UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO DE EQUAÇÃO DE ESTADO PARA FLUIDOS CONFINADOS

Leonardo Travalloni

ORIENTADORES Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc. Prof. Marcelo Castier, Ph. D.

Novembro de 2012

DESENVOLVIMENTO DE EQUAÇÃO DE ESTADO PARA FLUIDOS CONFINADOS

Leonardo Travalloni

Escola de Química / UFRJ – D. Sc.

Orientadores: Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc. Prof. Marcelo Castier, Ph. D.

Rio de Janeiro Novembro de 2012

Travalloni, Leonardo.

Desenvolvimento de equação de estado para fluidos confinados / Leonardo Travalloni – 2012.

x, 86 f.: il.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Marcelo Castier.

 Fluidos confinados. 2. Adsorção. 3. Equações de estado. – Teses. I. Tavares, Frederico Wanderley (Orient.). II. Castier, Marcelo (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

DESENVOLVIMENTO DE EQUAÇÃO DE ESTADO PARA FLUIDOS CONFINADOS

Leonardo Travalloni

Tese submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientada por:

(Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.)

(Marcelo Castier, Ph. D.)

Aprovada por:

(Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.)

(Heloísa Lajas Sanches, D. Sc.)

(Márcio Luis Lyra Paredes, D. Sc.)

(Pedro de Alcântara Pessôa Filho, D. Sc.)

(Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto, D. Sc.)

Rio de Janeiro Novembro de 2012

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de doutorado.

Ao Professor Stanley I. Sandler, da Universidade de Delaware (EUA), pela análise crítica de partes deste trabalho.

RESUMO

TRAVALLONI, Leonardo. **Desenvolvimento de equação de estado para fluidos confinados**; Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Marcelo Castier. Rio de Janeiro: UFRJ / Escola de Química, 2012. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

Com base na Teoria de van der Waals Generalizada, equações de estado cúbicas clássicas foram estendidas para descrever o comportamento de fluidos confinados em meios porosos. Cada poro foi considerado como um cilindro de superfície contínua e homogênea. As moléculas de fluido foram consideradas esféricas, interagindo entre si (interação molécula-molécula) e com as paredes dos poros (interação molécula-parede) através de potenciais de poço quadrado. Assumiu-se a hipótese de aditividade em pares para as partes atrativas dos potenciais de interação moléculamolécula e molécula-parede. A parte repulsiva desses potenciais foi modelada com base em dados da literatura referentes à compactação de esferas duras em cilindros. Os efeitos do raio de poro e da intensidade da interação molécula-parede sobre as propriedades do fluido foram representados explicitamente nos modelos, o que permite sua aplicação tanto a fluidos confinados como a fluidos não confinados, propiciando uma descrição consistente de sistemas de adsorção. Foram obtidos modelos contendo dois parâmetros ajustáveis para cada componente do fluido, relacionados à interação molécula-parede. Esses parâmetros foram estimados a partir de dados experimentais de adsorção de fluidos puros. Cálculos preditivos da adsorção de misturas foram realizados apenas com base no ajuste dos modelos a dados de adsorção dos componentes puros. O tipo de modelo deste trabalho se revelou capaz de descrever diversas formas de isoterma de adsorção e apresentou um bom desempenho na correlação da adsorção de fluidos puros. Um desempenho razoável foi observado para a previsão da adsorção de diferentes misturas binárias e uma mistura ternária, verificando-se que os modelos descrevem adequadamente o comportamento de sistemas de adsorção ideais e não ideais (incluindo sistemas azeotrópicos). O comportamento crítico previsto pelo tipo de modelo deste trabalho para fluidos puros confinados revelou-se complexo, porém contemplando diversos aspectos indicados por estudos teóricos da literatura, como a possibilidade da emergência de um segundo ponto crítico, devido à interação molécula-parede. Através de um algoritmo de cálculo de equilíbrio multifásico, demonstrou-se que os modelos propostos podem ser usados para investigar a configuração de fases fluidas formadas dentro de meios porosos homogêneos ou heterogêneos.

Palavras-chave: fluidos confinados, adsorção, equações de estado.

ABSTRACT

TRAVALLONI, Leonardo. **Development of equation of state for confined fluids**; Supervisors: Frederico Wanderley Tavares and Marcelo Castier. Rio de Janeiro: UFRJ / Escola de Química, 2012. Thesis (D. Sc. in Chemical and Biochemical Process Technology).

Based on the Generalized van der Waals Theory, classical cubic equations of state were extended to describe the behavior of fluids confined in porous media. Each pore was considered as a cylinder with a continuous and homogeneous surface. Fluid molecules were considered spherical, interacting with each other (molecule-molecule interaction) and with the pore walls (molecule-wall interaction) through square-well potentials. It was assumed the pairwise additivity hypothesis for the attractive parts of the molecule-molecule and molecule-wall interaction potentials. The repulsive part of these potentials was modeled on the basis of literature data concerning the packing of hard spheres in cylinders. The effects of pore radius and of the molecule-wall interaction intensity on fluid properties were explicitly represented in the models, which allows their application to both of confined and bulk fluids, providing a consistent description of adsorption systems. The obtained models contain two fitting parameters for each fluid component, related to molecule-wall interaction. These parameters were estimated from experimental data of pure fluid adsorption. Predictive adsorption calculations for mixtures were carried out based only on fitting of the models to adsorption data of the pure components. The kind of model of this work was able to describe different profiles of adsorption isotherm and has shown a good performance in the correlation of pure fluid adsorption. A reasonable performance was observed in the prediction of adsorption of different binary mixtures and one ternary mixture, and it was verified that the models properly describe the behavior of ideal and nonideal adsorption systems (including azeotropic systems). The critical behavior predicted by the kind of model of this work for confined pure fluids is complex, but it includes several features indicated by theoretical studies in the literature, such as the possibility of emergence of a second critical point, due to molecule-wall interaction. Through an algorithm of multiphase equilibrium calculation, it was shown that the proposed models can be used to investigate the fluid phase configuration inside homogeneous or heterogeneous porous media.

Keywords: confined fluids, adsorption, equations of state.

SIMBOLOGIA

а	parâmetro de energia de equações de estado cúbicas		
a_p	parâmetro de energia modificado pelo confinamento		
A_p	área superficial de um sólido poroso		
b	parâmetro de volume de equações de estado cúbicas		
b_p	parâmetro de volume modificado pelo confinamento		
С	constante da expressão de N_c para a equação de estado de van der Waals		
d	constante da expressão de N_c para a equação de estado de Redlich-Kwong		
Ε	função de mínimos quadrados		
E_{conf}	energia configuracional		
f _{pr}	função da temperatura da expressão de N_c para a equação de estado de Peng-Robinson		
f_S	função da temperatura da expressão de N_c para a equação de estado de Soave		
F	energia de Helmholtz		
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		
G	energia de Gibbs		
k	constante de Boltzmann		
n	número de mols de fluido		
Ν	número de moléculas de fluido		
N_{av}	número de Avogadro		
N_c	número de moléculas de fluido coordenando uma molécula central		
NC	número de componentes de uma mistura fluida		
NE	número de pontos experimentais		
NF	número de fases fluidas		
NL	número de graus de liberdade		
NR	número de regiões disponíveis à ocupação pelo fluido		
Р	pressão		
q	função de partição interna de uma molécula de fluido		
Q	função de partição canônica		
r	distância entre os centros de massa de duas moléculas de fluido		
r_p	raio de poro		
R	constante universal dos gases		
S	entropia molar		
S	entropia		

- *T* temperatura absoluta
- *u* potencial de interação entre duas moléculas de fluido
- *U* energia interna
- *v* volume molar
- V volume
- V_f volume livre
- V_p volume de poros de um sólido
- *x* fração molar numa mistura fluida

Letras gregas

- α_{PR} função da temperatura do parâmetro de energia da equação de estado de Peng-Robinson
- α_s função da temperatura do parâmetro de energia da equação de estado de Soave
- β volume excluído por molécula de fluido
- γ densidade molar global do fluido num sistema constituído por regiões distintas
- δ parâmetro de alcance da interação atrativa entre duas moléculas de fluido
- δ_p parâmetro de alcance da interação atrativa entre uma molécula de fluido e a parede do poro
- Δ função delta de Kronecker
- ε parâmetro de energia da interação atrativa entre duas moléculas de fluido
- ε_p parâmetro de energia da interação atrativa entre uma molécula de fluido e a parede do poro
- η fator de distribuição de uma espécie em uma fase fluida
- θ função geométrica da expressão de F_p
- κ parâmetro de interação binária
- λ comprimento de onda de de Broglie
- μ potencial químico
- μ_0 potencial químico de referência
- ξ porosidade média de um leito de esferas duras compactadas em um cilindro
- ρ densidade do fluido
- ρ_{max} densidade molecular do fluido compactado modificada pelo confinamento
- σ diâmetro das moléculas de fluido
- φ fração volumétrica de uma fase numa região de fluido
- Φ parte atrativa do potencial químico de fluidos puros confinados
- Ψ parte atrativa das equações de estado para fluidos confinados
- *ω*_{PR} função do fator acêntrico do parâmetro de energia da equação de estado de Peng-Robinson

- ω_{S} função do fator acêntrico do parâmetro de energia da equação de estado de Soave
- Ω parte atrativa do potencial químico de um componente de uma mistura fluida confinada

Índices

- *a* fase adsorvida
- c condição crítica
- *e* valor experimental
- g, G região disponível à ocupação pelo fluido
- *h*, *H* fase fluida
- *i*, *j* componentes de uma mistura fluida
- k ponto experimental
- *r* condição reduzida em relação à condição crítica do fluido não confinado
- s, S região disponível à ocupação pelo fluido
- t, T fase fluida
- v fase volumar
- w região volumar

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica	4
Capítulo 3 – Equações de estado para fluidos confinados	10
3.1 – Modelo baseado na equação de estado de van der Waals	10
3.1.1 – Fluidos puros ······	10
3.1.2 – Misturas	18
3.2 – Modelos baseados em outras equações de estado cúbicas	21
Capítulo 4 – Metodologias de avaliação dos modelos	26
4.1 – Cálculo da adsorção de fluidos puros	26
4.2 – Métodos de cálculo das raízes reais e	
mecanicamente estáveis da equação de equilíbrio de adsorção de fluidos puros	27
4.3 – Estimação dos parâmetros de interação molécula-parede de fluidos puros	31
4.4 – Cálculo da adsorção de misturas	33
4.5 – Cálculo de ponto crítico de fluidos puros confinados	33
4.6 – Cálculo de equilíbrio multifásico de fluidos em meios porosos complexos	34
Capítulo 5 – Resultados da avaliação dos modelos	38
5.1 – Análise de sensibilidade do modelo para fluidos puros confinados	38
5.2 – Comportamento crítico previsto pelo modelo para fluidos puros confinados	43
5.3 – Avaliação dos modelos frente a dados experimentais de adsorção	52
5.3.1 – Modelo baseado na equação de estado de van der Waals	53
5.3.2 – Modelo baseado na equação de estado de Peng-Robinson	64
5.4 – Cálculo de equilíbrio multifásico de fluidos em meios porosos complexos	68
Capítulo 6 – Conclusões e sugestões ······	75
Referências ·····	77
Anexo I – Condição de equilíbrio termodinâmico para fases adsorvidas	83

Anexo II – Condição de estabilidade mecânica no plano $\mu vs. \rho$ para fluidos puros	85
Anexo III – Trabalhos publicados no período de doutoramento	86

Capítulo 1 – Introdução

Existe um amplo conhecimento a respeito do comportamento termodinâmico de fluidos em escala macroscópica. Porém, quando o tamanho de um sistema termodinâmico é reduzido a um nível nanométrico, as propriedades do sistema deixam de ser independentes de suas dimensões e geometria. Assim, as propriedades de um fluido confinado em pequenos espaços, como as cavidades de um sólido poroso, podem diferir significativamente daquelas observadas no estado não confinado (isto é, em escala macroscópica). Isso se deve à intensa restrição geométrica das moléculas do fluido e à interação entre essas moléculas e a superfície sólida. O efeito do confinamento sobre as propriedades do fluido se torna mais pronunciado conforme as dimensões do sistema diminuem.

O estudo do comportamento de fluidos confinados é fundamental para diversas aplicações. Um exemplo importante é a modelagem de fenômenos de adsorção, nos quais se baseiam vários processos de separação da indústria química. Uma das complexidades na modelagem de sistemas de adsorção é a representação da heterogeneidade estrutural e/ou química da maioria dos sólidos empregados como adsorventes, uma característica que pode influenciar intensamente o comportamento do sistema. Porém, de modo geral, modelos simples de adsorção não representam explicitamente o efeito da forma e do tamanho dos poros do adsorvente sobre as propriedades da fase adsorvida, atendo-se apenas à heterogeneidade química da superfície sólida. Isso constitui uma limitação à interpretação do comportamento de adsorção em sólidos caracterizados por largas distribuições de tamanho de poros.

Outra aplicação de grande relevância tecnológica do estudo de fluidos confinados é a modelagem de reservatórios naturais de petróleo, nos quais o fluido está retido em rochas porosas. Esse é um problema intrincado, não apenas devido à complexidade da mistura que constitui o fluido, como também pelo fato de que o meio poroso pode apresentar uma distribuição de tamanhos de poros, bem como uma distribuição de energias de adsorção. Aplicando um cálculo convencional de equilíbrio de fases a um sistema constituído por água e hidrocarbonetos em condições típicas de reservatórios de petróleo, verifica-se que o sistema pode apresentar três fases: uma fase aquosa, uma fase líquida orgânica e uma fase gasosa, com interfaces em posições definidas. No entanto, em reservatórios de petróleo reais não há interfaces tão bem definidas quanto aquelas que um cálculo convencional prediz. Há, na verdade, regiões de transição, conhecidas na literatura como WOC (*water-oil contact*) e GOC (*gas-oil contact*), nas quais coexistem fases vizinhas. Isso ocorre porque as transições de fase dentro de um meio poroso são afetadas pelas características do confinamento. Portanto, num mesmo nível de um reservatório de petróleo, o fluido pode ser líquido ou vapor, dependendo da dimensão e da natureza química do poro no qual as moléculas de fluido estão

confinadas. A capacidade de descrever esse comportamento com um modelo simples seria relevante para o projeto e a otimização de processos de extração de petróleo.

Dentre as diversas abordagens desenvolvidas para a modelagem de fluidos confinados, as mais completas são as técnicas de simulação molecular e a Teoria do Funcional da Densidade, que descrevem detalhadamente as propriedades locais de fluidos no interior de poros idealizados. Porém, essas abordagens demandam grande esforço computacional, dificultando sua aplicação a problemas mais complexos, como a distribuição de uma mistura multicomponente em um meio poroso intrincado (estrutural e/ou quimicamente heterogêneo). Dessa forma, é de grande interesse o desenvolvimento de modelos mais simples que descrevam o comportamento de fluidos confinados com menor detalhamento, mas que sejam suficientemente acurados para a aplicação em cálculos de engenharia.

Em aplicações nas quais é suficiente conhecer propriedades médias do fluido confinado (por exemplo, a densidade e a composição globais de uma mistura no interior dos poros de um adsorvente), uma equação de estado analítica representa uma das formas mais simples de calcular essas propriedades. Um modelo apropriado para esse fim deve representar explicitamente o efeito das principais variáveis que caracterizam o confinamento, isto é, o tamanho de poro e a intensidade da interação entre as moléculas de fluido e as paredes dos poros. Dessa forma, a mesma equação de estado poderia descrever o comportamento de um fluido confinado em poros de diferentes tamanhos, empregando-se os mesmos parâmetros. Um modelo com essas características seria especialmente útil para descrever sistemas complexos, como um reservatório de petróleo, com baixo custo computacional. Entretanto, o desenvolvimento de equações de estado analíticas para fluidos confinados ainda é muito incipiente.

O objetivo deste trabalho foi estender equações de estado cúbicas amplamente empregadas na Engenharia Química (como a equação de Peng-Robinson) à modelagem de fluidos confinados em meios porosos. Adotou-se a Teoria de van der Waals Generalizada para orientar o desenvolvimento dos modelos, que deveriam representar o efeito do tamanho de poro sobre as propriedades do fluido. Desse modo, obter-se-iam equações de estado aplicáveis tanto a fluidos confinados como a fluidos não confinados, o que proporcionaria uma descrição consistente de sistemas de adsorção. Além disso, de posse de um modelo com essas características, algoritmos atualmente empregados em cálculos de equilíbrio de fases macroscópicas poderiam ser facilmente adaptados a problemas de equilíbrio de adsorção.

A estrutura de apresentação deste trabalho é descrita a seguir. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o comportamento termodinâmico de fluidos confinados e sua modelagem através de equações de estado analíticas. O Capítulo 3 apresenta a base teórica e as hipóteses simplificadoras adotadas neste trabalho para o desenvolvimento de equações de estado

para fluidos puros e misturas confinados, bem como a formulação dos modelos obtidos. O Capítulo 4 apresenta as metodologias de cálculo empregadas na avaliação dos modelos desenvolvidos. Essa avaliação foi realizada tanto através de análises paramétricas como através da comparação dos modelos com dados experimentais de adsorção de fluidos puros e misturas. O Capítulo 5 apresenta os resultados da avaliação dos modelos. O Capítulo 6 apresenta as conclusões deste trabalho e algumas sugestões para sua continuação.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

A modelagem de fluidos confinados em meios porosos passou por um grande desenvolvimento nas últimas três décadas, devido ao progresso da Mecânica Estatística e da simulação molecular de interfaces fluidas. Técnicas propostas para o estudo de interfaces líquido-vapor e para a adsorção em superfícies sólidas foram estendidas a problemas de fluidos confinados em cavidades idealizadas (Nicholson e Parsonage, 1982; Rowlinson e Widom, 1982). Entretanto, a modelagem de sistemas de adsorção reais ainda apresenta dificuldades, especialmente quanto à representação adequada das diversas estruturas dos sólidos empregados como adsorventes. Assim, a maior parte dos trabalhos nessa área representa os poros do adsorvente através de geometrias regulares simples, destacando-se a geometria retangular (confinamento entre duas superfícies planas, paralelas e infinitas) e a cilíndrica (que consiste em uma superfície cilíndrica infinita na direção axial), embora também tenham sido abordadas cavidades esféricas (Woods *et al.*, 1988; González *et al.*, 1998) e estruturas porosas amorfas (Alvarez *et al.*, 1999; De Grandis *et al.*, 2007).

Outra dificuldade na modelagem de fluidos confinados é a descrição do campo de forças do sistema como um todo, que deve ser definido *a priori*, de forma a representar as interações efetivas entre as moléculas de fluido dentro dos poros (interações molécula-molécula) e as interações entre as moléculas de fluido e as da parede sólida (interações molécula-parede). As interações molécula-molécula dentro dos poros são geralmente consideradas idênticas às que ocorrem na ausência do confinamento, ou seja, o efeito do campo da superfície sólida sobre essas interações é considerado desprezível. Para a representação das interações molécula-parede, a parede do poro pode ser representada por sua estrutura atômica característica ou aproximada por uma superfície contínua (neste caso, a influência do sólido sobre as moléculas de fluido é tratada como um campo externo). Esta aproximação é mais adequada para temperaturas elevadas ou quando as moléculas de fluido são muito maiores que as distâncias entre os átomos da parede (Evans, 1990; Gelb *et al.*, 1999). Frequentemente, ambas as formas de interação intermolecular são descritas por potenciais do tipo Lennard-Jones, devido a sua expressão matemática simples que representa as principais características da interação entre moléculas simples.

Para o estudo de fluidos confinados em poros idealizados, a simulação molecular através do método estocástico de Monte Carlo (Van Megen e Snook, 1985; Panagiotopoulos, 1987) é, provavelmente, a abordagem mais exata, porém mais exigente no que se refere ao esforço computacional. Menos exatas e detalhadas, porém menos intensivas computacionalmente, são as abordagens baseadas na aproximação de campo médio para as interações atrativas do sistema (molécula-molécula e molécula-parede). Dentre estas abordagens, destacam-se os modelos de rede (Nakanishi e Fisher, 1983; Röcken e Tarazona, 1996) e a Teoria do Funcional da Densidade (Evans

et al., 1986; Balbuena e Gubbins, 1993), que fornecem sistemas de equações não lineares a serem numericamente resolvidos para a obtenção do perfil de densidade do fluido no interior do poro. As propriedades termodinâmicas do fluido confinado são então expressas aproximadamente em função de sua densidade local.

As transições de fase em fluidos confinados são um de seus aspectos que têm recebido mais atenção na literatura. O confinamento provoca o deslocamento das transições típicas de fluidos não confinados (por exemplo, a transição líquido-vapor, chamada de condensação capilar quando ocorre dentro de um poro) e ainda induz outros tipos de transição, associados à interface sólido-fluido (por exemplo, a formação de camadas de fluido sobre a superfície sólida ou o molhamento da mesma). Além disso, alguns trabalhos teóricos (Truskett *et al.*, 2001) e de simulação (Alvarez *et al.*, 1999; De Grandis *et al.*, 2007) indicam que um fluido puro sob confinamento pode apresentar um segundo ponto crítico, relacionado a uma transição líquido-líquido na qual as duas fases exibem densidades diferentes.

Em relação à condensação capilar, resultados experimentais (Wong et al., 1993; Thommes et al., 1995; Hiejima e Yao, 2004; Arakcheev et al., 2008) sugerem que um fluido confinado tem sua temperatura crítica reduzida e sua densidade crítica aumentada em relação às propriedades observadas na ausência do confinamento. Além disso, alguns experimentos indicam que o desvio na temperatura crítica devido ao confinamento aumenta linearmente com o inverso do tamanho de poro (Thommes e Findenegg, 1994; Morishige e Shikimi, 1998). Essa relação linear foi corroborada tanto por um modelo de rede como por simulação molecular (Vishnyakov et al., 2001), porém relações não lineares também foram observadas em simulações recentes (Vortler, 2008; Jana et al., 2009; Singh et al., 2009). Quanto ao efeito do confinamento sobre a densidade crítica, resultados teóricos e de simulação sugerem que essa propriedade aumenta em poros atrativos, mas o inverso ocorre em poros puramente repulsivos (Alvarez et al., 1999; Spöler e Klapp, 2003; Jiang e Sandler, 2005; De Grandis et al., 2007). No entanto, relações não monotônicas entre a densidade crítica e o tamanho de poro foram verificadas para ambos os tipos de poro (Vishnyakov et al., 2001; Jana et al., 2009; Singh et al., 2009). Também tem sido estudada a dependência do ponto crítico do fluido em relação à intensidade da interação molécula-parede. Em trabalhos recentes, foi previsto um comportamento não monotônico para a temperatura crítica, que exibiu um máximo para uma intensidade intermediária da interação molécula-parede, enquanto a densidade crítica exibiu um aumento monotônico em função do aumento da intensidade dessa interação (Zhang e Wang, 2006; Singh e Kwak, 2007; Rosch e Errington, 2008).

Abordagens sofisticadas, como as técnicas de simulação molecular, são essenciais para o estudo do comportamento de fluidos confinados em nível microscópico. Por outro lado, há situações nas quais é suficiente conhecer as propriedades globais de um fluido confinado, como no

cálculo da quantidade adsorvida de cada componente de uma mistura, necessário ao projeto e à simulação de processos de separação por adsorção. Esse tipo de aplicação demanda modelos simples, com pequena exigência computacional. Há duas classes de modelos que satisfazem a esse requisito: modelos tradicionais de adsorção e equações de estado analíticas para fluidos confinados (de desenvolvimento mais recente).

Modelos de adsorção são formulados com base em uma abordagem similar à teoria de soluções de McMillan-Mayer (Hill, 1960). Nessa abordagem, o sólido adsorvente é representado por um campo de forças no qual estão imersas as moléculas de fluido adsorvidas. Assim, a fase sólida influencia indiretamente as propriedades da fase adsorvida através da modificação da interação molécula-molécula característica do fluido não confinado. Nos modelos derivados dessa abordagem, portanto, parâmetros que caracterizem as interações intermoleculares dependem da temperatura e das propriedades do adsorvente empregado, o que representa uma limitação à aplicação desses modelos, pois exige a determinação de um conjunto de parâmetros específico para cada condição do sistema. Além disso, modelos tradicionais de adsorção não são aplicáveis à fase volumar, o que torna necessária a adoção de um modelo diferente para essa fase (uma equação de estado convencional para fluidos não confinados) e diminui a consistência do tratamento teórico de sistemas de adsorção. De modo a compatibilizar os modelos adotados para as fases volumar e adsorvida, introduz-se na equação de equilíbrio a constante de Henry de adsorção, que representa mais um parâmetro a ser determinado para completar a descrição do sistema. Essa constante também depende da temperatura e do adsorvente empregado, devido à influência da interação molécula-parede.

Os modelos de adsorção se dividem em dois grupos, de acordo com o arcabouço teórico em que estão fundamentados. O primeiro grupo se baseia na Termodinâmica Clássica, a partir de uma generalização da teoria de soluções (Van Ness, 1969). Desse grupo, destaca-se o modelo IASM (*Ideal Adsorbed Solution Model*), de Myers e Prausnitz (1965), adequado a sistemas simples a baixas pressões, e as diversas modificações desse modelo desenvolvidas por vários autores para torná-lo adequado a sistemas mais complexos. O segundo grupo de modelos de adsorção se baseia na Termodinâmica Estatística, que descreve o comportamento de um sistema macroscópico a partir das propriedades de seus constituintes em nível molecular. O desenvolvimento da teoria estatística aplicada à adsorção se deve a diversos autores (Lages, 2001).

Equações de estado para fluidos confinados podem ser obtidas na forma de expressões analíticas e fechadas quando se negligencia a variação local da densidade do fluido no interior dos poros. Essa simplificação tende a ser inadequada para poros muito pequenos, nos quais o efeito do confinamento é muito intenso, podendo resultar em grandes flutuações na densidade do fluido ao

longo da direção normal à parede do poro. Porém, uma equação de estado analítica minimiza o esforço computacional necessário para o cálculo das propriedades globais de qualquer sistema.

Uma equação de estado apropriada à modelagem de fluidos confinados deve proporcionar uma relação explícita entre as variáveis características de fluidos não confinados (pressão, temperatura e densidade) e as variáveis relacionadas à influência do confinamento sobre as propriedades do fluido (tamanho característico de poro e intensidade da interação molécula-parede). Poucos modelos dessa natureza foram apresentados na literatura, os quais têm se restringido a fluidos puros constituídos por moléculas simples confinadas em poros regulares.

Uma família de equações de estado analíticas para fluidos confinados foi desenvolvida com base na hipótese de que as moléculas de fluido e as superfícies sólidas são impenetráveis, negligenciando-se as interações atrativas no sistema (Holovko e Dong, 2009; Kim *et al.*, 2011). Tais modelos se mostraram bastante acurados frente a resultados de simulação molecular, mas sua aplicação a sistemas reais é restrita, pois as interações atrativas molécula-parede têm um papel significativo no comportamento de fluidos confinados.

Zhu *et al.* (1999) desenvolveram uma equação de estado para fluidos confinados em poros cilíndricos a partir da formulação da teoria de interfaces, baseada nos conceitos de tensão superficial e curvatura da interface entre as fases volumar e adsorvida. A pressão do fluido, o tamanho de poro e a força da interação molécula-parede (modelada pelo potencial de Lennard-Jones) foram relacionados à espessura da camada adsorvida na parede do poro (isto é, à quantidade adsorvida). Esse modelo se mostrou capaz de descrever o comportamento de adsorção de nitrogênio em amostras de peneira molecular MCM-41 (um sólido mesoporoso) caracterizadas por diferentes tamanhos de poro. No entanto, essa modelagem é imprópria para sólidos microporosos, pois a pequena quantidade de moléculas de fluido no interior de cada microporo invalida a descrição termodinâmica da teoria de interfaces, apropriada a sistemas macro ou mesoscópicos.

Schoen e Diestler (1998) propuseram uma extensão da equação de estado de van der Waals para fluidos confinados em poros retangulares. Esses autores se basearam na Teoria de Perturbação, tomando como referência um fluido de esferas duras com densidade uniforme. A partir da aproximação de campo médio, foi definida uma correção sobre o estado de referência, relativa ao efeito atrativo das interações molécula-molécula e molécula-parede (ambas modeladas por potenciais de Lennard-Jones). A equação de estado obtida diferia da equação de van der Waals apenas quanto ao parâmetro de energia, o qual, para fluidos confinados, tornou-se uma função da distância entre as paredes sólidas. Esse modelo foi capaz de prever, qualitativamente, alguns efeitos do confinamento verificados experimentalmente para fluidos adsorvidos em mesoporos, como a condensação capilar e a redução da temperatura crítica do fluido em função da redução do tamanho de poro. No entanto, o modelo prevê que a densidade crítica do fluido independe do tamanho de poro, o que é uma consequência da hipótese de densidade uniforme do fluido confinado. Além disso, os autores relataram que seu modelo não descreve adequadamente a adsorção em condições próximas do ponto crítico do fluido não confinado. Para evitar esse problema, resultados de simulação molecular sugeriram a necessidade de considerar diferentes regiões no interior do poro, em função da distância em relação à parede. Dessa forma, as propriedades do fluido confinado resultariam das contribuições de cada região, o que permitiria a representação simplificada da variação da densidade do fluido na direção radial do poro.

Truskett *et al.* (2001) estenderam o modelo de Schoen e Diestler (1998) de modo a considerar a ocorrência de ligações hidrogênio entre as moléculas de fluido, visando à descrição do comportamento de fluidos associativos (por exemplo, a água) em confinamento. Porém, Giaya e Thompson (2002 a) observaram que as previsões desse modelo parecem ser muito sensíveis aos valores de alguns parâmetros, prejudicando o desempenho do modelo, e propuseram uma alteração no modo de contabilizar o efeito das ligações hidrogênio sobre as propriedades do fluido. Esta metodologia ainda foi estendida para poros cilíndricos, obtendo-se resultados preditivos compatíveis com observações experimentais relativas à adsorção de água em dois sólidos mesoporosos (Giaya e Thompson, 2002 b).

Zarragoicoechea e Kuz (2002) desenvolveram uma extensão da equação de estado de van der Waals para fluidos confinados em poros axialmente infinitos com seção transversal quadrada (de área finita). Esses autores partiram da formulação termodinâmica clássica aliada à premissa de que a pressão do fluido confinado tem caráter tensorial, dada a natureza anisotrópica do sistema. A interação molécula-molécula foi modelada por um potencial de Lennard-Jones e a interação atrativa molécula-parede foi negligenciada. Esse modelo foi empregado na predição das condições de condensação capilar do fluido, obtendo-se resultados comparáveis com os fornecidos por modelos de rede e simulações numéricas. Além disso, foram calculadas as temperaturas críticas de diversos fluidos adsorvidos em amostras de MCM-41 com diferentes tamanhos de poro, verificando-se uma boa concordância com resultados experimentais, sem o ajuste de nenhum parâmetro do modelo (Zarragoicoechea e Kuz, 2004). A partir do mesmo modelo, foram deduzidas expressões para diversas propriedades termodinâmicas do fluido confinado, avaliando-se o efeito do tamanho de poro sobre as mesmas (Meyra *et al.*, 2005). Porém, esse modelo também não é capaz de prever a variação da densidade crítica em função do grau de confinamento, em virtude do caráter de campo médio inerente à formulação.

Derouane (2007) propôs uma simples modificação da parte atrativa da equação de estado de van der Waals para tornar esse modelo adequado à predição da densidade de fluidos adsorvidos em sólidos microporosos, em condições afastadas da condição de saturação dos poros. À equação de estado original, foi adicionado um termo dependente do raio de poro, referente ao aumento da

pressão do fluido em função do aumento do seu grau de confinamento, conforme foi sugerido por um estudo experimental. O efeito repulsivo do confinamento foi negligenciado, devido a indicações experimentais de que o parâmetro de volume de van der Waals sofre pequena redução (da ordem de 15%) para fluidos confinados. Esse modelo foi capaz de descrever qualitativamente tanto a redução da temperatura crítica quanto o aumento da densidade crítica em função da redução do tamanho de poro. Embora a parte repulsiva da equação de van der Waals não tenha sido modificada, foi sugerida uma abordagem através da qual essa modificação poderia ser realizada, de modo a se obter um modelo mais apropriado para previsões quantitativas da adsorção de fluidos em sólidos micro e mesoporosos.

Até o presente, não foi desenvolvida uma equação de estado analítica, simples e acurada em uma ampla faixa de tamanhos de poro e densidades do fluido confinado (Kim *et al.*, 2011). Nesse contexto, ainda há muito espaço para a investigação de novas abordagens visando à obtenção de um modelo capaz de descrever o comportamento de fluidos confinados, especialmente em situações mais complexas, como a adsorção de misturas em meios porosos heterogêneos (caracterizados por diferentes tamanhos de poro e/ou diferentes intensidades da interação molécula-parede).

Capítulo 3 – Equações de estado para fluidos confinados

Em um trabalho seminal, alguns autores (Sandler, 1985; Lee et al., 1985; Sandler, 1990 a, b) investigaram a base teórica de diversas equações de estado amplamente utilizadas na Engenharia Química, expondo as várias hipóteses em nível molecular que estão por trás desses modelos. Dessa forma, foi demonstrado o modo como as equações de estado podem ser deduzidas (ou desenvolvidas) no contexto da Termodinâmica Estatística, empregando uma abordagem denominada de Teoria de van der Waals Generalizada. Neste trabalho, essa abordagem foi adotada para orientar o desenvolvimento de equações de estado adequadas à modelagem de fluidos confinados em meios porosos. Tais modelos foram concebidos como extensões de simples equações de estado cúbicas, nas quais foram incluídos termos relacionados aos efeitos das principais características do confinamento, isto é, o tamanho dos poros e a intensidade das interações entre as moléculas de fluido e as paredes dos poros. Assim, as equações de estado obtidas são capazes de descrever o comportamento de um fluido em função de seu grau de confinamento, sendo aplicáveis, portanto, a fluidos confinados e não confinados simultaneamente, o que propicia uma modelagem simples e consistente de fenômenos de adsorção. Para alcançar esse objetivo, foram admitidas diversas hipóteses a respeito do sistema adsorvente/adsorvato e os modelos resultantes dessas hipóteses foram obtidos analiticamente através de computação algébrica. A seguir, é apresentada a formulação dos modelos desenvolvidos neste trabalho.

3.1 – Modelo baseado na equação de estado de van der Waals

3.1.1 – Fluidos puros

De acordo com a Termodinâmica Estatística (Hill, 1960), as propriedades de um sistema fechado podem ser obtidas a partir da função de partição canônica:

$$Q(T,V,N) = \frac{\left(q\lambda^{-3}V_f\right)^N}{N!} \exp\left(\int_{\infty}^T \frac{E_{conf}}{kT^2} dT\right)$$
(3.1)

onde *T* é a temperatura absoluta, *V* é o volume total do sistema, *N* é o número de moléculas do fluido, *q* é a função de partição interna para uma molécula, λ é o comprimento de onda de de Broglie (contribuição translacional para a função de partição), *k* é a constante de Boltzmann, *V_f* é o volume livre e *E_{conf}* é a energia configuracional. No contexto da Teoria de van der Waals Generalizada, é preciso definir expressões para *V_f* e *E_{conf}* de modo a obter um modelo completo do

sistema. Os modelos adotados para V_f e E_{conf} determinam a parte repulsiva e a parte atrativa da equação de estado, respectivamente.

Diversas equações de estado cúbicas se baseiam na hipótese de que as moléculas de fluido são esferas duras que interagem entre si através do potencial de poço quadrado:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, r < \sigma \\ -\varepsilon, \sigma \le r \le (\sigma + \delta) \\ 0, r > (\sigma + \delta) \end{cases}$$
(3.2)

onde σ é o diâmetro das moléculas do fluido, *r* é a distância entre os centros de massa de duas moléculas quaisquer, ε é a energia de atração entre essas moléculas e (σ + δ) é a maior distância que permite a interação entre as duas moléculas. Valores dos parâmetros σ , ε e δ para diversas substâncias são relatados por Hirschfelder *et al.* (1964).

O volume livre é tipicamente modelado pela simples expressão:

$$V_f = V - N\beta = V - \frac{N}{\rho_{max}}$$
(3.3)

onde β é o volume excluído por molécula de fluido (isto é, o volume inacessível aos centros de massa de outras moléculas devido à repulsão *hardcore* intermolecular) e ρ_{max} é a densidade molecular do fluido na condição de compactação, sendo ambos constantes para um dado fluido não confinado. A densidade máxima de um fluido confinado difere daquela característica do fluido não confinado e é uma função das dimensões do confinamento, devido à estruturação das moléculas de fluido nas proximidades das paredes sólidas. Admitindo que o fluido é confinado em poros cilíndricos de raio r_p , a densidade máxima é uma função da relação r_p/σ . Essa relação pode variar de 0,5 (valor correspondente ao confinamento máximo das moléculas do fluido) até infinito (limite que representa um fluido não confinado).

Mueller (2005) estudou a compactação de esferas duras em cilindros e compilou dados da literatura (analíticos ou experimentais) relativos à variação da porosidade média do leito empacotado (ξ) em função da relação r_p/σ . No presente trabalho, esses dados foram bem representados através da expressão:

$$\xi = c_1 + c_2 \exp\left(c_3\left(0, 5 - \frac{r_p}{\sigma}\right)\right) - c_4 \exp\left(c_5\left(0, 5 - \frac{r_p}{\sigma}\right)\right)$$
(3.4)

onde $c_1 = 0,393684$, $c_2 = 0,250942$, $c_3 = 0,620861$, $c_4 = 0,311601$ e $c_5 = 4,01377$. A Figura 3.1 apresenta o ajuste da Equação 3.4 aos dados de Mueller (2005).



Figura 3.1 – Ajuste da Equação 3.4 aos dados de Mueller (2005).

De posse da Equação 3.4, a expressão correspondente para a densidade de compactação do fluido confinado foi obtida através da relação:

$$\rho_{max} = \frac{6(1-\xi)}{\pi\sigma^3} \tag{3.5}$$

O modelo definido pelas Equações 3.4 e 3.5 prevê o comportamento apresentado na Figura 3.2, onde se observa que a densidade de compactação é máxima para confinamento máximo do fluido ($r_p/\sigma = 0.5$) e mínima para r_p/σ aproximadamente igual a 1,11.



Figura 3.2 – Densidade de compactação do fluido em função do tamanho de poro.

Das Equações 3.4 e 3.5, verifica-se que $\rho_{max}\sigma^3 \rightarrow 1,15798$ quando $r_p/\sigma \rightarrow \infty$ (fluido não confinado), sendo que 99,9% desse limite são alcançados quando r_p é igual a apenas 10 σ . Esse limite foi usado como base para o cálculo do diâmetro equivalente das moléculas de fluido (σ), de modo a consolidar a consistência entre o modelo estendido para fluidos confinados e o modelo original (equação de estado de van der Waals). Para um fluido não confinado, são válidas as relações:

$$\rho_{max} = \frac{1,15798}{\sigma^3} = \frac{N_{av}}{b}$$
(3.6)

onde N_{av} é o número de Avogadro e *b* é o parâmetro de volume da equação de estado de van der Waals. Logo, o diâmetro equivalente das moléculas de fluido foi obtido da expressão:

$$\sigma = \sqrt[3]{1,15798} \frac{b}{N_{av}}$$
(3.7)

Dessa forma, o parâmetro *b* se faz presente nos modelos deste trabalho através do parâmetro σ . Os valores de σ previstos pela Equação 3.7 são próximos dos valores disponíveis na literatura para a interação intermolecular de diversas substâncias através do potencial de Lennard-Jones (Poling *et al.*, 2000).

A energia configuracional de um fluido não confinado está relacionada às interações intermoleculares que ocorrem em toda a extensão do fluido (interações molécula-molécula). Para um fluido confinado, porém, o modelo de E_{conf} deve contabilizar também as interações entre as moléculas do fluido e as paredes dos poros onde o fluido está confinado (interações moléculaparede). Admitindo que estas interações também ocorram através de um potencial de poço quadrado, o interior de um poro pode ser dividido em três regiões, conforme é ilustrado na Figura 3.3, onde δ_p é a largura do poço quadrado do potencial de interação molécula-parede.



Figura 3.3 – Regiões do interior de um poro definidas em função do potencial de interação molécula-parede.

Na Figura 3.3, a região I está além do alcance do campo atrativo exercido pela parede do poro; portanto, apenas interações molécula-molécula são contabilizadas nessa região. Na região II, as moléculas de fluido estão sujeitas ao campo da parede, de modo que, nessa região, são contabilizadas tanto as interações molécula-molécula como as interações molécula-parede. A região III é inacessível aos centros de massa das moléculas do fluido, devido à repulsão *hardcore* exercida pela parede do poro. Essas regiões foram consideradas apenas na contabilização das contribuições atrativas para o modelo, uma vez que o objetivo deste trabalho é descrever o fluido confinado como uma fase global dentro dos poros, negligenciando as variações locais de suas propriedades.

A energia configuracional de van der Waals (referente a fluidos não confinados) se baseia na hipótese de aditividade em pares para a parte atrativa do potencial de interação molécula-molécula. Estendendo essa hipótese para a parte atrativa do potencial de interação molécula-parede, a energia configuracional do fluido confinado é definida pela expressão:

$$E_{conf} = -\frac{N}{2} N_c \varepsilon - N F_p \varepsilon_p \tag{3.8}$$

onde N_c é o número de moléculas de fluido coordenando uma molécula central (número de coordenação molécula-molécula), ε_p é o parâmetro de energia da interação molécula-parede e F_p é a fração das moléculas de fluido que interagem com as paredes sólidas (isto é, a fração do fluido que ocupa a região II dos poros). Na Equação 3.8, a primeira parcela é a energia configuracional de van der Waals, que resulta das interações molécula-molécula, e a segunda parcela se refere às interações molécula-parede. Esta parcela foi formulada com base na premissa de que cada molécula de fluido presente na região II de um poro interage globalmente com a parede desse poro, considerada como uma superfície contínua e homogênea. Desse modo, o parâmetro ε_p representa uma energia efetiva de atração molécula-parede, integrada ao longo das direções axial e angular do poro. O efeito das extremidades do poro sobre o potencial de interação molécula-parede foi negligenciado.

Na base teórica da equação de estado de van der Waals, N_c é uma função linear da densidade do fluido. Para um fluido confinado, porém, N_c também depende da relação r_p/σ , pois a estrutura do fluido tende a se tornar unidimensional (isto é, N_c máximo igual a 2) quando o grau de confinamento se aproxima de seu máximo ($r_p/\sigma = 0.5$). De modo a respeitar esse limite, um fator geométrico empírico foi introduzido na expressão do número de coordenação molécula-molécula de van der Waals:

$$N_c = c\rho \left(1 - \frac{2}{5}\frac{\sigma}{r_p}\right) \tag{3.9}$$

onde *c* é uma constante e ρ é a densidade molecular global do fluido ($\rho = N/V$). O fator geométrico na Equação 3.9 (entre parênteses) se baseia na atribuição do valor 10 ao número de coordenação máximo de fluidos não confinados. Esse valor está entre os valores verificados empiricamente para líquidos típicos (Prausnitz *et al.*, 1999). Quando $r_p/\sigma \rightarrow \infty$ (fluido não confinado), a Equação 3.9 se reduz à função linear de van der Waals ($N_c = c\rho$). Quando $r_p/\sigma = 0.5$, o fator geométrico impõe a redução do número de coordenação de van der Waals por um fator de 5, resultando num N_c máximo igual a 2 para confinamento máximo do fluido.

Na Equação 3.8, o termo F_p representa, de modo simplista, a distribuição das moléculas de fluido dentro de cada poro. Esta distribuição é uma função complexa da temperatura, da densidade do fluido e do seu grau de confinamento. De modo a evitar esse complicado problema teórico, o termo F_p foi modelado pela expressão empírica:

$$F_{p} = F_{pa} + \left(1 - F_{pa}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_{p}}{kT}\right)\right) \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{max}}\right)^{\theta}$$
(3.10)

onde F_{pa} é a fração das moléculas de fluido que estão presentes na região II dos poros para distribuição aleatória das moléculas. Essa fração corresponde à relação entre o volume da região II de um poro e o volume do poro acessível aos centros de massa das moléculas do fluido (soma dos volumes das regiões I e II), conforme a expressão:

$$F_{pa} = \frac{\left(r_{p} - \sigma/2\right)^{2} - \left(r_{p} - \sigma/2 - \delta_{p}\right)^{2}}{\left(r_{p} - \sigma/2\right)^{2}}$$
(3.11)

A Equação 3.10 atende a diversos limites físicos do sistema. Quando $\rho \rightarrow \rho_{max}$ e/ou $T \rightarrow \infty$ (condições nas quais a atração molécula-parede não tem efeito sobre a estrutura do fluido), as moléculas se distribuem aleatoriamente no interior dos poros ($F_p = F_{pa}$). Quando $\rho \rightarrow 0$ e $T \rightarrow 0$ (condição na qual o efeito da atração molécula-parede é máximo), todas as moléculas do fluido ocupam a região II dos poros ($F_p = 1$). Dessa forma, o modelo representa a maior probabilidade de localização das moléculas de fluido nas proximidades das paredes dos poros, em virtude do campo atrativo exercido pelo sólido.

Ainda na Equação 3.10, o expoente θ é um termo geométrico que modula o efeito da densidade do fluido sobre sua distribuição no poro de acordo com o grau de confinamento. Quando a densidade do fluido é especificada, o número de moléculas confinadas num poro largo é maior que o número presente num poro estreito, mas a região II de ambos os poros possui a mesma largura (desde que a natureza química da superfície sólida seja a mesma em ambos os poros).

Assim, quando ρ aumenta, a região II no poro largo atinge a saturação para um valor de ρ menor que no poro estreito. Uma vez que a região II seja saturada, o aumento subsequente de ρ promove a saturação da região I, de modo que a estrutura do fluido confinado se aproxima da distribuição aleatória. Consequentemente, em poros mais largos, o fluido se torna aleatoriamente distribuído em menores densidades. Para representar esse comportamento, o expoente geométrico da Equação 3.10 foi definido pela expressão:

$$\theta = \frac{r_p}{\delta_p + \sigma/2} \tag{3.12}$$

A Figura 3.4 apresenta o efeito da densidade do fluido sobre sua distribuição dentro dos poros para diversos valores de θ , de acordo com a Equação 3.10 (o efeito da temperatura foi omitido, por simplicidade). Conforme θ aumenta, a estrutura do fluido confinado se torna menos sensível à variação de ρ nas proximidades da condição de compactação das moléculas. Isso corresponde ao favorecimento da distribuição aleatória do fluido com o aumento de r_p , o que é esperado, devido à diminuição do efeito das interações molécula-parede. Porém, quando $\rho \rightarrow 0$, a fração das moléculas de fluido que interagem com as paredes sólidas sempre atinge seu valor máximo (a unidade), independentemente de θ (ou seja, independentemente de r_p). Além disso, quando $r_p \leq (\delta_p + \sigma/2)$, todo o interior dos poros está ao alcance do campo atrativo das paredes (conforme a Figura 3.3), resultando em $F_p = F_{pa} = 1$, independentemente de T, ρ ou θ .



Figura 3.4 – Efeito da densidade do fluido sobre sua distribuição dentro dos poros (para $T \rightarrow 0$ ou $\varepsilon_p \rightarrow \infty$).

A equação de estado (explícita para pressão) e o potencial químico do fluido confinado foram obtidos analiticamente a partir das relações termodinâmicas:

$$P = kT \left(\frac{\partial (\ln Q)}{\partial V}\right)_{T,N}$$
(3.13)

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial N}\right)_{T,V}$$
(3.14)

Empregando a definição do parâmetro de energia da equação de estado de van der Waals:

$$a = \frac{N_{av}^2 c\varepsilon}{2} \tag{3.15}$$

e convertendo as variáveis de base molecular para base molar, foram obtidas as expressões finais da equação de estado e do potencial químico do fluido confinado:

$$P = \frac{RT}{v - b_p} - \frac{a_p}{v^2} - \theta \frac{b_p}{v^2} \left(1 - \frac{b_p}{v} \right)^{\theta - 1} \left(1 - F_{pa} \right) \left(RT \left(1 - \exp\left(-\frac{N_{av}\varepsilon_p}{RT} \right) \right) - N_{av}\varepsilon_p \right)$$
(3.16)

$$\mu = \mu_0 + RT \left(\ln\left(\frac{N_{av}\lambda^3}{v - b_p} \right) + \frac{b_p}{v - b_p} \right) - \frac{2a_p}{v} - \frac{2a_p}{v$$

onde *R* é a constante universal dos gases, *v* é o volume molar, μ_0 é o potencial químico de referência (relacionado à contribuição intramolecular para a função de partição) e a_p e b_p são os parâmetros de van der Waals modificados pelo confinamento:

$$a_p = a \left(1 - \frac{2}{5} \frac{\sigma}{r_p} \right) \tag{3.18}$$

$$b_p = \frac{N_{av}}{\rho_{max}} \tag{3.19}$$

Além dos parâmetros oriundos da equação de estado de van der Waals ($a \ e \ b$), que caracterizam o fluido, a Equação 3.16 contém mais dois parâmetros ($\varepsilon_p \ e \ \delta_p$), relacionados às interações molécula-parede. Os parâmetros $a \ e \ b$ são calculados a partir das propriedades críticas do fluido não confinado através das relações convencionais do modelo de van der Waals. Os parâmetros $\varepsilon_p \ e \ \delta_p$ dependem da natureza química do par adsorvente/adsorvato e podem ser

estimados a partir de dados experimentais de adsorção de fluidos puros. Conforme a formulação apresentada, o valor de ε_p deve ser maior ou igual a zero, de modo a representar um campo atrativo exercido pelas paredes dos poros sobre as moléculas de fluido. Quando o raio de poro é especificado, o valor de δ_p deve variar no intervalo $0 < \delta_p < (r_p - \sigma/2)$, o que se constata através da observação da Figura 3.3. Uma vez que os parâmetros de interação molécula-parede tenham sido estimados para uma dada temperatura, o comportamento de adsorção do fluido em outras temperaturas pode, em princípio, ser calculado sem qualquer esforço adicional. Isso constitui uma vantagem do modelo apresentado em relação a modelos comuns de adsorção, cujos parâmetros devem ser reajustados a diferentes conjuntos de dados experimentais para representar cada condição do sistema.

Quando $r_p/\sigma \rightarrow \infty$, a Equação 3.16 se reduz à equação de estado de van der Waals. Portanto, o modelo apresentado pode ser aplicado tanto a fluidos confinados como a fluidos não confinados. Além disso, o modelo pode ser aplicado à adsorção de fluidos em sólidos estruturalmente heterogêneos (isto é, com uma distribuição de tamanhos de poros). Neste caso, os mesmos valores dos parâmetros do modelo podem ser atribuídos a todos os poros. Por outro lado, no caso de adsorventes quimicamente heterogêneos (isto é, com uma distribuição de energias de adsorção), é possível atribuir valores diferentes de ε_p e de δ_p a cada microambiente químico do sólido.

3.1.2 – Misturas

O modelo desenvolvido para fluidos puros (item anterior) foi estendido para representar misturas multicomponentes confinadas. Segundo a Termodinâmica Estatística (Hill, 1960), a função de partição canônica de uma mistura é:

$$Q(T, V, N_1, N_2, \dots, N_{NC}) = \prod_{i=1}^{NC} \left(\frac{q_i^{N_i}}{\lambda_i^{3N_i} N_i!} \right) V_f^N \exp\left(\int_{\infty}^T \frac{E_{conf}}{kT^2} dT \right)$$
(3.20)

onde *NC* é o número de componentes, o índice i (i = 1, 2, ..., NC) se refere ao componente i e N é o número de moléculas total da mistura. Admitindo a hipótese de aditividade dos volumes excluídos por cada componente, o volume livre da mistura confinada é:

$$V_f = V - \sum_{i=1}^{NC} \left(\frac{N_i}{\rho_{max,i}} \right)$$
(3.21)

onde $\rho_{max,i}$ é a densidade de compactação do componente *i* puro em função do grau de confinamento (calculada a partir das Equações 3.4 e 3.5). A hipótese subjacente à Equação 3.21 é

compatível com a regra de mistura clássica de van der Waals para o parâmetro de volume da mistura não confinada (*b*).

Admitindo a hipótese de aditividade em pares das partes atrativas de todos os potenciais de interação (isto é, os potenciais molécula-molécula e molécula-parede para todos os componentes), a energia configuracional da mistura confinada foi modelada pela expressão:

$$E_{conf} = -\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{N_j}{2} N_{c,ij} \varepsilon_{ij} \right) - \sum_{i=1}^{NC} \left(N_i F_{p,i} \varepsilon_{p,i} \right)$$
(3.22)

onde $N_{c,ij}$ é o número de moléculas do componente *i* que interagem com uma molécula central do componente *j*:

$$N_{c,ij} = cx_i \rho \left(1 - \frac{2}{5} \frac{\sigma_{ij}}{r_p} \right)$$
(3.23)

e $F_{p,i}$ é a fração das moléculas confinadas do componente *i* que interagem com as paredes dos poros:

$$F_{p,i} = F_{pa,i} + \left(1 - F_{pa,i}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_{p,i}}{kT}\right)\right) \left(1 - \frac{x_i\rho}{\rho_{max,i}}\right)^{\theta_i}$$
(3.24)

Nas Equações 3.22-3.24, x_i é a fração molar do componente *i*, ρ é a densidade molecular total da mistura, $F_{pa,i}$ e θ_i são calculados pelas Equações 3.11 e 3.12, respectivamente, e ε_{ij} e σ_{ij} são dados pelas regras de combinação clássicas:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \tag{3.25}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{3.26}$$

Em princípio, a distribuição das moléculas de um componente dentro de um poro deve ser afetada pela presença dos demais componentes da mistura. Porém, a Equação 3.24 é uma extrapolação da expressão proposta para fluidos puros e, consequentemente, não prevê esse comportamento. Isso representa uma limitação do modelo para a descrição de misturas assimétricas, tanto no que se refere à diferença de tamanho das moléculas de cada componente como à diferença na intensidade da interação entre cada componente e as paredes dos poros.

A equação de estado e o potencial químico de cada componente da mistura confinada foram obtidos analiticamente das relações:

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

$$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial (\ln Q)}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{i \neq i}}$$
(3.27)
(3.28)

Empregando a Equação 3.15 para introduzir o parâmetro de energia de cada componente (a_i) e convertendo todas as variáveis para base molar, obtêm-se as expressões:

$$P = \frac{RT}{v - b_{p}} - \frac{a_{p}}{v^{2}} - \frac{1}{2} - \sum_{i=1}^{NC} \left(x_{i} \theta_{i} \frac{x_{i} b_{p,i}}{v^{2}} \left(1 - \frac{x_{i} b_{p,i}}{v} \right)^{\theta_{i}-1} \left(1 - F_{pa,i} \right) \left(RT \left(1 - \exp \left(-\frac{N_{av} \varepsilon_{p,i}}{RT} \right) \right) - N_{av} \varepsilon_{p,i} \right) \right)$$
(3.29)
$$\mu_{i} = \mu_{0,i} + RT \left(\ln \left(\frac{N_{av} x_{i} \lambda_{i}^{3}}{v - b_{p}} \right) + \frac{b_{p,i}}{v - b_{p}} \right) - \frac{2}{v} \sum_{j=1}^{NC} \left(x_{j} a_{p,ij} \right) - F_{pa,i} N_{av} \varepsilon_{p,i} + \left(1 - \left(\theta_{i} + 1 \right) \frac{x_{i} b_{p,i}}{v} \right) \left(1 - \frac{x_{i} b_{p,i}}{v} \right)^{\theta_{i}-1} \left(1 - F_{pa,i} \right) \left(RT \left(1 - \exp \left(-\frac{N_{av} \varepsilon_{p,i}}{RT} \right) \right) - N_{av} \varepsilon_{p,i} \right) \right)$$
(3.30)

onde a_p e b_p são os parâmetros de van der Waals da mistura modificados pelo confinamento:

$$a_{p} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \left(x_{i} x_{j} a_{p,ij} \right)$$
(3.31)

$$b_{p} = \sum_{i=1}^{NC} x_{i} b_{p,i}$$
(3.32)

sendo $b_{p,i}$ calculado pela Equação 3.19 e $a_{p,ij}$ definido por:

$$a_{p,ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{2}{5} \frac{\sigma_{ij}}{r_p} \right)$$
(3.33-a)

O modelo apresentado exibe um par de parâmetros de interação molécula-parede para cada componente da mistura. De posse de valores especificados ou estimados para esses parâmetros, o modelo pode ser empregado em cálculos preditivos da adsorção de misturas. Na regra de combinação representada pela Equação 3.33-a, ainda é possível incluir um parâmetro de interação binária para cada par de componentes (κ_{ij}), como é usual em aplicações práticas de equações de estado cúbicas:

$$a_{p,ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{2}{5} \frac{\sigma_{ij}}{r_p} \right) (1 - \kappa_{ij})$$
(3.33-b)

Usualmente, parâmetros de interação binária são ajustados a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias (não confinadas) para melhorar o desempenho das equações de estado na predição do comportamento de misturas com três ou mais componentes. No caso do modelo proposto para misturas confinadas, tais parâmetros podem ser ajustados a dados de adsorção de misturas binárias, de modo a melhorar a predição da adsorção de misturas mais complexas.

Quando $r_p \rightarrow \infty$, a Equação 3.29 se reduz à equação de estado de van der Waals aliada às regras clássicas de mistura e combinação. Logo, o modelo apresentado pode ser usado para descrever o comportamento de uma mistura fluida desde o estado não confinado até o extremo confinamento, usando o mesmo conjunto de parâmetros. Além disso, considerando um fluido confinado em múltiplos poros (como aqueles de um sólido adsorvente), o grande número de moléculas de fluido presentes no meio poroso atende ao limite termodinâmico, permitindo o uso dos modelos deste trabalho em associação com a formulação da Termodinâmica Clássica.

3.2 – Modelos baseados em outras equações de estado cúbicas

Assim como a equação de estado de van der Waals (vdW), as equações de Redlich-Kwong (RK), Soave (S) e Peng-Robinson (PR) também foram estendidas para a modelagem de fluidos puros e misturas confinados, segundo a metodologia apresentada no item 3.1. Os modelos assim obtidos foram denominados conforme a Tabela 3.1.

Modelo original	vdW	RK	S	PR
Modelo estendido	vdW-C	RK-C	S-C	PR-C

Tabela 3.1 – Denominação das equações de estado convencionais ou desenvolvidas neste trabalho.

A diferença fundamental entre as equações de estado cúbicas citadas na Tabela 3.1 reside no modelo do número de coordenação molécula-molécula. A Tabela 3.2 apresenta o modelo de N_c subjacente a cada equação de estado cúbica (Sandler, 1990 a) e a respectiva definição do parâmetro de energia para fluidos puros não confinados (*a*).

Modelo	N_c	а
vdW	сp	$\frac{N_{av}^2 c\varepsilon}{2}$
RK	$\frac{d}{\sqrt{T}}\ln\left(1+\beta\rho\right)$	$\frac{N_{av}^2 d\beta\varepsilon}{3}$
S	$f_s(T)\ln(1+\beta\rho)$	$\frac{N_{av}^2\beta\varepsilon}{2}\alpha_s(T)$
PR	$f_{PR}(T)\ln\left(\frac{1\!+\!\left(1\!+\!\sqrt{2}\right)\beta\rho}{1\!+\!\left(1\!-\!\sqrt{2}\right)\beta\rho}\right)$	$\sqrt{2}N_{av}^2etaarepsilonlpha_{PR}(T)$

Tabela 3.2 – Modelo de N_c e definição do parâmetro *a* para diversas equações de estado de fluidos puros não confinados.

Nas expressões da Tabela 3.2, *c* e *d* são constantes, enquanto f_S e f_{PR} são funções da temperatura que dão origem aos fatores α_S e α_{PR} , que são parte integrante do parâmetro de energia das equações de Soave e Peng-Robinson, respectivamente:

$$\alpha_m = \left(1 + \omega_m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right)^2 \quad ; \quad m = S \text{ ou } PR \tag{3.34}$$

onde T_c é a temperatura crítica do fluido não confinado e ω_S e ω_{PR} são as funções convencionais do fator acêntrico inerentes às duas equações de estado.

Para estender as expressões da Tabela 3.2 para fluidos confinados, substitui-se β pelo inverso de ρ_{max} (conforme a Equação 3.3), sendo a densidade de compactação do fluido expressa pelas Equações 3.4 e 3.5. Além disso, em cada modelo de N_c deve ser introduzido o fator geométrico presente na Equação 3.9. O restante da formulação e das hipóteses apresentadas no item 3.1.1 permanece válido para todas as equações de estado estendidas. Assim, todos os modelos obtidos para fluidos puros confinados têm a forma:

$$P = \frac{RT}{v - b_p} - \Psi - \theta \frac{b_p}{v^2} \left(1 - \frac{b_p}{v}\right)^{\theta - 1} \left(1 - F_{pa}\right) \left(RT \left(1 - \exp\left(-\frac{N_{av}\varepsilon_p}{RT}\right)\right) - N_{av}\varepsilon_p\right)$$
(3.35)

$$\mu = \mu_0 + RT \left(\ln\left(\frac{N_{av}\lambda^3}{v - b_p}\right) + \frac{b_p}{v - b_p} \right) - \Phi -$$

$$-F_{pa}N_{av}\varepsilon_p + \left(1 - \left(\theta + 1\right)\frac{b_p}{v}\right) \left(1 - \frac{b_p}{v}\right)^{\theta - 1} \left(1 - F_{pa}\right) \left(RT \left(1 - \exp\left(-\frac{N_{av}\varepsilon_p}{RT}\right)\right) - N_{av}\varepsilon_p\right)$$

$$(3.36)$$

onde $\Psi e \Phi$ são as partes atrativas da equação de estado e do potencial químico estendidos, respectivamente, as quais dependem do modelo original adotado. A Tabela 3.3 apresenta as expressões de $\Psi e \Phi$ para cada modelo estendido. Como o parâmetro *a* depende da temperatura nas equações de estado de Soave e Peng-Robinson (Tabela 3.2), a_p também é função de *T* nos modelos S-C e PR-C, devido à relação estabelecida na Equação 3.18. A modelagem do confinamento não alterou a forma dos termos originais de cada equação de estado, porém modificou os parâmetros *a* e *b* (através das Equações 3.18 e 3.19), além de ter introduzido um novo termo (última parcela da Equação 3.35). Quando $r_p/\sigma \rightarrow \infty$ (fluido não confinado), a Equação 3.35 dá origem às equações de estado originais.

Modelo	Ψ	Φ
vdW-C	$\frac{a_p}{v^2}$	$\frac{2a_p}{v}$
RK-C	$\frac{a_p}{\sqrt{T}v(v+b_p)}$	$\frac{a_p}{\sqrt{T}b_p} \left(\ln\left(1 + \frac{b_p}{v}\right) + \frac{b_p}{v + b_p} \right)$
S-C	$\frac{a_p(T)}{v(v+b_p)}$	$\frac{a_p(T)}{b_p} \left(\ln\left(1 + \frac{b_p}{v}\right) + \frac{b_p}{v + b_p} \right)$
PR-C	$\frac{a_p(T)}{v(v+b_p)+b_p(v-b_p)}$	$\frac{a_p(T)}{b_p}\left(\frac{\sqrt{2}}{4}\ln\left(\frac{v+(1+\sqrt{2})b_p}{v+(1-\sqrt{2})b_p}\right)+\frac{b_pv}{v(v+b_p)+b_p(v-b_p)}\right)$

Tabela 3.3 – Partes atrativas dos diferentes modelos obtidos para fluidos puros confinados.

Para obter os modelos para misturas confinadas, foi necessário revelar as expressões de $N_{c,ij}$ subjacentes às equações de estado originais para misturas. Porém, essas expressões dependem das regras de mistura e combinação adotadas, que devem ser definidas *a priori*. Analogamente ao item 3.1.2, as regras clássicas foram escolhidas e as expressões correspondentes de $N_{c,ij}$ e do parâmetro a_i são mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Modelo de $N_{c,ij}$ e definição do parâmetro a_i

Modelo	$N_{c,ij}$	a_i
vdW	$cx_i\rho$	$\frac{N_{av}^2 c \varepsilon_i}{2}$
RK	$\frac{d}{\sqrt{T}}\frac{x_i\sqrt{\beta_i\beta_j}}{\beta}\ln(1+\beta\rho)$	$\frac{N_{av}^2 d\beta_i \varepsilon_i}{3}$
S	$f_{S,ij}(T) \frac{x_i \sqrt{\beta_i \beta_j}}{\beta} \ln\left(1 + \beta \rho\right)$	$\frac{N_{av}^2\beta_i\varepsilon_i}{2}\alpha_{{}_{S,i}}(T)$
PR	$f_{PR,ij}(T) \frac{x_i \sqrt{\beta_i \beta_j}}{\beta} \ln\left(\frac{1 + \left(1 + \sqrt{2}\right)\beta\rho}{1 + \left(1 - \sqrt{2}\right)\beta\rho}\right)$	$\sqrt{2}N_{av}^2eta_iarepsilon_ilpha_{PR,i}ig(Tig)$

para diversas equações de estado de misturas não confinadas.

Na Tabela 3.4, β é dado pela regra de mistura clássica:

$$\beta = \sum_{i=1}^{NC} x_i \beta_i \tag{3.37}$$

A extensão das expressões da Tabela 3.4 para misturas confinadas é análoga ao que foi descrito para fluidos puros, isto é, β_i é substituído em termos de $\rho_{max,i}$ e os modelos de $N_{c,ij}$ são multiplicados pelo fator geométrico presente na Equação 3.23. Todos os modelos obtidos para misturas confinadas têm a forma:

$$P = \frac{RT}{v - b_{p}} - \Psi - \sum_{i=1}^{NC} \left(x_{i} \theta_{i} \frac{x_{i} b_{p,i}}{v^{2}} \left(1 - \frac{x_{i} b_{p,i}}{v} \right)^{\theta_{i}-1} \left(1 - F_{pa,i} \right) \left(RT \left(1 - \exp \left(-\frac{N_{av} \varepsilon_{p,i}}{RT} \right) \right) - N_{av} \varepsilon_{p,i} \right) \right)$$

$$\mu_{i} = \mu_{\theta,i} + RT \left(\ln \left(\frac{N_{av} x_{i} \lambda_{i}^{3}}{v - b_{p}} \right) + \frac{b_{p,i}}{v - b_{p}} \right) - \Omega - F_{pa,i} N_{av} \varepsilon_{p,i} + \left(1 - \left(\theta_{i} + 1 \right) \frac{x_{i} b_{p,i}}{v} \right) \left(1 - \frac{x_{i} b_{p,i}}{v} \right)^{\theta_{i}-1} \left(1 - F_{pa,i} \right) \left(RT \left(1 - \exp \left(-\frac{N_{av} \varepsilon_{p,i}}{RT} \right) \right) - N_{av} \varepsilon_{p,i} \right) \right)$$

$$(3.38)$$

$$(3.39)$$

onde Ψ e Ω são as partes atrativas da equação de estado e do potencial químico estendidos, respectivamente. As expressões de Ψ para misturas têm a mesma forma daquelas apresentadas na Tabela 3.3 para fluidos puros. Porém, quando uma expressão de Ψ é inserida na Equação 3.38, v
representa o volume molar da mistura e a_p e b_p são calculados pelas regras de mistura expressas nas Equações 3.31 e 3.32. As expressões de Ω para os modelos estendidos são apresentadas na Tabela 3.5. Quando o raio de poro tende a infinito, todos os modelos para misturas confinadas se reduzem às equações de estado originais aliadas às regras clássicas de mistura e combinação.

Modelo	Ω
vdW-C	$\frac{2}{\nu}\sum_{j=1}^{NC} (x_j a_{p,ij})$
RK-C	$\frac{a_p}{\sqrt{T}b_p}\frac{b_{p,i}}{v+b_p} - \ln\left(1+\frac{b_p}{v}\right)\left(\frac{a_pb_{p,i}}{\sqrt{T}b_p^2} - \frac{2}{\sqrt{T}b_p}\sum_{j=1}^{NC}\left(x_ja_{p,ij}\right)\right)$
S-C	$\frac{a_{p}(T)}{b_{p}} \frac{b_{p,i}}{v + b_{p}} - \ln\left(1 + \frac{b_{p}}{v}\right) \left(\frac{a_{p}(T)b_{p,i}}{b_{p}^{2}} - \frac{2}{b_{p}} \sum_{j=1}^{NC} (x_{j}a_{p,ij}(T))\right)$
PR-C	$\frac{a_{p}(T)}{b_{p}}\frac{b_{p,i}v}{v(v+b_{p})+b_{p}(v-b_{p})}-\frac{\sqrt{2}}{4}\ln\left(\frac{v+(1+\sqrt{2})b_{p}}{v+(1-\sqrt{2})b_{p}}\right)\left(\frac{a_{p}(T)b_{p,i}}{b_{p}^{2}}-\frac{2}{b_{p}}\sum_{j=1}^{NC}(x_{j}a_{p,ij}(T))\right)$

Tabela 3.5 – Parte atrativa dos diferentes modelos obtidos para misturas confinadas.

Capítulo 4 – Metodologias de avaliação dos modelos

O modelo vdW-C para fluidos puros foi submetido a uma análise de sensibilidade em relação ao raio de poro e aos parâmetros de interação molécula-parede. Essa análise foi realizada a partir do cálculo de isotermas de adsorção de dióxido de carbono a 250 K (condição subcrítica na fase volumar). Com base no mesmo modelo, investigaram-se as propriedades críticas de fluidos confinados e o comportamento de equilíbrio de fases em meios porosos. Espera-se que os resultados desses estudos sejam similares para os demais modelos de fluidos puros confinados, pois todos os modelos desenvolvidos neste trabalho se baseiam em equações de estado qualitativamente semelhantes.

O tipo de modelo deste trabalho foi avaliado quanto a seu desempenho na representação de dados experimentais de adsorção da literatura. Para isso, foram empregados os modelos vdW-C e PR-C. Os modelos foram ajustados a diversos conjuntos de dados de adsorção de fluidos puros através da estimação dos parâmetros de interação molécula-parede. De posse dos valores estimados para esses parâmetros, a capacidade preditiva dos modelos foi avaliada através do cálculo da adsorção de misturas.

Um algoritmo de cálculo de equilíbrio multifásico (Cabral *et al.*, 2005) foi adaptado para o emprego do tipo de modelo deste trabalho, de modo a possibilitar o estudo de sistemas com múltiplas fases volumares e adsorvidas. Com base no modelo PR-C, diferentes casos foram avaliados, contemplando a adsorção de fluidos puros e misturas em meios porosos homogêneos e heterogêneos.

As propriedades críticas e o fator acêntrico de fluidos puros não confinados foram obtidos da literatura (Poling *et al.*, 2000). Os parâmetros *a* e *b* no modelo vdW-C foram calculados a partir da temperatura e do volume críticos do fluido considerado; no modelo PR-C, esses parâmetros foram calculados a partir da temperatura e da pressão críticas, além do fator acêntrico do fluido.

4.1 - Cálculo da adsorção de fluidos puros

A condição de equilíbrio de adsorção de um fluido puro é:

$$\mu_{\nu}(T, P_{\nu}; a, b) = \mu_{a}(T, \rho_{a}, r_{p}; a, b, \varepsilon_{p}, \delta_{p})$$

$$(4.1)$$

onde os índices v e a se referem às fases volumar e adsorvida, respectivamente. Em cada cálculo de adsorção, as variáveis T, $P_v e r_p$ são especificadas, assim como o volume de poros do adsorvente (V_p) e os parâmetros a e b (dada a natureza do fluido). Por conseguinte, o potencial químico do

sistema é especificado. Atribuindo-se valores a ε_p e δ_p (arbitrários ou estimados), é possível calcular o valor de ρ_a que satisfaz a Equação 4.1. Porém, os modelos desenvolvidos neste trabalho podem fornecer uma, três ou cinco soluções reais para a Equação 4.1, dependendo das especificações do problema. Quando são fornecidas três soluções para ρ_a , é possível fazer uma analogia entre os modelos deste trabalho e as equações de estado cúbicas: a menor solução corresponde a uma fase adsorvida com características de vapor, a maior solução corresponde a uma fase adsorvida com características de líquido e a solução intermediária é fisicamente inconsistente, pois não atende à condição de estabilidade mecânica:

$$\frac{\mathrm{d}P_a}{\mathrm{d}\rho_a} > 0 \tag{4.2}$$

Quando o modelo fornece cinco soluções reais para a Equação 4.1, duas delas são mecanicamente instáveis, de modo que há três valores possíveis para a densidade da fase adsorvida. Para calcular todas as soluções reais e mecanicamente estáveis da Equação 4.1, foram empregados procedimentos descritos no item 4.2. Dentre as soluções calculadas através desses procedimentos, a solução termodinamicamente mais estável foi identificada através da condição de equilíbrio compatível com as especificações da fase adsorvida (temperatura, volume total e potencial químico). Para estas especificações, a solução mais estável é aquela que corresponde ao maior valor de pressão da fase adsorvida (essa condição de equilíbrio é demonstrada no Anexo I).

De posse da solução da Equação 4.1, o número de mols adsorvidos foi calculado pela relação:

$$n_a = V_p \rho_a \tag{4.3}$$

Assim, considerou-se que a quantidade adsorvida corresponde à quantidade total de fluido no interior dos poros do adsorvente.

4.2 – Métodos de cálculo das raízes reais e mecanicamente estáveis da equação de equilíbrio de adsorção de fluidos puros

Em problemas de equilíbrio líquido-vapor, uma etapa da resolução é o cálculo da densidade de uma fase a partir de especificações de pressão, temperatura e composição da fase. Quando o sistema é modelado por equações de estado cúbicas, esse cálculo pode ser realizado analiticamente. Porém, equações não cúbicas explícitas para pressão demandam um procedimento iterativo para calcular todas as soluções possíveis e identificar a solução compatível com a fase de interesse (caso haja mais de uma solução). Para realizar essa tarefa, Topliss *et al.* (1988) desenvolveram um

método robusto que, dado um conjunto de especificações, determina o número de soluções reais para a densidade do fluido e a região de localização de cada solução, permitindo que todas as raízes da equação de estado sejam obtidas.

O método de Topliss *et al.* (1988) foi formulado apenas para a resolução de equações de estado explícitas para pressão. Neste trabalho, os princípios do método de Topliss *et al.* (1988) foram estendidos ao problema de equilíbrio de adsorção de fluidos puros, formulado no item 4.1, fundamentando o desenvolvimento de um procedimento para calcular as soluções da Equação 4.1, para os casos em que haja uma ou duas soluções reais e mecanicamente estáveis. A seguir, este procedimento é apresentado.

O número de soluções reais da Equação 4.1 depende do aspecto da curva $\mu_a vs. \rho_a$. Analisando a Equação 3.17, verifica-se que $\mu_a \rightarrow (-\infty)$ quando $\rho_a \rightarrow 0$ e que $\mu_a \rightarrow \infty$ quando $\rho_a \rightarrow \rho_{max}$. Consequentemente, a curva $\mu_a vs. \rho_a$ deve apresentar ao menos um ponto de inflexão. Nos casos em que há apenas um ponto de inflexão, essa curva pode exibir dois aspectos diferentes (rotulados como α e β na Figura 4.1), dependendo dos valores especificados para a temperatura, o raio de poro e os parâmetros de interação molécula-parede.



Figura 4.1 – Dois possíveis aspectos da curva de potencial químico do fluido confinado em função de sua densidade.

Observando a Figura 4.1, verifica-se que as curvas do tipo α fornecem apenas uma solução real para a Equação 4.1, pois apenas um valor de ρ_a corresponde a cada especificação de μ_a . Por outro lado, curvas do tipo β podem fornecer uma ou três soluções para ρ_a , dependendo do valor de μ_a , devido à presença de um máximo local no ponto B = (ρ_a^B , μ_a^B) e um mínimo local no ponto C =

 (ρ_a^C, μ_a^C) . Caso a especificação de potencial químico esteja acima de μ_a^B ou abaixo de μ_a^C , há apenas uma raiz para a Equação 4.1; caso contrário, três raízes podem ser encontradas.

A Figura 4.2 apresenta a curva $d\mu_a/d\rho_a$ vs. ρ_a (obtida analiticamente). São mostrados dois tipos dessa curva, correspondentes aos dois aspectos da curva μ_a vs. ρ_a apresentados na Figura 4.1. Na Figura 4.2, ambos os tipos de curva exibem um mínimo global no ponto A = $(\rho_a^A, (d\mu_a/d\rho_a)^A)$, que corresponde ao ponto de inflexão da curva μ_a vs. ρ_a . Porém, a curva do tipo α exibe um mínimo positivo, enquanto a curva do tipo β exibe um mínimo negativo. Portanto, o sinal de $(d\mu_a/d\rho_a)^A$ identifica o aspecto da curva. Assim sendo, o método de cálculo das raízes reais da Equação 4.1 se inicia pela determinação das coordenadas do ponto A, o que foi realizado através do método da seção áurea aplicado ao intervalo 0,001 $\rho_{max} < \rho_a < 0.9 \rho_{max}$. Caso o valor de $(d\mu_a/d\rho_a)^A$ seja positivo, a Equação 4.1 possui apenas uma raiz real; caso contrário, a curva μ_a vs. ρ_a é identificada ao tipo β , mas a incerteza sobre o número de raízes da Equação 4.1 se mantém. Para eliminar essa incerteza, é preciso conhecer a localização da especificação do potencial químico em relação aos pontos B e C. Logo, a segunda etapa do método consiste na determinação das coordenadas dos pontos B e C, realizada através do método da seção áurea aplicado aos intervalos 0,001 $\rho_{max} < \rho_a <$ ρ_a^A e $\rho_a^A < \rho_a < 0.9 \rho_{max}$, respectivamente. Se $\mu_a > \mu_a^B$ ou $\mu_a < \mu_a^C$, há apenas uma raiz real para a Equação 4.1; caso contrário, há três raízes, das quais apenas a menor e a maior são mecanicamente estáveis (conforme foi discutido no item 4.1).



Figura 4.2 – Dois possíveis aspectos da curva da derivada do potencial químico do fluido confinado em relação a sua densidade.

Após a determinação do número de soluções reais da Equação 4.1, cada solução mecanicamente estável foi calculada através do método da secante com estimativas iniciais apropriadas para ρ_a . Havendo apenas uma solução, quaisquer estimativas iniciais com sentido físico $(0 < \rho_a < \rho_{max})$ conduzem à solução. Havendo duas soluções, a menor foi calculada com estimativas iniciais inferiores a ρ_a^B e a maior com estimativas iniciais superiores a ρ_a^C .

A Figura 4.3 apresenta um fluxograma do método de cálculo das raízes da Equação 4.1, para os casos em que haja uma ou duas raízes reais e mecanicamente estáveis.



Figura 4.3 – Método de cálculo das raízes da equação de equilíbrio de adsorção de fluidos puros (para uma ou duas raízes reais e mecanicamente estáveis).

A curva μ_a vs. ρ_a ainda pode exibir um terceiro aspecto (rotulado como γ na Figura 4.4), o qual apresenta três pontos de inflexão. Esse tipo de curva poderia ser classificado em diferentes subtipos, dependendo das posições relativas dos mínimos e máximos locais, as quais variam em função das especificações adotadas. Curvas do tipo γ resultam de especificações restritas do raio de poro e do parâmetro ε_p (conforme é discutido no item 5.2) e, de modo geral, podem fornecer uma, três ou cinco soluções reais para a Equação 4.1, dependendo da especificação do potencial químico. Quando há mais de uma solução, são mecanicamente estáveis apenas as soluções localizadas nas regiões onde d $\mu_a/d\rho_a > 0$ (esta forma da condição de estabilidade mecânica é demonstrada no Anexo II).



Figura 4.4 – Terceiro aspecto possível da curva de potencial químico do fluido confinado em função de sua densidade.

O aspecto das curvas $\mu_a vs. \rho_a$ do tipo γ , bem como o de suas derivadas em relação a ρ_a , varia de modo complexo em função das especificações adotadas. Por este motivo, nos casos em que havia a possibilidade de gerar curvas do tipo γ (dadas as especificações), a resolução da Equação 4.1 foi realizada através de uma busca exaustiva de eventuais raízes nas três regiões mecanicamente estáveis da curva (isto é, nas regiões em que d $\mu_a/d\rho_a > 0$).

4.3 – Estimação dos parâmetros de interação molécula-parede de fluidos puros

Os parâmetros de interação molécula-parede dos modelos deste trabalho foram estimados a partir de dados experimentais de isotermas de adsorção de fluidos puros. Esses dados foram obtidos de trabalhos da literatura que relatavam a área superficial (A_p) e o volume de poros dos adsorventes empregados. A partir dessas informações, um raio de poro equivalente foi calculado com base na aproximação de poro cilíndrico, através da relação:

$$r_p = \frac{2V_p}{A_p} \tag{4.4}$$

A otimização dos parâmetros ε_p e δ_p se baseou na condição de equilíbrio de adsorção (Equação 4.1) e foi realizada através do método Simplex (Nelder e Mead, 1965) ou do método do enxame de partículas (Kennedy e Eberhart, 1995; Schwaab *et al.*, 2008), usando a função objetivo de mínimos quadrados:

$$E = \sum_{k=1}^{NE} \left(n_{a,k} - n_{a,k}^{e} \right)^{2}$$
(4.5)

onde *NE* é o número de pontos experimentais e o índice *e* identifica dados experimentais. Foram empregadas diferentes estimativas iniciais dos parâmetros para aumentar a probabilidade de obtenção do mínimo global da função objetivo. A Figura 4.5 apresenta um fluxograma do procedimento de estimação dos parâmetros de interação molécula-parede.



Figura 4.5 – Procedimento de estimação dos parâmetros de interação molécula-parede.

4.4 – Cálculo da adsorção de misturas

Em cada cálculo de adsorção de uma mistura, a temperatura, a pressão e a composição da fase volumar são especificadas, além das propriedades do sólido e de cada componente do fluido (incluindo os valores de ε_p e δ_p para cada componente). Essas especificações permitem a resolução do sistema de *NC* equações de equilíbrio de adsorção:

$$\mu_{v,i}\left(T, P_{v}, x_{v,1}, x_{v,2}, \dots, x_{v,NC-1}\right) = \mu_{a,i}\left(T, \rho_{a}, r_{p}, x_{a,1}, x_{a,2}, \dots, x_{a,NC-1}\right) \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, NC$$

$$(4.6)$$

O sistema de Equações 4.6 foi resolvido através do método da secante, empregando-se diferentes estimativas iniciais das variáveis (densidade e composição da fase adsorvida) de modo a obter uma solução real e mecanicamente estável. Em cada cálculo, apenas uma solução fisicamente consistente foi encontrada. A partir dessa solução, calculou-se o número total de mols adsorvidos (Equação 4.3) e o número de mols adsorvidos de cada componente:

$$n_{a,i} = x_{a,i}n_a$$
; $i = 1, 2, \dots NC$ (4.7)

Cálculos preditivos da adsorção de misturas foram realizados com base apenas na correlação de dados de adsorção dos componentes puros num mesmo sólido, sem o ajuste de parâmetros de interação binária. Os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura.

4.5 - Cálculo de ponto crítico de fluidos puros confinados

O ponto crítico do fluido confinado foi calculado a partir das condições clássicas:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0\\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \end{cases}$$
(4.8)

O sistema de Equações 4.8 foi resolvido numericamente através de um algoritmo baseado no método de Newton (Press *et al.*, 1992), usando-se diferentes estimativas iniciais da temperatura e do volume críticos. As derivadas presentes nas Equações 4.8 foram obtidas analiticamente da equação de estado do fluido confinado, assim como os demais elementos da matriz Jacobiana requerida pelo método de Newton: $(\partial^3 P/\partial v^3)_T$, $(\partial^2 P/\partial v \partial T)$ e $(\partial^3 P/\partial v^2 \partial T)$.

No cálculo de ponto crítico, as especificações são a variável r_p e os parâmetros do modelo (a, b, $\varepsilon_p \in \delta_p$). Os parâmetros $a \in b$ do nitrogênio foram adotados. Avaliou-se o efeito do raio de poro e dos parâmetros de interação molécula-parede sobre o comportamento crítico do fluido. A

estabilidade mecânica de cada ponto crítico calculado foi avaliada através da verificação do critério (Tester e Modell, 1996):

$$\left(\partial^3 P/\partial v^3\right)_{T=T_c} < 0 \tag{4.9}$$

4.6 - Cálculo de equilíbrio multifásico de fluidos em meios porosos complexos

Por meio poroso complexo entende-se um sólido estruturalmente heterogêneo (caracterizado por uma distribuição de tamanhos de poro) e/ou quimicamente heterogêneo (caracterizado por uma distribuição de energias de adsorção). Na adsorção de um fluido num sólido com essas características, estão disponíveis às moléculas do fluido várias regiões distintas, definidas por suas características específicas de confinamento (isto é, tamanho de poro e energia de adsorção) ou pela ausência de confinamento (no caso da região volumar). Em cada região disponível ao fluido, pode haver uma ou mais fases (com propriedades únicas), dependendo das condições do sistema. Assim, a predição da adsorção num meio poroso complexo consiste em um cálculo de equilíbrio multifásico, pois, além de uma ou mais fases volumares, há fases adsorvidas em um número tanto maior quanto mais numerosas forem as regiões de confinamento. Cada uma destas regiões pode ser entendida como um poro distinto ou um grupo de poros de mesma natureza, nos quais uma ou mais fases adsorvidas estejam dispersas.

No cálculo de equilíbrio multifásico, as especificações adotadas foram a temperatura do sistema, a quantidade total de cada componente do fluido, a distribuição de tamanhos de poro e de energias de adsorção do meio poroso (isto é, o raio e o conjunto de parâmetros de interação molécula-parede atribuídos a cada poro) e o volume total de cada região disponível ao fluido (isto é, o volume da região volumar e o volume de cada região de confinamento). Para essas especificações, a condição de equilíbrio termodinâmico do sistema corresponde ao mínimo de sua energia de Helmholtz total:

$$F = \sum_{g=1}^{NR} \sum_{h=1}^{NF_g} F_{gh}$$
(4.10)

onde NR é o número de regiões disponíveis ao fluido, NF_g é o número de fases presentes na *g*-ésima região e F_{gh} é a energia de Helmholtz da *h*-ésima fase presente na *g*-ésima região. Na Equação 4.10, a contribuição da fase sólida para *F* está implícita, pois foi considerada através da influência do potencial de interação molécula-parede sobre as propriedades das fases adsorvidas. As contribuições de todas as fases fluidas (volumares e adsorvidas) para *F* foram obtidas a partir da mesma equação de estado (PR-C) através da relação:

$$F_{gh} = -P_{gh}V_{gh} + \sum_{i=1}^{NC} n_{gh,i}\mu_{gh,i}$$
(4.11)

A minimização de F foi realizada através de um algoritmo baseado no método de Newton (Murray, 1972), com variáveis relacionadas ao volume de cada fase e ao número de mols de cada componente em cada fase (Michelsen, 1982; Espósito *et al.*, 2000). Essas variáveis são a fração volumétrica de cada fase em sua região:

$$\varphi_{gh} = \frac{V_{gh}}{V_g} \tag{4.12}$$

e o fator de distribuição de cada componente em cada fase:

$$\eta_{gh,i} = \frac{n_{gh,i}}{n_i} \tag{4.13}$$

Como o volume total de cada região de fluido (V_g) e o número de mols total de cada componente (n_i) são especificados, as variáveis definidas nas Equações 4.12 e 4.13 são relacionadas pelas restrições:

$$\sum_{h=1}^{NF_g} \varphi_{gh} = 1$$

$$\sum_{g=1}^{NR} \sum_{h=1}^{NF_g} \eta_{gh,i} = 1$$
(4.14)

Logo, uma fração volumétrica para cada região de fluido e um fator de distribuição para cada componente são dependentes das demais variáveis. No algoritmo de cálculo de equilíbrio multifásico, as variáveis tomadas como dependentes eram as que apresentavam os maiores valores em cada iteração.

Por conveniência numérica, o vetor gradiente e a matriz Hessiana, requeridos pelo método de Newton, foram obtidos considerando a função objetivo F/(RT). Os elementos do vetor gradiente são:

$$\frac{\partial \left(F/(RT)\right)}{\partial \varphi_{gh}} = \frac{V_g}{RT} \left(-P_{gh} + P_{gH}\right)$$

$$\frac{\partial \left(F/(RT)\right)}{\partial \eta_{gh,i}} = \frac{n_i}{RT} \left(\mu_{gh,i} - \mu_{GH,i}\right)$$
(4.15)

e os elementos da matriz Hessiana são:

$$\frac{\partial^{2}\left(F/(RT)\right)}{\partial\varphi_{gh}\partial\varphi_{st}} = \Delta_{g,s} \frac{V_{g}^{2}}{RT} \left(-\frac{\Delta_{gh,st}}{\sum_{i=1}^{NC} n_{gh,i}} \frac{\partial P_{gh}}{\partial v_{gh}} - \frac{1}{\sum_{i=1}^{NC} n_{gH,i}} \frac{\partial P_{gH}}{\partial v_{gH}} \right)$$

$$\frac{\partial^{2}\left(F/(RT)\right)}{\partial\eta_{gh,i}\partial\eta_{st,j}} = \frac{n_{i}n_{j}}{RT} \left(\left(\Delta_{gh,st} - \Delta_{gh,ST} \right) \frac{\partial\mu_{gh,i}}{\partial n_{gh,j}} - \left(\Delta_{GH,st} - \Delta_{GH,ST} \right) \frac{\partial\mu_{GH,i}}{\partial n_{GH,j}} \right)$$

$$\frac{\partial^{2}\left(F/(RT)\right)}{\partial\varphi_{gh}\partial\eta_{st,j}} = \frac{V_{g}n_{i}}{RT} \left(\left(\Delta_{gh,st} - \Delta_{gh,ST} \right) \frac{\partial P_{gh}}{\partial n_{gh,j}} - \left(\Delta_{GH,st} - \Delta_{GH,ST} \right) \frac{\partial P_{GH}}{\partial n_{GH,j}} \right)$$
(4.16)

onde Δ é a função delta de Kronecker e os índices maiúsculos indicam as fases que fornecem variáveis dependentes. Todas as derivadas presentes nas Equações 4.16 foram obtidas analiticamente a partir do modelo PR-C.

Uma vez que todas as fases fluidas do sistema foram descritas pelo mesmo modelo (considerando as características específicas da região na qual se localizava cada fase), o cálculo de equilíbrio multifásico em um meio poroso complexo é análogo a algoritmos convencionais de *flash*. O procedimento iterativo é iniciado por uma minimização local de F para uma configuração do sistema com uma única fase em cada região disponível ao fluido. Em seguida, a estabilidade termodinâmica global de cada fase é verificada através do método do plano tangente (Michelsen, 1982). Quando uma fase instável é identificada, a verificação de estabilidade é interrompida, essa fase é subdividida em duas fases distintas e realiza-se um novo ciclo de minimização de F e verificação de estabilidade das fases. Quando todas as fases do sistema se apresentam globalmente estáveis, o problema foi resolvido (isto é, o mínimo global de F foi encontrado), obtendo-se o número de fases volumares, o número de fases adsorvidas em cada região de cada fase.

Para que o sistema esteja em equilíbrio, F deve ser um valor mínimo e, portanto, o vetor gradiente deve ser nulo. Das Equações 4.15, verifica-se que as condições de equilíbrio isotérmico do sistema multifásico são:

$$P_{gh} = P_{gH} \quad \forall h \in \{1, 2, \dots NF_g\} \mu_{gh,i} = \mu_{GH,i} \quad \forall g \in \{1, 2, \dots NR\} \quad e \quad \forall h \in \{1, 2, \dots NF_g\}$$
(4.17)

Assim, no equilíbrio, o potencial químico de cada componente é igual em todas as fases do sistema, mas a igualdade de pressões só se verifica entre fases localizadas numa mesma região, isto é, as pressões nas regiões de confinamento são diferentes entre si e diferentes da pressão volumar.

As Equações 4.17 totalizam (NC(NF-1)+NF-NR) relações independentes entre as variáveis intensivas do problema, sendo *NF* o número de fases total do sistema. As variáveis intensivas são a

temperatura do sistema, a pressão de cada fase e o potencial químico de cada componente em cada fase, totalizando (NCNF + 1) variáveis independentes (lembrando que, devido à relação de Gibbs-Duhem, o potencial químico de um componente é dependente das demais variáveis para cada fase). Consequentemente, o número de graus de liberdade do sistema multifásico é:

$$NL = 1 + NR + NC - NF \tag{4.18}$$

Quando o sistema é constituído apenas pela região volumar (NR = 1), a Equação 4.18 se reduz à convencional regra das fases de Gibbs. Esta regra é acrescida de um grau de liberdade para cada região de confinamento disponível ao fluido.

Quando se deseja determinar o estado extensivo do sistema multifásico (além do estado intensivo), é preciso adicionar *NF* variáveis ao problema (a quantidade de cada fase), bem como *NC* equações de balanço dos componentes. Se a quantidade total de cada componente é conhecida, é necessário especificar mais (1 + NR) variáveis independentes para que o estado do sistema seja completamente determinado. Este é o teorema de Duhem estendido a sistemas de fluidos confinados. Quando não há regiões de confinamento (*NR* = 1), recupera-se o teorema de Duhem convencional, que estabelece a necessidade de especificar duas variáveis independentes, além da quantidade total de cada componente, para se determinar completamente o estado termodinâmico do sistema.

Capítulo 5 – Resultados da avaliação dos modelos

5.1 - Análise de sensibilidade do modelo para fluidos puros confinados

A Figura 5.1 apresenta a influência dos parâmetros de interação molécula-parede sobre o perfil de adsorção de CO₂ ($\sigma = 0,39$ nm) previsto pelo modelo vdW-C, considerando um raio de poro de 1,5 nm ($r_p/\sigma = 3,82$). A quantidade adsorvida está expressa por unidade de volume de poro. Através da variação de ε_p e δ_p , é possível simular diferentes formas de isoterma de adsorção, compatíveis com os tipos I a V da classificação IUPAC (Brunauer *et al.*, 1940). Na Tabela 5.1, são apresentados os valores dos parâmetros empregados na geração de cada isoterma da Figura 5.1.



Figura 5.1 – Perfis de adsorção de CO₂ gerados a partir dos valores de ε_p e δ_p apresentados na Tabela 5.1 (T = 250 K; $r_p/\sigma = 3,82$).

Isoterma	\mathcal{E}_{p}/k (K)	δ_{p}/σ		
tipo I	1500	1,50		
tipo II	1100	0,35		
tipo III	95	3,30		
tipo IV	1500	0,65		
tipo V	500	0,65		

Tabela 5.1 – Parâmetros empregados na geração das isotermas da Figura 5.1.

A Figura 5.2 apresenta o efeito do parâmetro ε_p sobre o perfil de adsorção previsto pelo modelo, considerando $r_p/\sigma = 3,82$ e $\delta_p/\sigma = 1,66$. Dependendo do valor de ε_p , o modelo pode prever uma variação gradual da densidade da fase adsorvida em função da pressão da fase volumar ou uma transição de fase no fluido confinado. Quando esta é prevista, pode ser atribuída a pressões inferiores ou superiores à pressão de transição líquido-vapor na fase volumar (indicada na Figura 5.2 pela linha tracejada). Quando o valor de ε_p é baixo, a transição da fase adsorvida ocorre em pressões superiores à pressão de transição volumar, devido à predominância do efeito repulsivo do confinamento. O aumento de ε_p resulta no aumento da quantidade adsorvida e no deslocamento da transição de fase do fluido confinado para menores pressões, devido ao aumento do efeito atrativo das interações molécula-parede. Quando o valor de ε_p é elevado, o perfil de adsorção assume um aspecto contínuo, sem transição de fase no fluido confinado. Independentemente do aspecto da isoterma de adsorção, sua inclinação é subitamente reduzida quando a pressão volumar excede a pressão de transição líquido-vapor do fluido não confinado. Esse comportamento se deve à pequena influência da pressão sobre as propriedades da fase volumar quando esta se encontra em estado líquido. Como ambas as fases estão em equilíbrio, as propriedades da fase adsorvida também são pouco afetadas pela pressão da fase volumar no estado líquido, resultando na supracitada redução de inclinação da isoterma de adsorção.



Figura 5.2 – Perfis de adsorção de CO₂ para diversos valores do parâmetro ε_p (T = 250 K; $r_p/\sigma = 3,82$; $\delta_p/\sigma = 1,66$).

A Figura 5.3 apresenta o efeito do parâmetro δ_p sobre o perfil de adsorção previsto pelo modelo, considerando $r_p/\sigma = 3,82$ e $\varepsilon_p/k = 1500$ K. A variação de δ_p foi realizada no intervalo de valores fisicamente consistentes desse parâmetro, isto é, $0 < \delta_p < (r_p - \sigma/2)$. O parâmetro δ_p tem efeito semelhante ao do parâmetro ε_p , pois ambos determinam a intensidade do efeito atrativo da interação molécula-parede (enquanto ε_p representa a força dessa interação, δ_p representa seu alcance). Portanto, as características da isoterma de adsorção (sua inclinação inicial, a eventual ocorrência de transição de fase no fluido confinado e a pressão de saturação dos poros do adsorvente) são definidas pelos valores atribuídos aos dois parâmetros de interação moléculaparede, os quais são intensamente correlacionados.



Figura 5.3 – Perfis de adsorção de CO₂ para diversos valores do parâmetro δ_p (T = 250 K; $r_p/\sigma = 3,82$; $\varepsilon_p/k = 1500$ K).

As Figuras 5.4 a 5.6 apresentam o efeito do raio de poro sobre o perfil de adsorção previsto pelo modelo, considerando $\varepsilon_p/k = 1500$ K e $\delta_p/\sigma = 0,65$. Apesar de, na análise do efeito de r_p , o parâmetro δ_p ser uma especificação, seu valor deve ser mantido na faixa de valores fisicamente consistentes e esta faixa depende do raio de poro. Assim, quando $r_p < (\delta_p + \sigma/2)$, todo o interior do poro está sujeito ao campo atrativo exercido pela parede (conforme a Figura 3.3) e o valor adotado para δ_p deixa de ter sentido físico, devendo ser reduzido para o maior valor fisicamente possível, igual a ($r_p - \sigma/2$). No caso da adsorção de CO₂ ($\sigma = 0,39$ nm) num poro de 0,2 nm de raio, a especificação de δ_p/σ deve ser limitada a 0,01. Dessa forma, a intensidade do efeito atrativo das interações molécula-parede é preservada quando r_p é reduzido. Na Figura 5.4, a quantidade adsorvida está expressa por unidade de comprimento de poro. Observa-se que a quantidade absoluta de CO₂ adsorvido aumenta com o aumento de r_p , em virtude do aumento do volume disponível para o confinamento do fluido. Para valores de r_p relativamente elevados, o modelo prevê a ocorrência de transição de fase no fluido confinado. Quando $r_p/\sigma \rightarrow \infty$, essa transição coincide com a transição líquido-vapor do fluido não confinado (cuja localização prevista pelo modelo é indicada pela linha tracejada na Figura 5.4). Conforme r_p diminui, a transição da fase adsorvida é deslocada para menores pressões, devido ao aumento da fração do fluido confinado que se submete ao campo atrativo das paredes dos poros. Para baixos valores de r_p , não ocorre transição de fase no fluido confinado e o perfil de adsorção assume um aspecto contínuo. Esse comportamento é fisicamente consistente, pois, quando $r_p/\sigma \rightarrow 0,5$ (confinamento máximo), o fluido assume uma estrutura unidimensional, na qual a transição de fase é impossível (Hill, 1960).



Figura 5.4 – Adsorção de CO₂ por unidade de comprimento de poro para diversos valores de r_p (T = 250 K; $\varepsilon_p/k = 1500$ K; $\delta_p/\sigma = 0.65$ para $r_p/\sigma \ge 1.15$; $\delta_p/\sigma = 0.01$ para $r_p/\sigma = 0.51$).

Na Figura 5.5, a quantidade adsorvida está expressa por unidade de volume de poro. Observase que, embora a quantidade adsorvida sempre aumente com o aumento de r_p (Figura 5.4), a densidade da fase adsorvida apresenta um comportamento mais complexo. Para valores de r_p relativamente elevados, ρ_a sofre um pequeno aumento com a diminuição de r_p ; para valores de r_p moderados, ρ_a diminui significativamente com a diminuição de r_p ; quando o grau de confinamento do fluido se aproxima de seu máximo, ρ_a sofre um aumento substancial. Esse comportamento é esclarecido quando se leva em consideração a variação da densidade máxima do fluido em função de r_p (Figura 5.6).



Figura 5.5 – Adsorção de CO₂ por unidade de volume de poro para diversos valores de r_p (T = 250 K; $\varepsilon_p/k = 1500$ K; $\delta_p/\sigma = 0.65$ para $r_p/\sigma \ge 1.15$; $\delta_p/\sigma = 0.01$ para $r_p/\sigma = 0.51$).



Figura 5.6 – Densidade relativa de CO₂ confinado para diversos valores de r_p (T = 250 K; $\varepsilon_p/k = 1500$ K; $\delta_p/\sigma = 0.65$ para $r_p/\sigma \ge 1.15$; $\delta_p/\sigma = 0.01$ para $r_p/\sigma = 0.51$).

Na Figura 5.6, é mostrada a densidade relativa do fluido confinado, isto é, a densidade da fase adsorvida adimensionalizada pela densidade de compactação do fluido (que é uma função de r_p). Observa-se que, longe da condição de confinamento máximo, a densidade relativa do fluido aumenta com a diminuição de r_p , devido ao aumento da fração do fluido sujeita ao campo atrativo das paredes dos poros. Quando $r_p \leq (\delta_p + \sigma/2)$, todo o interior do poro é submetido ao campo atrativo da parede sólida. Portanto, naquela faixa de valores de r_p , o efeito atrativo das interações molécula-parede se mantém constante, mas o efeito repulsivo aumenta com a diminuição de r_p , resultando na diminuição da densidade relativa do fluido quando o grau de confinamento é elevado.

5.2 - Comportamento crítico previsto pelo modelo para fluidos puros confinados

O modelo vdW-C (e, por extensão, o tipo de modelo deste trabalho) prevê um comportamento crítico complexo para o fluido confinado. De início, o modelo pode prever um ou três pontos críticos, dependendo das especificações adotadas. Quando três pontos críticos são previstos, apenas dois deles são mecanicamente estáveis. Indicações da existência de mais de um ponto crítico em fluidos confinados também foram obtidas a partir de simulações moleculares de fluidos de Lennard-Jones confinados em estruturas porosas amorfas puramente repulsivas (Alvarez *et al.*, 1999; De Grandis *et al.*, 2007) e a partir de um modelo de perturbação de fluidos associativos confinados em poros retangulares hidrofóbicos (Truskett *et al.*, 2001). Além disso, resultados experimentais sugerem que certos fluidos não confinados possuem dois pontos críticos e foi demonstrado que esse comportamento pode ser simulado por um modelo de fluido com duas zonas repulsivas no potencial de interação molécula-molécula (Franzese *et al.*, 2001). Em fluidos confinados, a parte repulsiva do potencial de interação molécula-parede deve atuar à semelhança de uma segunda zona de repulsão molécula-molécula, resultando no surgimento do segundo ponto crítico.

As duas possibilidades de comportamento crítico previstas pelo modelo deste trabalho (um ou dois pontos críticos estáveis) podem ser inferidas da Figura 5.7, que apresenta isotermas *P vs. v* de nitrogênio ($\sigma = 0,39$ nm) a 113,58 K, para $r_p/\sigma = 50$ e duas especificações do parâmetro ε_p . Para ambas as isotermas, a temperatura reduzida em relação à temperatura crítica do N₂ não confinado (T_r) é igual a 0,9. Para o menor valor de ε_p , a isoterma exibe o perfil subcrítico típico, associado a um único ponto crítico (este perfil é rotulado como β na Figura 5.7, analogamente à notação adotada no item 4.2). Para o maior valor de ε_p , por outro lado, a isoterma exibe um perfil incomum (rotulado como γ), no qual existem três regiões relacionadas a fases mecanicamente estáveis (onde dP/dv < 0) e duas regiões relacionadas a fases instáveis (onde dP/dv > 0).

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam o efeito da temperatura sobre a isoterma do tipo γ mostrada na Figura 5.7. Conforme a temperatura aumenta (Figura 5.8), ela eventualmente supera um valor crítico e a isoterma assume o perfil subcrítico típico, com apenas uma região de transição de fase. A partir desse ponto, o aumento de *T* além de outro valor crítico resulta no perfil supercrítico típico (rotulado como α), como é usual. Portanto, a isoterma do tipo γ está associada a dois pontos críticos (representados por $T_{c,1}$ e $T_{c,2}$ na Figura 5.8). Além destes, a isoterma do tipo γ também está associada a um ponto crítico mecanicamente instável (representado por $T_{c,3}$ na Figura 5.9), relacionado a uma transição virtual entre as duas fases instáveis. Assim, quando a temperatura é reduzida até um valor menor que $T_{c,3}$, a isoterma do tipo γ passa a exibir apenas uma região de transição de fase (perfil β ' na Figura 5.9), um efeito também provocado pelo aumento da temperatura até um valor na faixa $T_{c,2} < T < T_{c,1}$ (perfil β na Figura 5.8). Porém, as isotermas $\beta \in \beta$ ' exibem aspectos distintos, correspondendo à ocorrência de fases de naturezas diferentes.



Figura 5.7 – Isotermas *P vs. v* de N₂ confinado para diferentes valores do parâmetro ε_p ($T_r = 0.9; r_p/\sigma = 50; \delta_p/\sigma = 0.5$).



Figura 5.8 – Efeito do aumento da temperatura sobre a isoterma P vs. v do tipo γ .



Figura 5.9 – Efeito da redução da temperatura sobre a isoterma P vs. v do tipo γ .

As Figuras 5.10-5.13 apresentam a variação dos pontos críticos estáveis do fluido em função do raio de poro e do parâmetro ε_p , para $\delta_p/\sigma = 0.5$. Nesses gráficos, o índice *cr* identifica propriedades críticas reduzidas em relação às propriedades críticas do fluido não confinado. Para baixos valores de ε_p (Figuras 5.10 e 5.11), apenas um ponto crítico é previsto para cada tamanho de poro, definindo uma única linha crítica para cada valor de ε_p . As linhas críticas únicas tendem ao ponto crítico do fluido não confinado quando $r_p/\sigma \rightarrow \infty$, isto é, elas satisfazem o limite volumar, como era esperado. Porém, para confinamento máximo ($r_p/\sigma = 0.5$), o modelo parece não satisfazer o limite esperado de $T_c = 0$ para o fluido unidimensional, que não pode sofrer transição de fase (Hill, 1960).

Quando $\varepsilon_p = 0$, apenas o efeito repulsivo do confinamento está presente, reduzindo o número de coordenação molécula-molécula conforme o raio de poro diminui (segundo a Equação 3.9). Isso reduz o número de interações atrativas no fluido confinado, dificultando a transição de fase e resultando na redução monotônica de T_c com a redução de r_p (Figura 5.10). Quando o valor de ε_p é baixo e não nulo, a linha crítica diverge daquela referente a ε_p nulo apenas em poros pequenos, nos quais o efeito atrativo do confinamento é mais significativo. Em torno de $r_p/\sigma = 10$, o aumento de ε_p resulta no aumento de T_c devido ao crescente efeito atrativo. No entanto, o aumento de ε_p também resulta na redução de T_c para r_p/σ entre 1 e aproximadamente 5. Este comportamento se deve a uma elevada restrição geométrica das moléculas, indicada pela depressão na densidade de compactação do fluido na mesma faixa de r_p (Figura 3.2). Considerando uma transição de fase hipotética dentro de um poro com r_p na faixa 1 < $r_p < 5$, o aumento de ε_p resulta no aumento da densidade de ambas as fases em equilíbrio; esse efeito, porém, é menos pronunciado para a fase mais densa, pois ela está mais próxima do limite da compactação. Consequentemente, a diferença de densidade entre as duas fases é reduzida, levando à diminuição de T_c com o aumento de ε_p quando o efeito repulsivo do confinamento é intenso.



Figura 5.10 – Temperaturas críticas reduzidas de N₂ confinado para $\delta_p/\sigma = 0.5$ e baixos valores do parâmetro ε_p .



Figura 5.11 – Densidades críticas reduzidas de N₂ confinado para $\delta_p/\sigma = 0,5$ e baixos valores do parâmetro ε_p .

Para ε_p nulo, a linha de ρ_c (Figura 5.11) acompanha o perfil de variação da densidade de compactação em função do tamanho de poro (Figura 3.2). Quando a atração molécula-parede é considerada, por outro lado, a linha de ρ_c exibe um comportamento oscilatório, que deve estar relacionado à competição entre a atração molécula-molécula, a atração molécula-parede e o efeito repulsivo do confinamento. Oscilações de ρ_c com o tamanho de poro também foram observadas a partir de um modelo de rede de um fluido de Lennard-Jones confinado em poros retangulares (Vishnyakov *et al.*, 2001) e a partir de simulações moleculares de um fluido de poço quadrado em poros retangulares repulsivos (Jana *et al.*, 2009) e de alcanos em poros retangulares atrativos (Singh *et al.*, 2009).

Para valores elevados de ε_p (Figuras 5.12 e 5.13), o modelo pode prever um ou dois pontos críticos, dependendo do tamanho de poro, o que define duas linhas críticas para cada valor de ε_p . As linhas críticas mostradas nos detalhes das Figuras 5.12 e 5.13 para $\varepsilon_p \neq 0$ satisfazem o limite volumar e exibem pequenos desvios em relação ao ponto crítico do fluido não confinado, indicando que elas resultam de uma contribuição majoritária das interações molécula-molécula. No entanto, essas linhas críticas desaparecem abaixo de um valor crítico de r_p (que depende de ε_p), porque a contribuição das interações molécula-molécula é sobrepujada pela das interações molécula-parede. Quanto maior o valor de ε_p , maior é o raio de poro crítico, pois a contribuição das interações molécula-parede se intensifica, passando a predominar num poro maior. Por outro lado, as linhas críticas mostradas na escala principal das Figuras 5.12 e 5.13 são observadas em toda a faixa de r_p . Estas linhas críticas completas exibem grandes desvios em relação ao ponto crítico do fluido não confinado, indicando uma intensa contribuição das interações molécula-parede. Além disso, as linhas críticas completas para valores elevados de ε_p não satisfazem o limite volumar, uma vez que T_c tende a um limite diferente dependendo do valor de ε_p . Entretanto, para essas linhas críticas, verifica-se que $\rho_c \rightarrow 0$ quando $r_p/\sigma \rightarrow \infty$ (Figura 5.13). Portanto, o modelo prevê apenas um ponto crítico com significado físico para o fluido não confinado, independentemente do valor de ε_p , como era esperado.

A princípio, pode parecer contraditório que as linhas completas de T_c para valores elevados de ε_p (Figura 5.12) não satisfaçam o limite volumar, pois o efeito do confinamento deveria ser desprezível em poros muito largos. Porém, conforme o tamanho de poro aumenta, o equilíbrio de fases correspondente àquelas linhas críticas é rapidamente deslocado para densidades menores (Figura 5.13). Em baixas densidades, a maioria das moléculas confinadas se encontram próximas à parede do poro, devido a seu campo atrativo. Consequentemente, o efeito atrativo do confinamento permanece importante em poros largos, influenciando o comportamento crítico do fluido.



Figura 5.12 – Temperaturas críticas reduzidas de N₂ confinado para $\delta_p/\sigma = 0,5$ e valores elevados do parâmetro ε_p (o detalhe é uma ampliação das linhas incompletas de T_c para $\varepsilon_p \neq 0$).



Figura 5.13 – Densidades críticas reduzidas de N₂ confinado para $\delta_p/\sigma = 0,5$ e valores elevados do parâmetro ε_p (o detalhe é uma ampliação das linhas incompletas de ρ_c para $\varepsilon_p \neq 0$).

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam as linhas críticas completas para $\delta_p/\sigma = 0.5$ e um valor relativamente elevado de ε_p , bem como as linhas críticas calculadas quando o parâmetro *a* é anulado (isto é, considerando que não haja atração molécula-molécula). Verifica-se que, para valores elevados de ε_p , o limite volumar das linhas críticas completas resulta das interações moléculaparede. Isso é coerente com a observação de que o equilíbrio de fases correspondente a essas linhas críticas ocorre em baixas densidades (Figura 5.13), pois, nessa condição, a contribuição das interações molécula-molécula é pouco importante. Dependendo da intensidade das interações molécula-parede (isto é, dependendo do valor de ε_p), o limite volumar das linhas completas de T_c na Figura 5.12 pode ser menor ou maior que a temperatura crítica do fluido não confinado, determinada pela intensidade das interações molécula-molécula.



Figura 5.14 – Temperaturas críticas reduzidas de N₂ confinado para $\delta_p/\sigma = 0.5$ e $\varepsilon_p/k = 500$ K, com e sem atração molécula-molécula.



Figura 5.15 – Densidades críticas reduzidas de N₂ confinado para $\delta_p/\sigma = 0.5$ e $\varepsilon_p/k = 500$ K, com e sem atração molécula-molécula.

Nas Figuras 5.10-5.13, as linhas críticas completas para diferentes valores de ε_p convergem na faixa $r_p/\sigma \leq 1$. Para desvendar esse comportamento, é preciso compreender o contexto físico da emergência do ponto crítico. Essa propriedade está associada a uma diferença de densidade entre duas fases em equilíbrio, a qual resulta numa diferença de intensidade da atração moléculamolécula (quando mais denso o fluido, mais próximas estão suas moléculas, favorecendo a atração intermolecular e a transição de fase). Num fluido confinado, a atração molécula-parede também contribui para a emergência de um ponto crítico (as linhas críticas completas, conforme discutido anteriormente) e a densidade do fluido influencia a fração das moléculas que interagem com as paredes dos poros (conforme a Equação 3.10). Para $r_p/\sigma \leq 1$, porém, todas as moléculas confinadas interagem com as paredes, pois, para a especificação de δ_p adotada ($\delta_p/\sigma = 0.5$), aquela é a faixa de r_p na qual todo o interior do poro está sujeito ao campo atrativo das paredes (ver Figura 3.3). Portanto, naquela faixa de r_p , o efeito atrativo do confinamento é o mesmo (por molécula de fluido) para as duas fases em equilíbrio, independentemente de sua diferença de densidade, e o ponto crítico se torna independente de ε_p . Assim, quando $r_p/\sigma \leq 1$, o ponto crítico do fluido varia apenas com r_p , devido ao efeito repulsivo do confinamento.

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam a variação do ponto crítico do fluido em função do raio de poro e do parâmetro δ_p , para $\varepsilon_p/k = 200$ K. Para este valor relativamente baixo de ε_p , há uma única linha crítica independentemente do valor de δ_p , isto é, a variação de δ_p não altera o número de pontos críticos calculados para o fluido confinado. Este número depende apenas do parâmetro ε_p e do tamanho de poro, como já foi discutido.



Figura 5.16 – Temperaturas críticas reduzidas de N₂ confinado para baixos valores do parâmetro ε_p e diferentes valores do parâmetro δ_p .



Figura 5.17 – Densidades críticas reduzidas de N₂ confinado para baixos valores do parâmetro ε_p e diferentes valores do parâmetro δ_p .

Conforme δ_p aumenta (Figuras 5.16 e 5.17), a região onde as linhas críticas divergem daquela para $\varepsilon_p = 0$ é deslocada para maiores tamanhos de poro, devido ao aumento do efeito atrativo do confinamento. Pela mesma razão, o aumento de δ_p provoca o aumento do valor máximo de T_c (Figura 5.16) e do raio crítico (no caso de valores elevados de ε_p).

Uma aplicação do comportamento crítico previsto pelo modelo deste trabalho é a descrição de isotermas de adsorção com duas transições de fase, cada uma relacionada a um dos pontos críticos do fluido confinado. A Figura 5.18 apresenta isotermas de adsorção de N₂ a 113,58 K ($T_r = 0,9$), calculadas para um valor elevado de ε_p e diferentes tamanhos de poro. O perfil de adsorção previsto pode exibir nenhuma, uma ou duas transições de fase, dependendo do tamanho de poro do adsorvente (e dependendo do valor de ε_p e da temperatura do sistema). Para o menor valor de r_p , é prevista apenas uma temperatura crítica, a qual está abaixo da temperatura de adsorção especificada (ver Figura 5.12); portanto, o fluido confinado é supercrítico e o perfil de adsorção é contínuo. Um perfil semelhante também seria observado se duas temperaturas críticas fossem previstas abaixo da temperatura de adsorção. Para o maior valor de r_p , duas transições de fase são observadas no perfil de adsorção porque duas temperaturas críticas são previstas acima da temperatura do sistema. Para r_p/σ = 50, também são previstas duas temperaturas críticas acima da temperatura de adsorção, como pode ser verificado na Figura 5.12, porém o perfil de adsorção correspondente exibe apenas uma transição de fase. A diferença entre os perfis de adsorção para $r_p/\sigma = 50$ e para $r_p/\sigma = 100$ é devida ao comportamento de estabilidade relativa das três fases que podem ocupar os poros do adsorvente (ver a isoterma P vs. v do tipo γ na Figura 5.7). Dentre estas fases, aquela que possui a maior pressão é a fase globalmente estável, como é demonstrado no Anexo I. Para $r_p/\sigma = 100$, cada uma das três fases possíveis é a fase globalmente estável em uma faixa particular de pressão volumar. Para $r_p/\sigma = 50$, por outro lado, a fase de densidade intermediária nunca é a globalmente estável (isto é, ela é sempre metaestável) e a fase menos densa é diretamente convertida na mais densa, resultando em apenas uma transição de fase adsorvida. Um perfil de adsorção semelhante também seria observado em outras duas situações: se a temperatura de adsorção fosse inferior a uma única temperatura crítica ou se a temperatura de adsorção estivesse entre duas temperaturas críticas.



Figura 5.18 – Isotermas de adsorção de N₂ para diferentes tamanhos de poro $(T_r = 0.9; \delta_p/\sigma = 0.5; \varepsilon_p/k = 1000 \text{ K}).$

5.3 - Avaliação dos modelos frente a dados experimentais de adsorção

O modelo vdW-C foi avaliado quanto a seu desempenho na correlação da adsorção de fluidos puros e na predição da adsorção de misturas. Para isso, foram selecionados trabalhos da literatura que relatavam dados experimentais de sistemas de adsorção com características distintas. Em seguida, os mesmos dados foram empregados na avaliação do modelo PR-C. Esperava-se que este modelo apresentasse melhor desempenho em relação ao modelo anterior, pois a equação de estado de Peng-Robinson descreve mais acuradamente o comportamento de fluidos não confinados.

5.3.1 - Modelo baseado na equação de estado de van der Waals

A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros de interação molécula-parede estimados para diversos fluidos puros confinados em diferentes sólidos porosos. Dentre estes, a peneira molecular MCM-41 possui uma estrutura altamente homogênea de longos poros cilíndricos com poucas interconexões, sendo, por isso, um adsorvente bastante apropriado para a avaliação do modelo, que se baseia na aproximação de poros cilíndricos. Para as amostras de MCM-41 usadas por Yun *et al.* (2002) e por He e Seaton (2003), o raio de poro médio foi obtido experimentalmente, assim como a área superficial, de modo que a Equação 4.4 foi empregada para calcular o volume de poros dos adsorventes.

Adsorvente	r_p (nm)	Adsorvato	$\sigma(\text{nm})$	\mathcal{E}_{p}/k (K)	δ_{p}/σ	Dados
peneira molecular	1,72	metano	0,40	1524,66	0,88694	Nakahara <i>et al</i> .
MSC-5A		etano	0,45	3110,05	0,66232	(1974)
carvão ativado	0,69	metano	0,40	1297,23	0,46974	Wu et al
IX101		nitrogênio	0,39	923,26	0,40292	(2005)
		hidrogênio	0,35	162,04	0,72438	(2000)
zeólita	0.83	tolueno	0,59	4101,98	0,52778	
DAY-13	DAY-13		0,52	4329,13	0,54449	Sakuth <i>et al</i> .
zeólita	0.81	tolueno	0,59	4818,39	0,40756	(1998)
DAY-55	0,01	1-propanol	0,52	3212,52	0,69334	
peneira molecular	2,04	metano	0,40	696,77	0,47835	Yun <i>et al</i> .
MCM-41		etano	0,45	997,70	1,00049	(2002)
peneira molecular	1,35	CO ₂	0,39	1662,59	0,66189	He e Seaton
MCM-41		etano	0,45	1259,43	0,72364	(2003)

Tabela 5.2 – Parâmetros estimados para o modelo vdW-C a partir de dados experimentais.

As Figuras 5.19-5.24 apresentam o ajuste do modelo a cada isoterma de adsorção de fluido puro. De modo geral, o modelo exibiu um bom desempenho de correlação. Na Figura 5.23, entretanto, observa-se um desvio pronunciado na região de saturação da isoterma do etano, onde a quantidade adsorvida é superestimada. Porém, essa isoterma de adsorção corresponde ao tipo IV da classificação IUPAC e a representação desse perfil por modelos analíticos simples é frequentemente insatisfatória (Yun *et al.*, 2002). Na Figura 5.24, as isotermas experimentais também são do tipo IV e o modelo representou essa característica razoavelmente para a adsorção do CO₂. Assim, o tipo de modelo deste trabalho tem potencial para correlacionar isotermas do tipo IV com simplicidade e

acurácia, pois o desempenho do modelo ainda pode ser aprimorado através de alterações em sua formulação, baseadas, por exemplo, no estudo de fluidos confinados por simulação molecular.



Figura 5.19 – Correlação da adsorção de metano e etano puros a 303,15 K em peneira molecular MSC-5A.



Figura 5.20 – Correlação da adsorção de metano, nitrogênio e hidrogênio puros a 298 K em carvão ativado JX101.



Figura 5.21 – Correlação da adsorção de tolueno e 1-propanol puros a 318,15 K em zeólita DAY-13.



Figura 5.22 – Correlação da adsorção de tolueno e 1-propanol puros a 318,15 K em zeólita DAY-55.



Figura 5.23 – Correlação da adsorção de metano e etano puros a 264,75 K em peneira molecular MCM-41.



Figura 5.24 – Correlação da adsorção de CO₂ (a) e etano (b) puros a 264,6 K em peneira molecular MCM-41.

As Figuras 5.25 e 5.26 apresentam os dados experimentais (Konno *et al.*, 1985) e a predição do modelo para a adsorção de misturas de metano e etano em peneira molecular MSC-5A. A quantidade adsorvida calculada é razoavelmente acurada para o etano, mas é superestimada para o metano, especialmente na pressão mais alta. Esse desvio pode estar relacionado à inadequação do modelo para representar misturas assimétricas, sendo mais pronunciado para o componente em menor concentração na fase adsorvida. O aumento do desvio do modelo com o aumento da pressão é uma característica da pouco acurada equação de estado de van der Waals, na qual se baseia o modelo empregado neste item.

A Figura 5.27 apresenta os dados experimentais (Wu *et al.*, 2005) e a predição do modelo para a adsorção da mistura de metano, nitrogênio e hidrogênio em carvão ativado JX101. Analogamente ao sistema de adsorção anterior, o modelo prevê acuradamente a quantidade do componente mais abundante na fase adsorvida (metano), incorrendo em maiores desvios para os componentes menos abundantes. Um desempenho preditivo muito semelhante foi verificado para outras condições de temperatura e composição da fase volumar. Diversos modelos preditivos avaliados por Wu *et al.* (2005) também resultaram em acurácias relativamente baixas para a quantidade adsorvida de hidrogênio, devido a sua pequena ordem de grandeza. Nesse contexto, o modelo exibiu um bom desempenho preditivo para a adsorção desta mistura ternária, com base apenas em dados de adsorção dos componentes puros.



Fração molar de metano na fase volumar

Figura 5.25 – Predição da adsorção da mistura de metano e etano a 303,15 K e 13,3 kPa em peneira molecular MSC-5A.



Figura 5.26 – Predição da adsorção da mistura de metano e etano a 303,15 K e 40,0 kPa em peneira molecular MSC-5A.



Figura 5.27 – Predição da adsorção da mistura de metano (36,48%), nitrogênio (27,75%) e hidrogênio (35,77%) a 298 K em carvão ativado JX101.

A Figura 5.28 apresenta os dados experimentais (Sakuth *et al.*, 1998) e a predição do modelo para a adsorção de misturas de tolueno e 1-propanol em zeólita DAY-13 (uma zeólita do tipo Y quimicamente heterogênea). O modelo foi capaz de prever satisfatoriamente a inversão de seletividade de adsorção nesse sistema intensamente não ideal, identificando a composição do azeótropo com boa precisão. As Figuras 5.29 e 5.30 apresentam o comportamento de adsorção de

misturas de tolueno e propanol em zeólita DAY-55, a diferentes pressões. Neste sólido, que possui uma composição química diferente da zeólita DAY-13, a adsorção exibe um menor grau de não idealidade, com o deslocamento do ponto azeotrópico para maiores concentrações de tolueno. Com a redução da pressão, o ponto azeotrópico tende a desaparecer. O efeito da variação da composição da zeólita sobre a adsorção da mistura binária foi bem representado pelo modelo, sem que a heterogeneidade química do adsorvente fosse considerada explicitamente, uma vez que, para cada adsorvente, um único conjunto de parâmetros foi atribuído a toda a superfície sólida. A tendência de quebra do azeótropo com a redução da pressão também foi representada, apesar de o modelo ainda prever um ponto azeotrópico nas condições da Figura 5.30, onde os dados experimentais não indicam a ocorrência desse fenômeno.



Figura 5.28 – Predição da adsorção da mistura de tolueno e 1-propanol a 318,15 K e 1,05 kPa em zeólita DAY-13.



Figura 5.29 – Predição da adsorção da mistura de tolueno e 1-propanol a 318,15 K e 1,05 kPa em zeólita DAY-55.



Figura 5.30 – Predição da adsorção da mistura de tolueno e 1-propanol a 318,15 K e 0,35 kPa em zeólita DAY-55.

As Figuras 5.31-5.34 apresentam os dados experimentais (Yun *et al.*, 2002) e a predição do modelo para a adsorção de misturas de metano e etano em peneira molecular MCM-41. Nas Figuras 5.31 e 5.32, o modelo prevê a quantidade adsorvida de etano com boa precisão, apesar do desvio na correlação da isoterma de adsorção do etano puro. Além disso, o modelo capturou a característica de tipo IV do perfil de adsorção do etano a partir da mistura binária (Figura 5.31). Por outro lado, a
quantidade adsorvida de metano é superestimada pelo modelo, assim como foi observado para a adsorção dos mesmos componentes na peneira molecular MSC-5A.



Figura 5.31 – Predição da adsorção da mistura de metano (28,7%) e etano (71,3%) a 264,75 K em peneira molecular MCM-41.



Figura 5.32 – Predição da adsorção da mistura de metano e etano a 264,75 K e 1696,21 kPa em peneira molecular MCM-41.

Na Figura 5.33, verificam-se grandes desvios nas previsões do modelo quando o metano é o componente predominante da fase volumar, apesar da excelente correlação da isoterma de adsorção

desse componente. Na Figura 5.34, verifica-se que a quantidade adsorvida de etano é subestimada a baixa pressão, o que deve estar relacionado ao desvio de mesma natureza em que incorreu a correlação da isoterma do etano puro. Por outro lado, a quantidade adsorvida de metano é prevista com maior acurácia nas condições da Figura 5.34.



Figura 5.33 – Predição da adsorção da mistura de metano (80%) e etano (20%) a 264,75 K em peneira molecular MCM-41.



Figura 5.34 – Predição da adsorção da mistura de metano e etano a 264,75 K e 98,47 kPa em peneira molecular MCM-41.

As Figuras 5.35 e 5.36 apresentam os dados experimentais (He e Seaton, 2003) e a predição do modelo para a adsorção de misturas de CO_2 e etano em MCM-41. Observam-se grandes desvios nas quantidades adsorvidas previstas para este sistema, apesar da boa correlação das isotermas de adsorção dos componentes puros e embora a aproximação de poros cilíndricos seja bastante apropriada para o adsorvente em questão. Entretanto, é preciso salientar que a descrição do comportamento de misturas não confinadas através de equações de estado geralmente exige o ajuste de parâmetros de interação binária, os quais não foram empregados neste trabalho.

Para a maioria dos resultados apresentados neste item, o modelo exibiu um desempenho razoável na predição da adsorção de diferentes misturas binárias (incluindo um sistema azeotrópico) e uma mistura ternária. No caso da adsorção sobre as zeólitas do tipo Y, o bom desempenho do modelo é digno de nota, pois não foi representada a estrutura característica desse tipo de sólido, constituída por cavidades quase esféricas interconectadas por aberturas mais estreitas (Alcón *et al.*, 2002).



Figura 5.35 – Predição da adsorção da mistura de CO₂ (12,45%) e etano (87,55%) a 264,6 K em peneira molecular MCM-41.



Fração molar de etano na fase volumar

Figura 5.36 – Predição da adsorção da mistura de CO₂ e etano a 264,6 K e 151,45 kPa em peneira molecular MCM-41.

5.3.2 - Modelo baseado na equação de estado de Peng-Robinson

A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros estimados para alguns dos sistemas de adsorção considerados no item anterior. Diferenças pouco significativas entre os modelos vdW-C e PR-C foram observadas na correlação e predição da adsorção nos sólidos MSC-5A e JX101, o que pode estar relacionado às menores pressões volumares exploradas nesses sistemas, pois as equações de estado de van der Waals e de Peng-Robinson fornecem resultados próximos em baixas pressões.

					-	
Adsorvente	r_p (nm)	Adsorvato	$\sigma(\text{nm})$	ε_p/k (K)	δ_{p}/σ	Dados
peneira molecular	1 72	metano	0,37	1542,79	0,79110	Nakahara <i>et al</i> .
MSC-5A	-,, -	etano	0,43	3100,34	0,57630	(1974)
carvão ativado	0,69	metano	0,37	1306,50	0,44317	Wu et al.
		nitrogênio	0,36	939,17	0,38629	(2005)
		hidrogênio	0,32	126,51	1,69164	(2000)
peneira molecular	2 04	metano	0,37	702,24	0,38144	Yun <i>et al</i> .
MCM-41	_,	etano	0,43	797,82	0,78113	(2002)
peneira molecular	1.35	CO_2	0,37	1411,42	0,53447	He e Seaton
MCM-41	1,00	etano	0,43	1197,39	0,56076	(2003)

Tabela 5.3 – Parâmetros estimados para o modelo PR-C a partir de dados experimentais.

Na correlação da isoterma de adsorção do etano puro em peneira molecular MCM-41 (Figura 5.37), o modelo PR-C exibiu um desvio maior, ligado à dificuldade de representar corretamente a quantidade adsorvida máxima. Por outro lado, as isotermas de adsorção da Figura 5.38 (CO₂ e etano em MCM-41), que não contêm muitos pontos na região de saturação, foram mais bem correlacionadas pelo modelo PR-C, especialmente quanto à característica de tipo IV da isoterma do CO₂.



Figura 5.37 – Ajustes de diferentes modelos à adsorção de metano e etano puros a 264,75 K em peneira molecular MCM-41.

As Figuras 5.39 e 5.40 apresentam os dados experimentais (Yun *et al.*, 2002) e as previsões dos modelos vdW-C e PR-C para a adsorção de misturas de metano e etano em peneira molecular MCM-41. Os modelos exibem pouca diferença em relação à quantidade adsorvida de metano, mas o modelo PR-C incorreu em maiores desvios na predição da quantidade adsorvida de etano, principalmente na Figura 5.40. Esses desvios devem estar relacionados à pior correlação da isoterma do etano puro (Figura 5.37). De fato, a quantidade adsorvida de etano é subestimada na Figura 5.40, assim como o foi na Figura 5.37 para o mesmo valor de pressão da fase volumar.

As Figuras 5.41 e 5.42 apresentam os dados experimentais (He e Seaton, 2003) e as previsões dos modelos vdW-C e PR-C para a adsorção de misturas de CO₂ e etano em MCM-41. Ao contrário do sistema de adsorção anterior, observa-se que o modelo PR-C incorreu em desvios significativamente menores que os resultantes do modelo vdW-C. Porém, esses desvios ainda são expressivos, corroborando a necessidade de melhorar a modelagem dos efeitos do confinamento.



Figura 5.38 – Ajustes de diferentes modelos à adsorção de CO₂ (a) e etano (b) puros a 264,6 K em peneira molecular MCM-41.



Figura 5.39 – Previsões de diferentes modelos para a adsorção da mistura de metano (28,7%) e etano (71,3%) a 264,75 K em peneira molecular MCM-41.



Figura 5.40 – Previsões de diferentes modelos para a adsorção da mistura de metano e etano a 264,75 K e 98,47 kPa em peneira molecular MCM-41.



Figura 5.41 – Previsões de diferentes modelos para a adsorção da mistura de CO₂ (12,45%) e etano (87,55%) a 264,6 K em peneira molecular MCM-41.



Fração molar de etano na fase volumar

Figura 5.42 – Previsões de diferentes modelos para a adsorção da mistura de CO₂ e etano a 264,6 K e 151,45 kPa em peneira molecular MCM-41.

5.4 – Cálculo de equilíbrio multifásico de fluidos em meios porosos complexos

Com base nas previsões do modelo PR-C, estudou-se o equilíbrio de fases de diferentes sistemas de adsorção hipotéticos, de modo a investigar a configuração de fases fluidas formadas no interior dos poros de adsorventes com propriedades distintas. O primeiro desses sistemas (sistema I) contempla a adsorção de tolueno ($\sigma = 0.57$ nm) num meio poroso homogêneo caracterizado por um raio de poro de 15 nm, especificados os parâmetros $\varepsilon_p/k = 1500$ K e $\delta_p/\sigma = 0.43$. Nesse sistema, o volume da região volumar (V_w) era cinco vezes maior que o volume de confinamento (V_p). Essa relação é baseada nas características de uma coluna de adsorção empacotada com partículas porosas (Dantas *et al.*, 2011), admitindo que as moléculas ocupando os interstícios entre as partículas se comportem como um fluido não confinado (isto é, admitindo que as dimensões dos interstícios sejam suficientemente grandes para que o efeito do confinamento seja desprezível).

A Figura 5.43 apresenta a configuração de fases no sistema I para diferentes temperaturas, considerando uma densidade global do fluido (γ) igual a 180,88 mol/m³. Para valores de *T* relativamente altos, o sistema é constituído por uma única fase volumar e uma única fase adsorvida (identificada pelo número 1), sendo a segunda fase mais densa que a primeira. Nessa faixa de temperaturas, a densidade da fase volumar diminui e a da fase adsorvida 1 aumenta com a diminuição de *T*, devido ao favorecimento da adsorção do fluido. Abaixo de uma temperatura limite (indicada pela linha pontilhada na Figura 5.43), forma-se outra fase adsorvida (identificada pelo número 2), muito mais densa que a fase adsorvida 1. A densidade da fase adsorvida 2 aumenta com

a diminuição de T, enquanto a densidade da fase adsorvida 1 passa a diminuir. Além disso, a diminuição de T promove a ocupação do volume de confinamento pela fase adsorvida 2, em detrimento da fase adsorvida 1 (Figura 5.44).



Figura 5.43 – Densidades das fases fluidas do sistema I em função da temperatura $(r_p/\sigma = 26,48; \varepsilon_p/k = 1500 \text{ K}; \delta_p/\sigma = 0,43; V_w/V_p = 5; \gamma = 180,88 \text{ mol/m}^3).$



Figura 5.44 – Ocupação da região de confinamento do sistema I em função da temperatura $(r_p/\sigma = 26,48; \varepsilon_p/k = 1500 \text{ K}; \delta_p/\sigma = 0,43; V_w/V_p = 5; \gamma = 180,88 \text{ mol/m}^3).$

A Figura 5.45 apresenta a pressão em cada região de fluido do sistema I para diferentes temperaturas. Conforme *T* diminui, a pressão diminui em ambas as regiões, como era esperado. Esse efeito se torna mais pronunciado quando a fase adsorvida 2 está presente, devido ao adensamento do fluido nessa fase. Nota-se que a pressão na região de confinamento é superior à pressão volumar, o que também foi previsto por simulações moleculares de argônio confinado em poros retangulares (Long *et al.*, 2011).



Figura 5.45 – Pressões nas regiões de fluido do sistema I em função da temperatura ($r_p/\sigma = 26,48; \epsilon_p/k = 1500 \text{ K}; \delta_p/\sigma = 0,43; V_w/V_p = 5; \gamma = 180,88 \text{ mol/m}^3$).

Nas Figuras 5.46-5.48, é apresentado o efeito da densidade global do fluido sobre a configuração de fases do sistema de adsorção I, especificando-se a temperatura em 550 K. Para valores de γ relativamente baixos, formam-se apenas uma fase volumar e uma fase adsorvida (ambas identificadas pelo número 1), como foi observado na Figura 5.43 para o mesmo valor de *T*. Porém, para a faixa de γ da Figura 5.46 (acima do valor especificado na Figura 5.43), a densidade da fase adsorvida 1 é menor que a da fase volumar 1. Aumentando-se a densidade global, a densidade de cada fase e a pressão em cada região de fluido aumentam até um valor limite de γ (cerca de 773 mol/m³). O aumento subsequente de γ promove a formação de outra fase adsorvida (identificada pelo número 2), a qual substitui gradualmente a fase adsorvida 1 na ocupação da região de confinamento, até que o sistema se torna bifásico novamente, em uma estreita faixa de γ (em torno de 1600 mol/m³). A seguir, o aumento de γ promove a formação de outra fase volumar (identificada pelo número 2), a qual substitui gradualmente a fase volumar 1, até que o sistema

passa a ser constituído por duas fases de alta densidade (para γ acima de 5359 mol/m³, aproximadamente).



Figura 5.46 – Densidades das fases fluidas do sistema I em função da densidade global ($r_p/\sigma = 26,48$; $\varepsilon_p/k = 1500$ K; $\delta_p/\sigma = 0,43$; $V_w/V_p = 5$; T = 550 K).



Figura 5.47 – Ocupação das regiões de fluido do sistema I em função da densidade global ($r_p/\sigma = 26,48$; $\varepsilon_p/k = 1500$ K; $\delta_p/\sigma = 0,43$; $V_w/V_p = 5$; T = 550 K).

Nas Figuras 5.46-5.48, a densidade de cada fase e a pressão em cada região de fluido são independentes da densidade global quando o sistema I se apresenta trifásico. Isso está em acordo

com a regra das fases estendida a sistemas de fluidos confinados (Equação 4.18). Num sistema com um único componente fluido distribuído em duas regiões distintas contendo um total de três fases, há apenas um grau de liberdade, que foi eliminado quando se especificou a temperatura na avaliação do efeito de γ . Nessas condições, portanto, o estado intensivo do sistema é invariante.



Figura 5.48 – Pressões nas regiões de fluido do sistema I em função da densidade global ($r_p/\sigma = 26,48; \varepsilon_p/k = 1500 \text{ K}; \delta_p/\sigma = 0,43; V_w/V_p = 5; T = 550 \text{ K}$).

O segundo sistema de adsorção considerado (sistema II) contempla a adsorção da mistura equimolar de n-butano, n-pentano, n-hexano e n-heptano num meio poroso estruturalmente heterogêneo, caracterizado por dois raios de poro: $r_{p1} = 20$ nm (correspondendo a um volume total de poros V_{p1}) e $r_{p2} = 15$ nm (correspondendo a um volume total de poros V_{p2}). Adotou-se a relação $V_w/V_{p1}/V_{p2} = 11,20/1,00/1,78$ (a relação V_{p1}/V_{p2} é tal que o comprimento total de poros é idêntico para ambos os raios). Os parâmetros de interação molécula-parede para cada componente foram especificados conforme a Tabela 5.4 (os mesmos valores foram atribuídos a ambos os raios de poro, isto é, o meio poroso foi considerado quimicamente homogêneo). Além disso, especificou-se a temperatura do sistema em 230 K e a densidade global da mistura em 1012,17 mol/m³.

A Tabela 5.5 apresenta a configuração de fases fluidas obtida para o sistema II. A maior parte da massa do sistema foi distribuída dentro dos poros, resultando em uma fase volumar de baixíssima densidade/pressão, onde a concentração de um componente é tanto menor quanto maior o valor de seu parâmetro ε_p , devido ao favorecimento relativo de sua adsorção. A pressão do fluido aumenta conforme seu confinamento se intensifica. Nos poros com 20 nm de raio, formou-se uma fase de baixa densidade (com características de um gás) e uma fase de alta densidade (com características de um líquido). Nos poros com 15 nm de raio, por outro lado, formaram-se duas fases de alta densidade, com composições diferentes. Para três das fases adsorvidas (fases 2, 3 e 4), a composição não se afastou muito da composição global do sistema; na fase 5, porém, a concentração de um componente (hexano) sofreu uma intensa supressão.

Componente	$\sigma(\text{nm})$	\mathcal{E}_{p}/k (K)	δ_p/σ
butano	0,52	1000	0,5
pentano	0,56	2000	0,5
hexano	0,59	3000	0,5
heptano	0,63	4000	0,5

Tabela 5.4 – Parâmetros de interação molécula-parede de cada componente do sistema II.

Tabela 5.5 – Configuração de fases fluidas do sistema II (valores de $\varepsilon_{p,i}$ e $\delta_{p,i}$ apresentados na Tabela 5.4; $V_w/V_{p1}/V_{p2} = 11,20/1,00/1,78$; T = 230 K; $\gamma = 1012,17$ mol/m³).

Região F	Face	Pressão	Fração	Densidade	Frações molares			
	rase	(10^5 Pa)	volumétrica	(mol/m^3)	butano	pentano	hexano	heptano
volumar	1	0,04	1,00	2,4	0,855	0,123	0,019	0,003
$r_{p1} =$	2	15,21	0,69	293,2	0,183	0,261	0,281	0,275
20 nm	3		0,31	8916,2	0,258	0,255	0,260	0,227
$r_{p2} =$	4	28,50	0,84	8786,6	0,237	0,235	0,277	0,251
15 nm	5		0,16	8920,8	0,292	0,313	0,068	0,327

A Figura 5.49 apresenta, de forma esquemática, a ocupação do volume de confinamento pelas fases adsorvidas para cada raio de poro do sistema II, considerando que os poros estão verticalmente orientados. Nos poros de menor raio, a maior parte do volume é ocupada pela fase 4, a qual, sendo um pouco menos densa, deve se localizar acima da fase 5, devido ao campo gravitacional. Nos poros de maior raio, predomina a fase 2, de baixa densidade, localizada acima da fase 3, de alta densidade. Existe uma região do meio poroso em que estão presentes, nas mesmas posições verticais, uma fase de baixa densidade e outra de alta densidade, à semelhança da região de transição GOC de reservatórios de petróleo (Wheaton, 1991). Isso demonstra que regiões de transição em meios porosos podem ser representadas empregando-se o tipo de modelo deste trabalho, que considera explicitamente os efeitos do confinamento, responsáveis pela ocorrência desse fenômeno.



Figura 5.49 – Configuração de fases adsorvidas do sistema II (valores de $\varepsilon_{p,i}$ e $\delta_{p,i}$ apresentados na Tabela 5.4; $V_w/V_{p1}/V_{p2} = 11,20/1,00/1,78$; T = 230 K; $\gamma = 1012,17$ mol/m³).

Capítulo 6 - Conclusões e sugestões

Equações de estado cúbicas clássicas foram estendidas à modelagem de fluidos confinados em meios porosos. Foram obtidos modelos baseados na Termodinâmica Estatística, contendo dois parâmetros ajustáveis para cada componente do fluido, relacionados à interação entre as moléculas de fluido e as paredes dos poros. O efeito do tamanho de poro sobre as propriedades do fluido foi representado explicitamente nos modelos, de modo que eles podem ser usados para descrever o comportamento de fluidos em poros de diversos tamanhos, desde o confinamento extremo até o estado não confinado, sem a necessidade de alterar os valores de seus parâmetros. Dessa forma, os modelos propiciam uma descrição consistente de sistemas de adsorção.

O tipo de modelo deste trabalho se revelou capaz de simular diversas formas de isoterma de adsorção através da variação dos parâmetros de interação molécula-parede. Os modelos apresentaram um bom desempenho na correlação de dados experimentais de adsorção de fluidos puros, exibindo grande potencial para representar acuradamente isotermas do tipo IV da classificação IUPAC, apesar da simplicidade de sua formulação. Um desempenho razoável foi observado na predição do comportamento de adsorção de diferentes misturas binárias e uma mistura ternária, sendo os cálculos preditivos baseados apenas no ajuste dos modelos aos dados de adsorção dos componentes puros (isto é, sem o ajuste de parâmetros de interação binária). Além disso, verificou-se que os modelos descrevem adequadamente sistemas de adsorção ideais e não ideais (incluindo sistemas azeotrópicos). Assim, a versatilidade e o potencial dos modelos propostos foram demonstrados.

O desempenho dos modelos deste trabalho na predição da adsorção de misturas poderia ser melhorado através do emprego de parâmetros de interação binária, os quais, para fluidos confinados, podem assumir valores diferentes dos atribuídos a fluidos não confinados. Além disso, em casos nos quais a estrutura do adsorvente fosse complexa e sua aproximação por um único tamanho de poro cilíndrico se revelasse insatisfatória, o desempenho dos modelos poderia ser melhorado através da representação dessa estrutura por uma distribuição de tamanhos de poro, de modo a simular os diferentes graus de confinamento propiciados pelo sólido.

O tipo de modelo deste trabalho prevê um comportamento crítico intrincado para fluidos puros confinados, incluindo diversos aspectos indicados por estudos teóricos da literatura. Dentre esses aspectos, destaca-se a previsão de um ou dois pontos críticos para o fluido confinado. Quando dois pontos críticos são previstos pelos modelos deste trabalho, um deles é atribuído a uma contribuição majoritária das interações molécula-molécula e o outro, a uma contribuição majoritária das interações molécula-molécula e o outro, a uma dependência complexa em relação ao tamanho de poro, devido à competição entre as interações molécula-

molécula e molécula-parede. A predição de dois pontos críticos resulta de valores elevados do parâmetro de energia do potencial de interação molécula-parede, ocorrendo para tamanhos de poro superiores a um valor crítico. No entanto, conforme o tamanho de poro aumenta, um desses pontos críticos tende a densidade nula, enquanto o outro tende ao ponto crítico do fluido não confinado. Portanto, apenas um ponto crítico com significado físico é previsto para fluidos não confinados, como era esperado, corroborando a consistência dos modelos desenvolvidos.

Os modelos desenvolvidos neste trabalho são especialmente interessantes para descrever, com simplicidade, o comportamento de fluidos confinados em meios porosos complexos, caracterizados por uma distribuição de tamanhos de poro e/ou de energias de adsorção. Através de um algoritmo de cálculo de equilíbrio multifásico, investigou-se a configuração de fases fluidas no interior de meios porosos de diferentes naturezas, demonstrando como os modelos propostos podem ser usados para interpretar fenômenos que ainda são de difícil observação por técnicas experimentais. Uma das aplicações mais relevantes desse algoritmo seria a modelagem de reservatórios naturais de petróleo. Nesse caso, devido às grandes extensões verticais dos reservatórios, seria necessário incluir no cálculo o efeito do campo gravitacional sobre as propriedades do fluido. Assim, no futuro, as regiões de confinamento do meio poroso deverão ser caracterizadas não apenas por seu tamanho de poro e sua energia de adsorção, mas também por sua posição vertical.

O desempenho dos modelos deste trabalho ainda pode ser aprimorado através de alterações em sua formulação, especialmente no que se refere às expressões de caráter empírico, que representam de modo simplista a estrutura do fluido dentro dos poros. Estas expressões são a Equação 3.23 (no caso do modelo baseado na equação de estado de van der Waals), que relaciona o número de coordenação das moléculas de fluido ao seu grau de confinamento, e a Equação 3.24, que representa a distribuição do fluido no interior dos poros em função de temperatura, densidade e composição do fluido e aspectos geométricos do sistema. Nesse sentido, uma sugestão para a continuidade deste trabalho é o estudo das propriedades estruturais de fluidos confinados através de técnicas de simulação molecular. Esse estudo poderia fornecer informações úteis a respeito dos efeitos das variáveis que caracterizam o confinamento.

É sabido que a equação de estado de Peng-Robinson não representa adequadamente as interações molécula-molécula e que seu bom desempenho na descrição de fluidos não confinados resulta de uma compensação de erros entre as partes repulsiva e atrativa do modelo. Provavelmente, a modificação desse modelo através da introdução de termos relacionados aos efeitos do confinamento perturbou a compensação de erros original. Dessa forma, seria interessante desenvolver uma equação de estado para fluidos confinados a partir de um modelo que represente as interações molécula-molécula de forma mais realista, como a equação SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*).

Referências

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, 2002.

Alvarez, M.; Levesque, D.; Weis, J. J. Monte Carlo approach to the gas-liquid transition in porous materials. *Physical Review E*, v. 60, p. 5495, 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, 2008.

Balbuena, P. B.; Gubbins, K. E. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores. *Langmuir*, v. 9, p. 1801, 1993.

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, 1940.

Cabral, V. F.; Castier, M.; Tavares, F. W. Thermodynamic equilibrium in systems with multiple adsorbed and bulk phases. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 1773, 2005.

Dantas, T. L. P.; Luna, F. M. T.; Silva Jr., I. J.; Torres, A. E. B.; Azevedo, D. C. S.; Rodrigues, A. E.; Moreira, R. F. P. M. Carbon dioxide – nitrogen separation through pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, p. 698, 2011.

De Grandis, V.; Gallo, P.; Rovere, M. The phase diagram of confined fluids. *Journal of Molecular Liquids*, v. 134, p. 90, 2007.

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

Espósito, R. O.; Castier, M.; Tavares, F. W. Calculations of thermodynamic equilibrium in systems subject to gravitational fields. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 3495, 2000.

Evans, R. Fluids adsorbed in narrow pores: phase equilibria and structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2, p. 8989, 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, 1986.

Franzese, G.; Malescio, G.; Skibinsky, A.; Buldyrev, S. V.; Stanley, H. E. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature*, v. 409, p. 692, 2001.

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, 1999.

Giaya, A.; Thompson, R. W. Observations on an equation of state for water confined in narrow slitpores. *Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 2565, 2002 a.

Giaya, A.; Thompson, R. W. Water confined in cylindrical micropores. *Journal of Chemical Physics*, v. 117, p. 3464, 2002 b.

González, A.; White, J. A.; Román, F. L.; Evans, R. How the structure of a confined fluid depends on the ensemble: hard spheres in a spherical cavity. *Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 3637, 1998.

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, 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, 2004.

Hill, T. L. An introduction to statistical thermodynamics. Massachusetts: Addison-Wesley, 1960.

Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular theory of gases and liquids*. New York: Wiley, 1964.

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, 2009.

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, 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, 2005.

Kennedy, J.; Eberhart, R. C. Particle swarm optimization. *In*: Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Austrália, p. 1942, 1995.

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, 2011.

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, 1985.

Lages, N. S. *Estudo teórico-experimental de adsorção em sólidos heterogêneos*. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: Escola de Química / UFRJ, 2001.

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, 1985.

Long, Y.; Palmer, J. C.; Coasne, B.; Śliwinska-Bartkowiak, M.; Gubbins, K. E. Pressure enhancement in carbon nanopores: a major confinement effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 17163, 2011.

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, 2005.

Michelsen, M. L. The isothermal flash problem – Part 1 – Stability. *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, p. 1, 1982.

Morishige, K.; Shikimi, M. Adsorption hysteresis and pore critical temperature in a single cylindrical pore. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 7821, 1998.

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

Murray, W. Numerical methods for unconstrained optimization. New York: Academic Press, 1972.

Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal*, v. 11, p. 121, 1965.

Nakahara, T.; Hirata, M.; Omori, T. Adsorption of hydrocarbons on carbon molecular sieve. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 19, p. 310, 1974.

Nakanishi, H.; Fisher, M. E. Critical-point shifts in films. *Journal of Chemical Physics*, v. 78, p. 3279, 1983.

Nelder, J. A.; Mead, R. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, v. 7, p. 308, 1965.

Nicholson, D.; Parsonage, N. G. *Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption*. New York: Academic, 1982.

Panagiotopoulos, A. Z. Adsorption and capillary condensation of fluids in cylindrical pores by Monte Carlo simulation in the Gibbs ensemble. *Molecular Physics*, v. 62, p. 701, 1987.

Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill, 2000.

Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

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.

Röcken, P.; Tarazona, P. Capillary condensation in structured pores. *Journal of Chemical Physics*, v. 105, p. 2034, 1996.

Rosch, T. W.; Errington, J. R. Phase behavior of model confined fluids: influence of substrate-fluid interaction strength. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, p. 14911, 2008.

Rowlinson, J. S.; Widom, B. Molecular theory of capillarity. Oxford: Clarendon Press, 1982.

Sakuth, M.; Meyer, J.; Gmehling, J. Measurement and prediction of binary adsorption equilibria of vapors on dealuminated Y-zeolites (DAY). *Chemical Engineering and Processing*, v. 37, p. 267, 1998.

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

Sandler, S. I. From molecular theory to thermodynamic models – Part 1 – Pure fluids. *Chemical Engineering Education*, p. 12, 1990 a.

Sandler, S. I. From molecular theory to thermodynamic models – Part 2 – Mixtures. *Chemical Engineering Education*, p. 80, 1990 b.

Schoen, M.; Diestler, D. J. Analytical treatment of a simple fluid adsorbed in a slit-pore. *Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 5596, 1998.

Schwaab, M.; Biscaia, E. C.; Monteiro, J. L.; Pinto, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 1542, 2008.

Singh, J. K.; Kwak, S. K. Surface tension and vapor-liquid phase coexistence of confined squarewell fluid. *Journal of Chemical Physics*, v. 126, p. 024702-1, 2007.

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, 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, 2003.

Tester, J. W.; Modell, M. Thermodynamics and its applications. New Jersey: Prentice-Hall, 1996.

Thommes, M.; Findenegg, G. H. Pore condensation and critical-point shift of a fluid in controlledpore glass. *Langmuir*, v. 10, p. 4270, 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, 1995.

Topliss, R. J.; Dimitrelis, D.; Prausnitz, J. M. Computational aspects of a non-cubic equation of state for phase-equilibrium calculations: effect of density-dependent mixing rules. *Computers and Chemical Engineering*, v. 12, p. 483, 1988.

Truskett, T. M.; Debenedetti, P. G.; Torquato, S. Thermodynamic implications of confinement for a waterlike fluid. *Journal of Chemical Physics*, v. 114, p. 2401, 2001.

Van Megen, W.; Snook, I. K. Physical adsorption of gases at high-pressure – 3 – Adsorption in slitlike pores. *Molecular Physics*, v. 54, p. 741, 1985.

Van Ness, H. C. Adsorption of gases on solids: review of role of thermodynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 8, p. 464, 1969.

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, 2001.

Vortler, 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, 2008.

Wheaton, R. J. Treatment of variations of composition with depth in gas-condensate reservoirs. *SPE Reservoir Engineering*, v. 6, p. 239, 1991.

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, 1993.

Woods, G. B.; Panagiotopoulos, A. Z.; Rowlinson, J. S. Adsorption of fluids in model zeolite cavities. *Molecular Physics*, v. 63, p. 49, 1988.

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, 2005.

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, 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, 2002.

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

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, 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, 1999.

Anexo I – Condição de equilíbrio termodinâmico para fases adsorvidas

Considere-se um sistema homogêneo, fechado, onde não ocorram reações químicas e que interaja com sua vizinhança apenas através de transferências de calor e/ou trabalho associado a variações volumétricas. Para um sistema com essas características, o número de mols de cada componente se mantém constante e a combinação da primeira e da segunda leis da Termodinâmica estabelece que o sistema evolui para a condição de equilíbrio de acordo com a relação:

$$\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S + P\mathrm{d}V \le 0 \tag{I.1}$$

onde U é a energia interna e S é a entropia do sistema (Prausnitz *et al.*, 1999). A partir da Relação I.1, é possível demonstrar que, para um sistema com pressão e temperatura especificadas, a condição de equilíbrio corresponde ao mínimo da energia de Gibbs; do mesmo modo, para um sistema com temperatura e volume especificados, a condição de equilíbrio corresponde ao mínimo da energia de Helmholtz.

Nos cálculos de adsorção, as especificações adotadas para a fase adsorvida foram a temperatura, o volume da fase e o potencial químico de cada componente, de modo que a fase adsorvida pode ser considerada um sistema aberto. Portanto, um termo referente à variação de massa do sistema deve ser incluído na Relação I.1, que assume a forma:

$$\mathrm{d}U_a - T_a \mathrm{d}S_a + P_a \mathrm{d}V_a - \sum_{i=1}^{NC} \mu_{a,i} \mathrm{d}n_{a,i} \le 0 \tag{I.2}$$

A Relação I.2 se reduz à Relação I.1 no caso particular de sistemas fechados. Considerando as especificações da fase adsorvida (T_a , V_a , $\mu_{a,1}$, $\mu_{a,2}$, ... $\mu_{a,NC}$), são válidas as relações:

$$T_{a}dS_{a} = d(T_{a}S_{a})$$

$$dV_{a} = 0$$

$$\mu_{a,i}dn_{a,i} = d(\mu_{a,i}n_{a,i}); i = 1, 2, ... NC$$
(I.3)

Substituindo as Relações I.3 na Relação I.2 e associando os termos diferenciais, a relação que define a evolução da fase adsorvida para o equilíbrio pode ser expressa como:

$$d\left(U_a - T_a S_a - \sum_{i=1}^{NC} \mu_{a,i} n_{a,i}\right) \le 0$$
(I.4)

A partir da definição da energia de Gibbs:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i n_i = U + PV - TS$$
(I.5)

a Relação I.4 pode ser reduzida a:

$$d(-P_a V_a) \le 0 \tag{I.6}$$

Como o volume da fase adsorvida é uma especificação do problema de equilíbrio de adsorção, a Relação I.6 se reduz a:

$$\mathrm{d}P_a \ge 0 \tag{I.7}$$

A Relação I.7 estabelece que, sendo especificados a temperatura, o volume e o potencial químico de cada componente, a condição de equilíbrio termodinâmico da fase adsorvida corresponde ao máximo de sua pressão.

Anexo II – Condição de estabilidade mecânica no plano μ vs. ρ para fluidos puros

A seguinte relação é válida para um fluido puro:

$$d\mu = -sdT + vdP \tag{II.1}$$

onde *s* é a entropia molar. Se a temperatura é constante, a derivada da Equação II.1 em relação à densidade do fluido resulta em:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\right)_{T} = v \left(\frac{\partial P}{\partial\rho}\right)_{T}$$
(II.2)

Para que o fluido seja mecanicamente estável, é necessário que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T} > 0 \tag{II.3}$$

De acordo com a Equação II.2, a Relação II.3 pode ser expressa como:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_{T} > 0 \tag{II.4}$$

A Relação II.4 estabelece que, se uma solução da Equação 4.1 resulta em $d\mu/d\rho < 0$, ela é mecanicamente instável.

Anexo III – Trabalhos publicados no período de doutoramento

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, 2010 a.

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. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 55, p. 455, 2010 b.

Travalloni, L.; Tavares, F. W.; Castier, M. Multiphase equilibrium of fluids confined in heterogeneous porous solids. *In*: Proceedings of the Industrial Use of Molecular Thermodynamics, Lyon, França, 2012.