was adopted.

$$\frac{1}{\rho_{max}} = \sum_{i=1}^{NC} \left(\frac{x_i}{\rho_{max,i}} \right)$$
(19)

$$\sigma = \sum_{i=1}^{NC} (x_i \sigma_i)$$
⁽²⁰⁾

$$\boldsymbol{\delta}_{p} = \sum_{i=1}^{NC} \left(\boldsymbol{x}_{i} \boldsymbol{\delta}_{p,i} \right)$$
(21)

$$\varepsilon_p = \sum_{i=1}^{NC} (x_i \varepsilon_{p,i})$$
(22)

where $\delta_{p,i}$ is the square-well width for molecule-wall interaction to *i*th pure component. After the definition of the expressions for V_f and E_{conf} , the equation of state explicit for pressure and the chemical potential of *i*th component (μ_i) were obtained analytically, by means of the thermodynamic relations:

$$P = kT \left(\frac{\partial (lnQ)}{\partial V}\right)_{T,N_1,N_2,\dots,N_{NC}}$$
(23)
$$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial (lnQ)}{\partial N}\right)_{T,V,N_{j \neq i}}$$
(24)

Thus, the equation of state for confined mixtures explicit for pressure is presented in following expression:

$$\frac{P_{V}}{RT} = \frac{1 + \eta_{p} (1 - 3y_{p,1}) + \eta_{p}^{2} (1 - 3y_{p,2}) - \eta_{p}^{3} y_{p,3}}{(1 - \eta_{p})^{3}} - N_{m} \left\{ 1 - \frac{8}{9} exp \left[-m_{l} \left(\frac{r_{p}}{\sigma} - \frac{1}{2} \right)^{m_{2}} \right] \right\} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=l}^{NC} \left\{ \frac{x_{i} x_{j} \left[exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT} \right) - 1 \right]}{8v \left[\left(\rho_{max,i}^{-l/3} + \rho_{max,j}^{-l/3} \right) \right]^{-3} + \left[exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{2kT} \right) - 1 \right] \right\} + (25) + v \rho_{max} \frac{b_{l}^{l/b_{2}} b_{3} b_{4}}{b_{2}} \left(1 - F_{p,min} \left(\frac{1}{v \rho_{max}} - 1 \right)^{b_{4}+l} \left[1 + b_{3} \left(\frac{1}{v \rho_{max}} - 1 \right)^{b_{4}} \right]^{-2} \Gamma \left[-\frac{1}{b_{2}} \cdot b_{l} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{p}} \right)^{b_{2}} \right]$$

where Γ is the upper incomplete gamma function. The equation of state for pure confined fluids is a particular case of Equation 26. It can be obtained by doing $x_i = 1$ and NC = 1 in Equation 25.

2.3. Evaluations of the model

The equation of state for fluids confined in porous media developed in this work was evaluated as for the performance in the correlation of pure experimental isotherms and as for the prediction of mixture adsorption data, without additional correlative binary parameters. Firstly, the molecule-wall interaction parameters of the model ($\varepsilon_{p,i}$ and $\delta_{p,i}$) were estimated from pure experimental adsorption data using the pure limit of the equation of state. The optimization of the interaction parameters was performed by the particle swarm method (Schwaab et al., 2008). These optimized parameters were used to predict mixtures adsorption data from literature. The adsorbed amount of both pure and mixture was obtained by the resolution of the equilibrium condition, i.e., the equality of chemical potentials of each component between the bulk and the adsorbed phases. The approach adopted to resolve the equilibrium condition problem was the methodology developed by Travalloni et al. (2010a), which was based on method of Topliss et al. (1988). The critical point of the pure confined fluid was calculated from the classical conditions (the first and second derivatives of the pressure in respect to the molar volume at constant temperature are both equal to zero) and this system of equations was solved based on the Newton's method (Travalloni et al., 2010b), using different initial guesses of critical temperature and critical molar volume.

3. Results and Discussion

3.1. Correlation of experimental adsorption isotherms of pure fluids

The pure of the equation of state developed in this work was fitted to literature experimental data concerning the adsorption of pure fluids in porous media. Table 2 presents the main features of the considered adsorption systems, as well as the estimated parameters ($\varepsilon_{p,i}$ and

 $\delta_{p,i}$) for different fluids. The pore sizes are equivalent radius, consistent with the cylindrical pore approximation; they were calculated from the surface area and pore volume from literature of each adsorbent. Figures 2-6 presents the obtained fittings.

Adsorbent	r_p (nm)	Adsorbate	σ (nm)	$\varepsilon_{p,i}/k$ (K)	$\delta_{_{p,i}}/\sigma$	Reference
MCM-41	1.35	CO_2	0.31	1373.20	0.3631	He and Seaton
molecular		ethane	0.35	1306.91	0.3515	(2003)
sieve						
MCM-41	2.04	methane	0.31	1364.40	0.0920	Yun et al.
molecular		ethane	0.35	1340.78	0.3503	(2002)
sieve						
MSC-5A	1.72	methane	0.31	2130.56	0.2230	Nakahara <i>et al</i> .
molecular		ethane	0.35	3245.64	0.1665	(1974)
sieve						
JX101	0.69	methane	0.31	1842.14	0.1539	Wu et al.
activated		nitrogen	0.30	1489.37	0.1525	(2005)
carbon		hydrogen	0.23	597.46	0.1404	_
DAY-55	0.83	toluene	0.46	3913.03	0.2484	Sakuth et al.
zeolite		1-propanol	0.37	3554.56	0.2675	(1998)

Table 2. Estimated parameters from adsorption experimental data of pure fluids.

The data sets exposed in Figures 2 and 3 correspond to separations on molecular sieve MCM-41, a solid structured by long cylindrical pores with few interconnections. Thus, this solid is very appropriate for the evaluation of the model, which is based on the approximation of

cylindrical pores. As can be seen in Figures 2 and 3, the model provided good correlation only for methane, compound for which the isotherm resembles type I of the IUPAC classification (Brunauer *et al.*, 1940). For the others compounds, CO_2 and ethane, which isotherms resembles type IV, more complex than type I, the model provided unsatisfactory correlation. Better correlations for these data sets were obtained by Travalloni *et al.* (2010a) and Barbosa *et al.* (2018), however, the first authors also found a large deviation in saturation region for ethane as can be seen in Figure 3.

Figures 4-6 presents the data sets of separations on molecular sieve MSC-5A, activated carbon JX101, and dealuminated Y-zeolite DAY-55, respectively. In general, the model provided good correlation of the experimental data for all compounds of these data sets. Although these presented isotherms are simple (type I), the solids JX101 and DAY-55 have non-cylindrical pores (respectively, slit and spherical), which demonstrates the versatility of the proposed model.

3.3. Prediction of mixture adsorption

From the estimated parameters, the model was submitted to the prediction of mixing isotherms without additional correlative binary parameters. The results of the prediction of the model are presented in Figures 7-12.

The first and second results (Figure 7 and 8) are related with the adsorption of CO_2 /ethane binary mixture on molecular sieve MCM-41 at 264.4 K, 0.15 MPa and 1.49 MPa, respectively (He and Seaton, 2003). For less pressure, the model presented unsatisfactory performance of prediction. On the other hand, for the higher pressure, the prediction performance of the model was good, despites of deviation close to equimolarity for CO_2 . It is possible to note from results of correlation reported in Figure 2 that, for low pressures, there is a significant deviation in the correlation results for both compounds of the mixture. For high pressures, the deviation is less significant.

Figure 9 presents the data set of a binary mixture of methane and ethane adsorbed on molecular sieve MCM-41 at 264.75 K and 1.70 MPa (Yun *et al.*, 2002), and the prediction of the model. For both compounds, in general, the model provided good performance of prediction, however, there are some deviation on prediction of methane for greater concentrations of this compound.

The adsorption of methane/ethane binary mixture on molecular sieve MSC-5A at 303.15 K and 40.0 MPa (Konno *et al.*, 1985), and the prediction of the model are showed in Figure 10. The model presented good prediction performance for both compound in the entire concentration range.

The only ternary data set is exposed in Figure 11. This data set is composed by a ternary mixture of methane (52.8%), nitrogen (23.6%) and hydrogen (23.6%) adsorbed on activated carbon JX101 at 298 K (Wu *et al.*, 2005). The model presented good prediction performance for methane and nitrogen. Although the model had presented good correlation result to hydrogen (Figure 5), the prediction performance to this compound was unsatisfactory.

Figure 12 shows the last result of prediction, toluene and 1-propanol adsorbed on dealuminated Y-zeolite DAY-55 at 318.15 K and 1.05 kPa (Sakuth *et al.*, 1998), and the model prediction. The model was unable to predict this data set, however, the van der Waals based model for confined fluid proposed by Travalloni *et al.* (2010a) presented good prediction performance to this experimental data.

The deviations observed for the two last results could be associated to the fact that the adsorbents do not have cylindrical pores, activated carbon JX101 has slit pores and dealuminated Y-zeolite DAY-55 has spherical pores. Furthermore, the own simplifying

hypothesis of the model, which are perfect spherical molecules; interactions described by square-well potential; and homogeneous walls of cylindrical pores, could be a source of error.

3.3. Critical behavior of confined pure fluids

Figure 13 presents the predicted critical behavior of nitrogen, showing the variation of mechanically stable critical points with r_p and $\varepsilon_{p,i}$. Symbols T_{cr} e ρ_{cr} represent, respectively, the critical temperature and molar density reduced by the properties of the bulk fluid.

The confinement repulsive effect ($\varepsilon_{p,i} = 0$) reduces N_c as r_p decreases, leading to the suppression of the phase transition region (reduction in T_c). The introduction of the molecule-wall attractive contribution causes a deviation from the predicted behavior for $\varepsilon_{p,i} = 0$, which is accentuated by the increase of $\varepsilon_{p,i}$, as observed for a model based on the van der Waals equation of state (Travalloni *et al.*, 2010b). However, there is a minimum value of $\varepsilon_{p,i}$ (about 300 K) above which this deviation exists. This limit was also observed for the model of Travalloni *et al.* (2010b), although it was not reported by these authors.

When $\varepsilon_{p,i}$ is small ($\varepsilon_{p,i}/k = 375$ K), the model predicts only one critical point for each r_p . The increase of the attractive contribution ($\varepsilon_{p,i}/k = 500$ K and 1000 K) gives rise to regions where more than one critical point is predicted for each r_p . This results in two critical lines, one of which is discontinuous. Multiple critical points in confined fluids were indicated by molecular simulation (De Grandis *et al.*, 2007) and a perturbation theory model (Truskett *et al.*, 2001).

In the cases with two critical lines, only the discontinuous curve tends to the bulk behavior when $r_p \rightarrow \infty$ (even the line for $\varepsilon_{p,i}/k = 1000$ K). The other curves predict T_c values different from the bulk value for large pores, but they tend to $\rho_c = 0$ in this limit. So these critical lines are irrelevant in the bulk limit. However, this discontinuous line tends to $T_c = 0$ (and $v_c = 0$) when the system tends to the close-packing. This behavior is expected because in close-packing a fluid confined in cylindrical pores assumes a one-dimensional structure, therefore, it cannot undergo first-order phase transitions.

Travalloni *et al.* (2010b) analyzed critical behavior of nitrogen using their model extended to confinement based on van der Waals equation of state. The results of critical behavior predict by the model aim of this work, which is completely based on molecular simulation, are less complex then those obtained by the van der Waals based model.

4. Conclusion

An equation of state based on molecular simulation was analytically extended to modeling pure fluids and their mixtures confined in porous media. The obtained model has two parameters for each fluid related to the molecule-wall interaction, which can be estimated from pure adsorption data. The model is able to descript fluids at different confinement degrees, including bulk fluids, because of confinement effects were introduced in the model explicitly, using expressions based on molecular simulation. The equations of state provided good correlations of experimental adsorption data of pure fluids, which isotherms were not much complex. Severe deviations in prediction results were observed to fluids which the isotherms resembles type IV of IUPAC classification. Some deviations were also observed for systems composed by non-cylindrical pores. Thus, the model was sensitive to the structure of the adsorbents and to their own simplifying hypotheses. The critical point analysis suggested that the phase behavior of confined fluids can be severely affected by the confinement dimension and the wall attractive field. The molecule-wall interactions led to the prediction of two critical points.

References

Barbosa, G. D.; D'Lima, M. L.; Daghash, S. M. H.; Castier, M.; Tavares, F. W.; Travalloni, L. Cubic equations of state extended to confined fluids: new mixing rules and extension to spherical pores. *Chem. Eng. Sci.*,184 (2018), 52-61.

Barbosa, G. D.; Travalloni, L.; Castier, M.; Tavares, F. W. Extending an equation of state to confined fluids with basis on molecular simulations. *Chem. Eng. Sci.*, 153 (2016), 212-220.

Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. Adsorption of CO_2 from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure CO_2 adsorption. *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009), 3721-3728.

Boublik, T. J. Hard-sphere equation of state. J. Chem. Phys., 53 (1970) 471-472.

Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc., 62 (1940), 1723-1732.

Carnahan, N. F.; Starling, K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. J. Chem. Phys., 51 (1969), 635-636.

Cipolla, C. L.; Lolon, E. P.; Erdle, J. C.; Rubin, B. Reservoir modeling in shale-gas reservoirs. *SPE Reserv. Eval. Eng.*, 13 (2010), 638-653.

De Grandis, V.; Gallo, P.; Rovere, M. The phase diagram of confined fluids. *J. Mol. Liq.*, 134 (2007), 90-93.

Du, L.; Chu, L. Understanding Anomalous Phase Behavior in Unconventional Oil Reservoirs. *SPE Canadian Unconventional Resources Conference*, Alberta, 2012.

Gelb, L. D.; Gubbins, K. E.; Radhakrishnan, R.; Sliwinska-Bartkowiak, M. Phase separation in confined systems. *Rep. Prog. Phys.*, 62 (1999), 1573-1659.

He, Y.; Seaton, N. A. Experimental and computer simulation studies of the adsorption of ethane, carbon dioxide, and their binary mixtures in MCM-41. *Langmuir*, 19 (2003), 10132-10138.

Islam, A. W.; Patzek, T. W.; Sun, A. Y. Thermodynamics phase changes of nanopore fluids. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 25 (2015), 134-139.

Konno, M.; Shibata, K.; Saito, S. Adsorption of light hydrocarbon mixtures on molecular sieving carbon MSC-5A. J. Chem. Eng. Jpn., 18 (1985), 394-398.

Lee, K.,-H.; Dodd, L. R.; Sandler, S. I. The generalized van der Waals partition function.V. Mixture of square-well fluids of different sizes and energies. *Fluid Phase Equilib.*, 50 (1989), 53-77.
Lee, K. -H.; Lombardo, M.; Sandler, S. I. The generalized van der Waals partition function. II. Application to the square-well fluid. *Fluid Phase Equilib.*, 21 (1985), 177-196.

Lee, K.-H.; Sandler, S. I. The generalized van der Waals partition function – IV. Local composition models for mixtures of unequal size molecules. *Fluid Phase Equilib.*, 34 (1987), 113-147.

Mansoori, G. A.; Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; Leland Jr.; T. W. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 54 (1971), 1523-1525.

Nakahara, T.; Hirata, M.; Omori, T. Adsorption of hydrocarbons on carbon molecular sieve. *J. Chem. Eng. Data.*, 19 (1974), 310-313.

Sakuth, M.; Meyer, J.; Gmehling, J. Measurement and prediction of binary adsorption equilibria of vapors on dealuminated Y-zeolites (DAY). *Chem. Eng. Process.*, 37 (1998), 267-277.

Sandler, S. I. From molecular theory to thermodynamic models. Part 2: Mixtures. *Chem. Eng. Educ.*, 24 (1990), 80-88.

Schoen, M.; Diestler, D. J. Analytical treatment of a simple fluid adsorbed in a slit-pore. J. Chem. Phys., 109 (1998), 5596-5606.

Schwaab, M.; Biscaia Jr., E. C.; Monteiro, J. L.; Pinto, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chem. Eng. Sci.*, 63 (2008), 1542-1552.

Shibata, S. K.; Sandler, S. I. Critical evaluation of equation of state mixing rules for the prediction of high-pressure phase equilibria. *Ind. Eng. Chem, Res.*, 28 (1989), 1893-1898.

Thommes, M.; Cychosz, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, 20 (2014), 233-250.

Topliss, R. J.; Dimitrelis, D.; Preusnitz, J. M. Computational aspects of a non-cubic equation of state for phase-equilibrium calculations: effect of density-dependent mixing rules. *Comput. Chem. Eng.*, 12 (1988), 483-489.

Travalloni, L.; Castier, M.; Tavares, F. W.; Sandler, S. I. Thermodynamic modeling of confined fluids using an extension of the generalized van der Waals theory. *Chem. Eng. Sci.*, 65 (2010a), 3088-3099.

Travalloni, L.; Castier, M.; Tavares, F. W.; Sandler, S. I. Critical behavior of pure confined fluids from an extension of the van der Waals equation of state. *J. Supercrit. Fluid.*, 55 (2010b), 455-461.

Travalloni, L.; Castier, M.; Tavares, F. W. Phase equilibrium of fluids confined in porous media from an extended Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, 362 (2014), 335-341.

Truskett, T. M.; Debenedetti, P. G.; Torquato, S. Thermodynamic implications of confinement for a waterlike fluid. *J. Chem. Phy.*, 114 (2001), 2401-2418.

Wu, Q.; Zhou, L.; Wu, J.; Zhou, Y. Adsorption equilibrium of the mixture $CH_4 + N_2 + H_2$ on activated carbon. *J. Chem. Eng. Data*, 50 (2005), 635-642.

Yun, J.-H.; Düren, T.; Keil, F. J.; Seaton, N. A. Adsorption of methane, ethane, and their binary mixtures on MCM-41: experimental evaluation of methods for the prediction of adsorption equilibrium. *Langmuir*, 18(2002), 2693-2701.

Zarragoicoechea, G. J.; Kuz, V. A. Van der Waals equation of state for a fluid in a nanopore. *Phys. Rev. E*, 65 (2002), 021110–1-4.





Figure 1. Internal of a cylindrical pore, according to the square-well potential of moleculewall interaction (adapted from Travalloni *et al.*, 2010a).



Figure 2. Fitting of model (lines) to experimental adsorption data of pure CO₂ (circles) and ethane (squares) on MCM-41 at 264.6 K.



Figure 3. Fitting of model (lines) to experimental adsorption data of pure methane (circles) and ethane (squares) on MCM-41 at 264.75 K.



Figure 4. Fitting of model (lines) to experimental adsorption data of pure methane (circles) and ethane (squares) on MSC-5A at 303.15 K.



Figure 5. Fitting of model (lines) to experimental adsorption data of pure methane (circles), nitrogen (triangles) and hydrogen (squares) on JX101 at 298 K.



Figure 6. Fitting of model (lines) to experimental adsorption data of pure toluene (circles), and 1-propanol (squares) on DAY-55 at 318.15 K.



Figure 7. Prediction (lines) of binary mixture of CO₂ (circles) and ethane (squares) adsorbed on MCM-41 at 264.4 K and 0.15 MPa.



Figure 8. Prediction (lines) of binary mixture of CO₂ (circles) and ethane (squares) adsorbed on MCM-41 at 264.4 K and 1.49 MPa.



Figure 9. Prediction (lines) of binary mixture of methane (circles) and ethane (squares) adsorbed on MCM-41 at 264.75 K and 1.70 MPa.



Molar fraction of CH₄ in bulk phase

Figure 10. Prediction (lines) of binary mixture of methane (circles) and ethane (squares) adsorbed on MSC-5A at 303.15 K and 40.0 kPa.



Figure 11. Prediction (line) of ternary mixture of 52.8% methane (circles), 23.6% nitrogen (triangles) and 23.6% hydrogen (squares) on JX101 at 298 K.



Molar fraction of toluene in bulk phase Figure 12. Prediction (line) of binary mixture of toluene (circles) and 1-propanol on DAY-55 at 318.15 K and 1.05 kPa.



Figure 13. Nitrogen critical reduced temperature (a) and critical molar reduced density (b) predict by model with $\delta_p/\sigma = 0.5$ and $\varepsilon_p/k = 0$ K (solid), 375 K (dash-dot), 500 K (long dash), 1000 K (short dash).