MODELAGEM TERMODINÂMICA DE FLUIDOS CONFINADOS VIA EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS ESTENDIDAS

Gabriel Duarte Barbosa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Frederico W. Tavares
Leonardo Travalloni

Rio de Janeiro

Setembro de 2018

MODELAGEM TERMODINÂMICA DE FLUIDOS CONFINADOS VIA EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS ESTENDIDAS

Gabriel Duarte Barbosa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA (EPQB) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Examinada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.

Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D. Sc.

Prof. Marcelo Castier, Ph. D.

Prof. Márcio Luis Lyra Paredes, D. Sc.

Prof. Victor de Oliveira Rodrigues, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2018

Barbosa, Gabriel Duarte

Modelagem termodinâmica de fluidos confinados via equações de estado cúbicas estendidas/Gabriel Duarte Barbosa. – Rio de Janeiro: UFRJ/EPQB, 2018.

XVIII, 111 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Frederico W. Tavares
Leonardo Travalloni

Tese (doutorado) – UFRJ/EPQB/Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 71 – 78.

1. Fluidos confinados. 2. Simulação molecular. 3. Equação de estado. I. Tavares, Frederico W. *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, EPQB, Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

Agradecimentos

Aos meus pais, por estarem sempre ao meu lado nos momentos difíceis, com conselhos sábios.

Ao meu irmão, por seu companheirismo e por todas as nossas conversas instrutivas.

Aos meus orientadores acadêmicos, Prof. Leonardo Travalloni e Prof. Frederico W. Tavares, pelo apoio e paciência redobrada.

A todos do laboratório ATOMS, pela companhia edificante nos momentos difíceis.

Resumo da Tese apresentada ao EPQB/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

MODELAGEM TERMODINÂMICA DE FLUIDOS CONFINADOS VIA EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS ESTENDIDAS

Gabriel Duarte Barbosa

Setembro/2018

Orientadores: Frederico W. Tavares
Leonardo Travalloni

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

A descrição termodinâmica de fluidos confinados é fundamental para diversos sistemas de interesse prático. Entretanto, as ferramentas mais acuradas para modelagem de tais sistemas envolvem um elevado custo computacional. O desenvolvimento de equações de estado é uma metodologia atrativa para a maioria das aplicações cotidianas. Neste trabalho, a equação de estado de Peng-Robinson foi adaptada para o confinamento em poros cilíndricos e do tipo fenda, tendo como ponto de partida a teoria de van der Waals generalizada e com base em dados obtidos por simulação molecular. As moléculas de fluido foram consideradas esferas rígidas, interagindo entre si e com a parede do poro através do potencial de poço quadrado. Simulações moleculares foram efetuadas para avaliar os efeitos geométricos e energéticos do confinamento sobre as propriedades estruturais do fluido. As equações de estado formuladas relacionam diretamente as propriedades termodinâmicas do sistema (temperatura, volume e pressão) com o tamanho de poro e dois parâmetros provenientes do potencial atrativo molécula-parede. Os modelos foram idealizados de modo a se reduzirem à equação de estado volumar de Peng-Robinson quando o tamanho de poro aumenta indefinidamente. Dados experimentais de adsorção de fluidos puros foram utilizados para a estimação dos parâmetros adicionais dos modelos. A partir dos parâmetros estimados, predições de calor isostérico foram efetuadas. Os modelos foram utilizados para efetuar a caracterização morfológica de diversos materiais porosos, verificando concordância satisfatória com resultados

de distribuição de tamanho de poros reportados na literatura. Predições da adsorção de misturas de adsorção foram efetuadas sem o ajuste de parâmetros de interação binária, obtendo-se bons resultados para o sistemas estudados.

Abstract of Thesis presented to EPQB/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

THERMODYNAMIC MODELING OF CONFINED FLUIDS VIA EXTENDED CUBIC EQUATIONS OF STATE

Gabriel Duarte Barbosa

September/2018

Advisors: Frederico W. Tavares
Leonardo Travalloni

Department: Chemical Engineering

The thermodynamic modeling of confined fluids is fundamental to several systems of practical interest. However, the most accurate approaches for describing these systems have a huge computation cost. Thus, the development of equations of state is an attractive methodology for most chemical engineering common applications. In this work, the Peng-Robinson equation of state was adapted to the confinement in cylindrical and slit pores, using as starting point the generalized van der Waals theory and based on data obtained from molecular simulation. The fluid molecules were considered hard spheres interacting with each other and with the pore wall through the square-well potential. Molecular simulations were performed in order to evaluate the geometric and the energetic effects of the confinement on the structural properties of the fluid. The obtained equations of state relate the usual thermodynamics properties (temperature, volume, and pressure) with the pore size and two molecule-wall interaction parameters. The models were idealized to reduce to the bulk Peng-Robinson equation of state when the pore size grows up indefinitely. Experimental pure fluid adsorption data were used to estimate the molecule-wall interaction parameters. From the estimated parameters, isosteric heat predictions were performed. The model was used to perform the morphological characterization of several porous materials, obtaining satisfactory concordance with pore size distribution results reported in the literature. Mixture adsorption predictions were performed without the fitting of binary interaction parameters and good results were obtained for the systems studied here.

Sumário

Lista de Figuras **x**

Lista de Tabelas **xv**

Lista de Símbolos **xvi**

1 Introdução **1**

2 Revisão Bibliográfica **3**

3 Fundamentação da equação de estado para fluidos confinados **10**

3.1 Fluidos puros 11

3.1.1 Poros cilíndricos e esféricos 13

3.1.2 Poros do tipo fenda 16

3.1.3 Modelagem para poros cilíndricos proposta por TRAVALLONI *et al.* (2010) e extensão para poros esféricos 18

3.2 Misturas 21

3.2.1 Modelagem do efeito da interação com a parede sobre a energia configuracional de uma mistura 23

4 Metodologias de desenvolvimento e avaliação dos modelos **27**

4.1 Simulação molecular 27

4.2 Cálculo de adsorção de fluidos puros 29

4.3 Estimação de parâmetros de interação molécula-parede 30

4.4 Predição de adsorção de misturas 31

4.5 Distribuição de tamanho de poros (PSD) 31

4.6 Calor isostérico de adsorção 33

5 Desenvolvimento dos modelos baseados em simulação molecular 35

5.1 Poros cilíndricos 35

5.2 Poros do tipo fenda 42

5.3 Equação de estado para fluidos confinados 47

6 Avaliação dos modelos 49

6.1 Avaliação das novas regras de mistura 49

6.1.1 Correlação de adsorção de fluidos puros e predição para misturas 49

6.1.2 Efeito da geometria do confinamento 53

6.2 Modelos baseados em simulação molecular 57

6.2.1 Correlação de adsorção de fluidos puros e predição de calor isostérico de adsorção 57

6.2.2 Distribuição de tamanho de poros 60

7 Conclusões e sugestões 68

Referências Bibliográficas 71

A Rotinas de cálculo de potenciais químicos 79

A.1 Modelos PR-C_T e PR-E_T 80

A.2 Modelos PR-C_S e PR-F_S 94

B Publicações 108

B.1 Artigo 1 109

B.2 Artigo 2 110

B.3 Artigo submetido: *Chemical Engineering Science Journal* 111

Lista de Figuras

3.1 Representação gráfica da equação da densidade máxima em função da dimensão de confinamento em poro cilíndrico. 14

3.2 Ajuste da Equação (3.9) aos dados de empacotamento obtidos por PFOERTNER (2006) em cavidades esféricas. 15

3.3 Divisão do interior do poro cilíndrico: região I não interagente com a parede, região II dentro do poço quadrado molécula-parede e região III excluída; (a) visão tridimensional do poro e (b) o potencial de atração molécula-parede. 16

3.4 (a) Representação de um poro do tipo fenda e (b) ilustração do potencial dado pela Equação (3.12): região I não interagente com a parede, região II dentro do poço quadrado molécula-parede e região III impenetrável pelo centro de massa de uma molécula. . . 17

3.5 Ajuste da Equação (3.13) aos dados de densidade de empacotamento obtidos por OĞUZ *et al.* (2012). 18

3.6 Ajuste da Equação (3.19) aos dados do número de coordenação (PFOERTNER, 2006) para empacotamento de esferas duras em geometria esférica. 20

4.1 Procedimento de estimação dos parâmetros do modelo (ε_p e δ_p) e da Equação (4.11). 33

5.1 Comparação entre valores de F_p obtidos via simulação (símbolos) ou via equação empírica (3.14) (linha tracejada), com $r_p/\sigma = 7,5$ e $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 36

5.2 Dados de F_p obtidos via simulação molecular para confinamento em um poro cilíndrico, com $r_p/\sigma = 7,5$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 36

5.3 Desempenho da Equação (5.2) para, $r_p/\sigma = 2,5$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 39

5.4 Desempenho da Equação (5.2) para, $r_p/\sigma = 5,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 39

5.5 Desempenho da Equação (5.2) para, $r_p/\sigma = 20,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 40

5.6 Influência do parâmetro ε_p no número de coordenação obtido via simulação molecular, $r_p/\sigma = 7,5$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 40

5.7 Influência geométrica no número de coordenação obtido via simulação molecular, $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 41

5.8 Desempenho da modelagem do número de coordenação através da Equação (5.4), $r_p/\sigma = 10,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 42

5.9 Desempenho da modelagem do número de coordenação através da Equação (5.4), $r_p/\sigma = 1,5$, $kT/\varepsilon = 1,97$, $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$ e predição desta quantidade para o confinamento unidimensional. 42

5.10 Fração de partículas interagindo com as paredes de um poro do tipo fenda, obtida via simulação molecular, $H/\sigma = 10,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 43

5.11 Desempenho da Equação (5.7) frente aos dados simulados em um poro do tipo fenda para, $H/\sigma = 5,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. . . 45

5.12 Desempenho da Equação (5.7) frente aos dados simulados em um poro do tipo fenda para, $H/\sigma = 25,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. . 45

5.13 Influência do parâmetro ε_p no número de coordenação de um fluido confinado em um poro do tipo fenda, obtido via simulação molecular, com $H/\sigma = 10,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 46

5.14 Influência geométrica no número de coordenação de um fluido confinado em um poro do tipo fenda, obtido via simulação molecular, com $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$. 46

5.15 Desempenho da modelagem do número de coordenação através da Equação (5.9), com $kT/\varepsilon = 1,97$, $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$ e predição desta quantidade para o confinamento máximo. 47

6.1 Correlação da adsorção em mordenita a $303,15\ K$. Símbolos representam os dados experimentais de TALU e ZWIEBEL (1986), linhas tracejadas representam o ajuste do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam o ajuste do modelo PR-C_T. 51

6.2 Predições de adsorção de misturas de metano e etano em peneira molecular MSC-$5A$ a $303,15\ K$ ($P_v = 13,3\ kPa$ (a) e $40\ kPa$ (b)). Símbolos representam os dados experimentais de NAKAHARA *et al.* (1974), linhas tracejadas representam a predição do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-C_T. 52

6.3 Predições de adsorção de misturas de etano e dióxido de carbono em MCM-41 a $264,6\ K$ ($x_{v,C_2H_6} = 0.87$ (a) e $151,45\ kPa$ (b)). Símbolos representam os dados experimentais de HE e SEATON (2003), linhas tracejadas representam a predição do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-C_T. 52

6.4 Predições de adsorção de misturas em mordenita a $303,15\ K$ ($x_{v,CO_2} = 0,78$ (a), $P_v = 15\ kPa$ (b), $P_v = 41\ kPa$ (c e d)). Símbolos representam os dados experimentais de TALU e ZWIEBEL (1986), linhas tracejadas representam a predição do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-C_T. . . 53

6.5 Predição de adsorção de mistura ternária em mordenita a $303,15\ K$ ($x_{v,CO_2} = 0,31$ e $x_{v,C_3H_8} = 0,37$). Símbolos representam os dados experimentais de TALU e ZWIEBEL (1986), linhas tracejadas representam a predição do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-C_T. 54

6.6 Correlação da adsorção de etano (a) e dióxido de carbono (b) em MCM-41 a $264,6\ K$. Símbolos representam os dados experimentais de HE e SEATON (2003), linhas tracejadas representam o ajuste do modelo PR-C_T e linhas inteiras representam o ajuste do modelo PR-E_T. 55

6.7 Correlação da adsorção de etileno e isobutano puros em zeólita $13X$ a $298,15\ K$. Símbolos representam os dados experimentais de HYUN e DANNER (1982), linhas tracejadas representam o ajuste do modelo PR-C_T e linhas inteiras representam o ajuste do modelo PR-E_T. 56

6.8 Predição de adsorção de misturas de etileno e isobutano em zeólita $13X$ a $298,15\ K$ $P_v = 137,8\ kPa$. Símbolos representam os dados experimentais de HYUN e DANNER (1982), linhas tracejadas representam a predição do modelo PR-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-E_T. 56

6.9 Correlação de adsorção de metano em MCM-41 a $207,3\ K$ e predição da quantidade adsorvida em outras temperaturas. Símbolos representam os dados experimentais de CAO *et al.* (2004), linhas representam o ajuste do modelo. 58

6.10 Correlação da adsorção de dióxido de carbono e metano em MCM-41 a $298,15\ K$. Símbolos representam os dados experimentais de HE e SEATON (2006), linhas representam o ajuste do modelo. 58

6.11 Predição do calor isostérico de adsorção de metano puro em MCM-41 (CAO *et al.*, 2004). Símbolos representam o calor obtido utilizando a Equação (4.15) e a linha representa a predição do modelo. 59

6.12 Predição do calor isostérico de adsorção de dióxido de carbono e metano em MCM-41 (HE e SEATON, 2006). Símbolos representam os dados experimentais de (HE e SEATON, 2006), linhas representam a predição do modelo. 60

6.13 Correlação da adsorção de metanol em MCM-48 a $303,15\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de LEE *et al.* (2004), linhas inteiras representam o ajuste do modelo PR-C_S considerando a PSD e a linha tracejada representa o ajuste do modelo para um poro médio ($11,20\ nm.$) . . 62

6.14 Correlação da adsorção de dióxido de carbono e metano em folhelho 08-154 a $318,15\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de WENIGER *et al.* (2010), linhas representam o ajuste do modelo PR-F_S. 63

6.15 Correlação da adsorção de dióxido de carbono e metano em folhelho Barnett a $313,15\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de HELLER e ZOBACK (2014), linhas representam o ajuste do modelo PR-F_S. 63

6.16 Correlação da adsorção de dióxido de carbono (a) e metano (b) em carvão ativado Maxsorb a $273,15\ K$ e PSD estimada do adsorvente (c). Símbolos representam os dados experimentais de HIMENO *et al.* (2005), linhas representam o ajuste do modelo $PR\text{-}F_S$ (para a menor temperatura) ou predições do modelo (para as demais temperaturas). 64

6.17 Correlação da adsorção de dióxido de carbono, metano e nitrogênio em carvão ativado Norit R1 a $298,0\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de DREISBACH *et al.* (1999), linhas representam o ajuste do modelo $PR\text{-}F_S$. 65

6.18 Correlação da adsorção de dióxido de carbono, metano e nitrogênio em carvão ativado Filtrasorb 400 a $318,2\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de SUDIBANDRIYO *et al.* (2003), linhas representam o ajuste do modelo $PR\text{-}F_S$. 65

6.19 Predições de adsorção de misturas de dióxido de carbono, metano e nitrogênio em carvão ativado Norit R1 a $298,0\ K$ ($x_{v,CO_2} = 0,20$ (a), $x_{v,CH_4} = 0,72$ (b), $x_{v,CH_4} = 0,95$ (c), e $x_{v,CH_4} = 0,72$ e $x_{v,CO_2} = 0,12$ (d)). Simbolos representam os dados experimentais de DREISBACH *et al.* (1999), linhas representam as predições do modelo $PR\text{-}F_S$. 66

6.20 Predições de adsorção de misturas de dióxido de carbono, metano e nitrogênio em carvão ativado Filtrasorb 400 a $318,2\ K$ ($x_{v,N_2} = 0,94$ (a), $x_{v,N_2} = 0,88$ (b) e $x_{v,CH_4} = 0,87$ (c)). Símbolos representam os dados experimentais de SUDIBANDRIYO *et al.* (2003), linhas representam a predição do modelo $PR\text{-}F_S$. . . . 67

Lista de Tabelas

3.1 Definição do número de coordenação e do parâmetro de energia para diversas equações de estado usuais de fluidos puros não confinados. 13

3.2 Constantes universais da Equação (3.13). 18

3.3 Parâmetros universais da Equação (3.19). 21

3.4 Definição do número de coordenação e do parâmetro de energia para diversas equações de estado usuais de misturas não confinadas. 23

5.1 Coeficientes universais da Equação (5.3). 38

5.2 Coeficientes universais da Equação (5.8). 44

6.1 Propriedades de diferentes sólidos e fluidos, e parâmetros estimados (ε_p, δ_p e V_p para mordenita) através de dados experimentais de adsorção de fluidos puros para os modelos de poros cilíndricos vdW-C_T e PR-C_T. 50

6.2 Propriedades de diferentes sólidos e fluidos, e parâmetros estimados (ε_p e δ_p) através de dados experimentais de adsorção de fluidos puros para diferentes geometrias. 55

6.3 Propriedades de diferentes sólidos e fluidos, e parâmetros estimados (ε_p e δ_p) através de dados experimentais de adsorção de fluidos puros. 57

6.4 Propriedades de diferentes sólidos e fluidos, e parâmetros estimados (ε_p e δ_p) através de dados experimentais de adsorção de fluidos puros. 61

Lista de Símbolos

A_p	Área específica do adsorvente, p. 30
E_{conf}	Energia configuracional, p. 11
F	Função de mínimos quadrados, p. 30
F_p	Fração de partículas interagindo com a parede, p. 12
$F_{p,min}$	Valor de F_p na condição de empacotamento, p. 37
F_{pa}	Fração de partículas interagindo com a parede para a distribuição aleatória de partículas, p. 19
L	Tamanho característico de poro, p. 32
L_{min} e L_{max}	Limites inferior e superior da distribuição de tamanho de poro, p. 32
N	Número de moléculas do sistema, p. 11
N_c	Número de coordenação, p. 12
N_{av}	Número de Avogadro, p. 12
N_{cp}	Número de componentes do sistema, p. 22
N_{exp}	Número de pontos experimentais utilizados, p. 30
P	Pressão, p. 13
P_{acc}	Probabilidade de aceitação de um movimento de Monte Carlo, p. 28
Q	Função de partição canônica, p. 11
R	Constante universal dos gases, p. 21
T	Temperatura, p. 11

T_c	Temperatura crítica, p. 12
V	Volume total do sistema, p. 11
V_f	Volume livre, p. 11
V_p	Volume de poros de um sólido poroso, p. 29
ΔU_d	Variação na energia potencial do sistema devida ao deslocamento da partícula selecionada, p. 28
ΔU_r	Variação na energia potencial do sistema devida à remoção da partícula selecionada, p. 28
ΔU_{in}	Variação na energia potencial do sistema devida à inserção de uma partícula na coordenada selecionada, p. 28
Γ	Função gama incompleta, p. 48
Ψ	C ontribuição da interação molécula-parede para a equação de estado, p. 48
α_{PR}	Função da temperatura do parâmetro de energia da equação de estado de Peng-Robinson, p. 12
α_S	Função da temperatura do parâmetro de energia da equação de estado de Soave, p. 12
β	Volume ocupado por molécula, p. 11
δ	Espessura do poço quadrado do potencial molécula-molécula, p. 12
δ_p	Espessura do poço quadrado do potencial molécula-parede, p. 15
λ	Comprimento de onda de de Broglie, p. 11
μ	Potencial químico, p. 13
ω	fator acêntrico, p. 12
ρ	Densidade molar do fluido, p. 12
ρ_{max}	Densidade molecular do fluido em compactação, p. 11
σ	Diâmetro molecular do fluido, p. 12

ε	Parâmetro atrativo do potencial molécula-molécula, p. 12
ε_p	Intensidade da interação da molécula com toda a parede do poro, p. 12
ζ	Função que inclui o efeito da geometria de confinamento no número de coordenação, p. 19
a	Parâmetro de energia de equações de estado cúbicas, p. 12
a_1 e a_2	Parâmetros ajustáveis, p. 37
a_p	Parâmetro de energia modificado pelo confinamento, p. 21
b	parâmetro de volume de equações de estado cúbicas, p. 15
b_p	Parâmetro de volume modificado pelo confinamento, p. 21
c	Constante da expressão de N_c para a equação de van der Waals, p. 12
d	Constante da expressão de N_c para a equação de Redlich-Kwong, p. 12
f_S	Função da temperatura da expressão de N_c para equação de Soave, p. 12
f_{PR}	Função da temperatura da expressão de N_c para equação de Peng-Robinson, p. 12
h_a	Entalpia molar da espécie na fase adsorvida, p. 34
h_v	Entalpia molar da espécie na fase volumar, p. 34
k	Constante de Boltzmann, p. 11
m_1 e m_2	Parâmetros universais da Equação (5.5), p. 41
n	Número de mols de fluido, p. 30
q	Função de partição interna de uma molécula, p. 11
q_{iso}	Calor isostérico de adsorção, p. 34
r	Distância entre duas moléculas do fluido, p. 12
r_p	Raio de poro, p. 13
v	volume molar, p. 21

x_i	Fração molar do componente i, p. 22
PSD	Distribuição de tamanho de poros, p. 31

Capítulo 1

Introdução

A descrição termodinâmica de fluidos submetidos a confinamento em microporos difere sensivelmente quando comparada a fluidos não confinados, em decorrência do forte efeito de interação entre as moléculas do fluido e as paredes dos poros. Em particular, tal efeito torna-se mais acentuado para pequenas dimensões de confinamento.

Do ponto de vista prático, a modelagem destes sistemas é fundamental para o entendimento de diversos processos presentes na engenharia química. A separação por membranas, cromatografia, catálise, adsorção e exploração de reservatórios naturais de petróleo são exemplos de processos que demonstram a relevância do estudo do confinamento de fluidos. Além disso, diversos conhecimentos teóricos a respeito do comportamento termodinâmico de fluidos têm sido requeridos no campo da nanociência (KESHAVARZI *et al.*, 2006) e na produção de gás de folhelho. No contexto da produção do referido fluido, a descrição precisa do equilíbrio de fases dos hidrocarbonetos submetidos ao confinamento está diretamente atrelada à eficiência do processo de extração, afetando sua viabilidade econômica. Conforme lembram LI *et al.* (2014), o confinamento introduz uma séria complicação na descrição das transições de fases. Estes autores pontuam que é necessário o completo entendimento do comportamento de fases em reservatórios de gás de folhelho, nas porções orgânica e inorgânica do xisto, e de outras complexidades adicionais.

Como alternativas para a modelagem das propriedades termodinâmicas dos sistemas em questão, a simulação molecular (dinâmica molecular e método de Monte Carlo) e a teoria do funcional da densidade (DFT) têm sido amplamente utilizadas. Do ponto de vista teórico, estas duas ferramentas apresentam um elevado grau de exatidão e rigor. Apesar disso, é necessário ressaltar que

tais metodologias apresentam um custo computacional apreciável. Sendo assim, o desenvolvimento de ferramentas computacionalmente mais simples, que apresentem uma concordância satisfatória com os dados experimentais, é demandado para as aplicações rotineiras em engenharia. Nesse contexto, o desenvolvimento de uma expressão analítica de uma equação de estado adaptada para o confinamento seria útil para a maioria das aplicações presentes na engenharia química.

Diante do exposto, este trabalho tem por objetivo efetuar a modelagem termodinâmica de fluidos confinados. Para isso, deseja-se obter, através da utilização de simulação molecular, uma expressão aprimorada para a equação de estado proposta por TRAVALLONI *et al.* (2010) para o confinamento de fluidos em poros cilíndricos. Além disso, deseja-se estender esse modelo para poros do tipo fenda, averiguando a eficiência das novas equações na representação de dados experimentais presentes na literatura, em particular para adsorção.

Com este propósito, o Capítulo 2 apresenta uma revisão dos trabalhos presentes na literatura que contribuíram conceitualmente para o desenvolvimento deste trabalho. No Capítulo 3, a fundamentação teórica utilizada para o desenvolvimento do modelo é explanada, incluindo a descrição e avaliação da metodologia utilizada por TRAVALLONI *et al.* (2010). No Capítulo 4, consta a descrição das simulações moleculares efetuadas e as metodologias utilizadas no processo de avaliação dos modelos. No Capítulo 5, os resultados das simulações moleculares são mostrados, juntamente com a formulação matemática do modelo obtido. O Capítulo 6 mostra o desempenho do modelo frente a dados experimentais de adsorção. Por fim, o Capítulo 7 apresenta algumas considerações finais.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

A descrição de fluidos submetidos ao confinamento possui uma série de dificuldades, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Conforme destacam GELB *et al.* (1999), do ponto de vista experimental, os maiores empecilhos surgem primariamente da dificuldade da caracterização morfológica do material poroso. É válido lembrar que existe a possibilidade de que a superfície e a estrutura do poro mudem sensivelmente com temperatura e pressão. Além disso, impurezas presentes no fluido podem adsorver-se preferencialmente na superfície do poro. Outra dificuldade encontrada no contexto experimental é a possibilidade de ocorrência de estados metaestáveis. Já o tratamento teórico de fluidos confinados apresenta como um grande desafio a simulação de materiais amorfos. Nesse sentido, diversas estratégias têm de ser adotadas de maneira a modelar a morfologia do poro. Além disso, efeitos da interferência do confinamento na interação molécula-molécula são desconhecidos, fazendo com que, frequentemente, este fato seja desconsiderado nas abordagens teóricas. Outra simplificação frequentemente efetuada consiste em considerar a parede do poro como um corpo rígido, não apresentando mudança estrutural.

A simulação molecular, em particular a técnica de Monte Carlo, tem sido amplamente empregada na modelagem de fluidos em confinamento. Em linhas gerais, as técnicas de Monte Carlo são métodos numéricos guiados pela geração de números aleatórios. Em particular, em simulação molecular, essa metodologia consiste em amostrar diversos estados do sistema, partindo de uma condição inicial. Pequenas modificações configuracionais são efetuadas no sistema, a depender do conjunto estatístico utilizado na simulação. Lançando-se mão de critérios probabilísticos, aceita-se ou não a transição entre estados (FRENKEL e SMIT, 2001).

Baseada originalmente no formalismo proveniente da mecânica quântica, a teoria do funcional da densidade (*density functional theory* – DFT) clássica tem se mostrado uma ferramenta importante na modelagem de fluidos submetidos ao confinamento (PENG e YU, 2008; VIANNA, 2004). Apesar de ter um custo computacional notavelmente menor que o das técnicas de simulação molecular, é necessário destacar que a DFT conserva os detalhes microscópicos de sistemas macroscópicos, possuindo uma elevada elegância física e matemática em sua formulação (DAVIS, 1996; VANDERLICK *et al.*, 1989; WU, 2008). Em linhas gerais, essa técnica se baseia na minimização do potencial grande canônico, definido como funcional da distribuição de densidade. Nesse sentido, a tarefa primordial da DFT é obter a expressão analítica para o potencial grande canônico. A partir da utilização de metodologias numéricas, obtém-se então o perfil de densidade no equilíbrio.

Diversas contribuições para o entendimento termodinâmico de fluidos confinados têm sido obtidas através das metodologias descritas anteriormente. Em particular, no que diz respeito a transições de fases, os diversos trabalhos presentes na literatura ressaltam que o confinamento introduz uma mudança no comportamento típico do fluido. TRUSKETT *et al.* (2001) avaliaram, via teoria de perturbação, o efeito do confinamento de moléculas entre duas placas planas hidrofóbicas. Nesse trabalho, os autores observaram a ocorrência de um segundo ponto crítico, o qual está relacionado a uma transição líquido-líquido. Este fenômeno também foi constatado por ALVAREZ *et al.* (1999), através do uso de simulação molecular.

No estudo desenvolvido por ARAKCHEEV *et al.* (2008), resultados experimentais mostraram a diminuição da temperatura crítica do dióxido de carbono confinado, quando comparado ao fluido livre da restrição geométrica. Diversos trabalhos relataram resultados semelhantes para outros sistemas experimentais (HIEJIMA e YAO, 2004; THOMMES e FINDENEGG, 1994; WONG *et al.*, 1993), assinalando o aumento da densidade crítica do fluido confinado em relação ao fluido livre. Do ponto de vista teórico, diversos estudos forneceram um tratamento matemático para a diminuição da temperatura crítica em função das dimensões do confinamento (EVANS, 1990; FISHER e NAKANISHI, 1981). Em particular, trabalhos recentes têm mostrado que o desvio da temperatura crítica apresenta uma dependência não linear com o inverso da dimensão do confinamento (SINGH et al., 2009).

No estudo elaborado por BALBUENA e GUBBINS (1994), utilizando DFT para modelar um fluido de Lennard-Jones, os autores avaliaram o efeito dos parâmetros do potencial em questão na adsorção. Além disso, os autores avaliaram

a influência da geometria de confinamento na variação da temperatura crítica. Nesse estudo, observou-se que, em um poro formado por duas placas paralelas, a condensação capilar ocorre a menores pressões e a temperatura crítica apresenta uma redução maior que na geometria cilíndrica.

Conforme mencionado anteriormente, grande parte da dificuldade em modelar fluidos confinados em um material poroso reside na caracterização de sua morfologia (área específica, volume total de poros e distribuição de tamanho de poros), cujo conhecimento é importante para otimizar os processos de adsorção industrial. Tradicionalmente, a obtenção da área específica e tem sido baseada na isoterma de adsorção Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938), enquanto a distribuição de tamanho de poros (PSD) é avaliada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951). Entretanto, dada a hipótese de múltiplas camadas de adsorção subjacente à isoterma BET e o uso da equação de Kelvin pelo método BJH, ambas as metodologias podem levar a erros significativos para estruturas microporosas. Em um artigo seminal, SEATON *et al.* (1989), analisaram a estrutura de carbonos porosos usando DFT e obtiveram resultados mais razoáveis para a PSD, quando comparados aos métodos mencionados anteriormente (LANDERS *et al.*, 2013). Desde então, outros trabalhos utilizaram essa metodologia para obter a PSD de meios porosos (CARATI *et al.*, 2003; NEIMARK *et al.*, 1998; RAVIKOVITCH *et al.*, 1998). No entanto, apesar das vantagens do uso da DFT na caracterização do material poroso, resultados artificiais no procedimento de caracterização de sólidos carbonáceos foram relatados na literatura (KUPGAN *et al.*, 2017; RAVIKOVITCH *et al.*, 2000), motivando o desenvolvimento de novos modelos de DFT (JAGIELLO e OLIVIER, 2009; NEIMARK *et al.*, 2009).

Apesar de a simulação molecular e a DFT serem elegantes do ponto de vista conceitual, para aplicações de engenharia, por exemplo, nas quais deseja-se obter apenas valores globais das propriedades do fluido, metodologias mais simples que possuem um menor custo computacional podem ser empregadas, desde que isso não implique em grande perda de acurácia. De fato, conforme lembram TAN e PIRI (2015), apesar da notável contribuição da DFT para o entendimento dos fenômenos em nível molecular introduzidos pelo confinamento, esta ferramenta ainda possui baixa aplicabilidade para as demandas atuais. Assim, o desenvolvimento de expressões analíticas de equações de estado é uma alternativa atraente. Nesse contexto, uma equação de estado consistente com o confinamento deve levar em conta as propriedades usuais do fluido (temperatura, densidade e pressão), assim como os parâmetros relativos à geometria do confinamento e à interação fluido-parede.

Baseados nos conceitos relativos aos fenômenos interfaciais, em especial a tensão superficial e a curvatura da interface volumar-adsorvida, ZHU *et al.* (1999) desenvolveram uma equação de estado para o confinamento em poros cilíndricos. Nesse contexto, considerando as interações fluido-fluido e fluido-parede descritas pelo potencial de Lennard-Jones, os autores foram capazes de prever o comportamento da adsorção de nitrogênio em peneira molecular MCM-41 (de geometria marcadamente cilíndrica) para diversos tamanhos de poros, com uma precisão satisfatória. Pontua-se, entretanto, que, dada a fundamentação na formulação termodinâmica de interfaces, própria para sistemas meso e macroscópicos, o modelo desenvolvido é impróprio para aplicações em microporos.

No estudo desenvolvido por SCHOEN e DIESTLER (1998), baseado em teoria termodinâmica de perturbação, os autores propuseram uma formulação estendida da equação de van der Waals para o confinamento em poros do tipo fenda (definidos por dois planos paralelos). Os autores adotaram como estado de referência esferas rígidas, considerando como perturbação de primeira ordem os efeitos advindos do confinamento e da atração fluido-fluido, os quais foram modelados através da aproximação de campo médio, com base no potencial de Lennard-Jones. O modelo obtido nesse estudo leva em conta o efeito do confinamento através do parâmetro atrativo da equação de estado, que passa a depender da distância entre as paredes do poro. Através dessa estratégia, foi possível predizer, qualitativamente, efeitos verificados experimentalmente para adsorção em mesoporos. Entretanto, o modelo proposto prediz uma densidade crítica invariante em relação ao tamanho de poro, o que está relacionado com as hipóteses utilizadas na obtenção do modelo. Nesse sentido, no estudo em questão, os autores admitiram que o confinamento não introduz um efeito de heterogeneidade na distribuição do fluido no interior do poro. Pontua-se, entretanto, que tal hipótese é inconsistente com o confinamento em nanoporos, conforme estudos de DFT e simulação molecular usualmente apontam.

Inspirados pela metodologia utilizada por SCHOEN e DIESTLER (1998), TRUSKETT *et al.* (2001) obtiveram um modelo que leva em conta a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas do fluido confinado em poros do tipo fenda, objetivando descrever forças associativas em fluidos confinados. Para isso, os autores empregaram técnicas de DFT com a finalidade de introduzir os efeitos de não homogeneidade na formulação. Apesar dos bons resultados obtidos com esta formulação, GIAYA e THOMPSON (2002a) destacaram que o modelo em questão não é adequado para descrever o comportamento da água em condições ambientais, dada a notável sensibilidade do modelo em relação a seus parâmetros. Assim, esses autores propuseram uma modificação no mo-

delo, levando a um melhor desempenho. Posteriormente, GIAYA e THOMPSON (2002b) estenderam o modelo em questão para a geometria cilíndrica, efetuando satisfatoriamente a predição da adsorção de água em dois sólidos diferentes.

Considerando poros de seção reta quadrada, ZARRAGOICOECHEA e KUZ (2002) propuseram um modelo estendido da equação de van der Waals, tendo como ponto de partida a termodinâmica estatística. Além disso, dada a anisotropia própria dos sistemas confinados, os autores trataram a pressão como uma grandeza tensorial. A interação fluido-fluido foi modelada através do potencial de Lennard-Jones e o efeito atrativo fluido-parede foi desprezado. Os resultados do referido estudo mostraram uma boa concordância com dados de condensação capilar obtidos através de modelos de rede. Em um trabalho posterior, ZARRAGOICOECHEA e KUZ (2004) mostraram que o modelo anteriormente proposto é capaz de prever a temperatura crítica em função das dimensões do poro com um nível satisfatório de concordância. Convém ressaltar, entretanto, que o modelo em questão não prevê a variação da densidade crítica em função da dimensão do confinamento, fato possivelmente relacionado à aproximação de campo médio utilizada na obtenção do modelo.

Em seu estudo, HOLOVKO e DONG (2009) elaboraram uma equação de estado adequada para esferas rígidas confinadas em meio poroso, a qual possui uma boa concordância com dados provenientes de simulação molecular. KIM *et al.* (2011) obtiveram uma equação de estado para confinamento de esferas rígidas em um poro do tipo fenda rígido. O modelo desenvolvido por esses autores foi capaz de predizer o comportamento dos resultados obtidos por simulação molecular para baixas densidades, com um nível considerável de concordância. Apesar do sucesso dos trabalhos anteriores, é importante notar que a aplicabilidade dos modelos desenvolvidos é restrita, uma vez que não se considerou o efeito de interação de longo alcance com a parede.

Em sua pesquisa, TRAVALLONI *et al.* (2010) propuseram uma equação de estado para o confinamento de fluidos em poros cilíndricos, a qual era uma extensão da equação de van der Waals. Nesse trabalho, os autores consideraram as interações molécula-molécula e molécula-parede descritas pelo potencial de poço quadrado, tendo como ponto de partida para o desenvolvimento do modelo a teoria de van der Waals generalizada. O modelo desenvolvido por esses autores foi capaz de prever de forma satisfatória dados experimentais de adsorção de fluidos puros e misturas, apesar da adoção de um potencial de interação simples entre as moléculas do fluido e a parede do poro. Em um segundo trabalho, TRAVALLONI *et al.* (2014), de forma semelhante, obtiveram uma versão estendida da equação de Peng-Robinson, adaptada para o confina-

mento. Conforme pontuaram os autores, a aplicação de simulação molecular seria proveitosa para avaliar algumas equações empíricas utilizadas na dedução dos modelos, relacionadas à estrutura do fluido confinado, promovendo assim um aprimoramento do poder preditivo da equação de estado desenvolvida.

Assumindo a aditividade das contribuições molécula-molécula e molécula-parede e que o potencial químico em qualquer ponto no interior do poro está em equilíbrio com a fase volumar, RANGARAJAN *et al.* (1995) desenvolveram uma abordagem similar à DFT, denominada *simplified local-density* (SLD). Em particular, CHAROENSUPPANIMIT *et al.* (2015) utilizaram essa abordagem acoplada com a equação de estado de Peng-Robinson na descrição da adsorção de fluidos em poros do tipo fenda. Nesse contexto, os termos atrativo e repulsivo da equação de estado foram modificados de forma a incluir os efeitos provenientes do confinamento em um poro do tipo fenda. Apesar dos bons resultados na predição de dados experimentais de adsorção de fluidos puros e mistura (CHAROENSUPPANIMIT *et al.*, 2015; GUO *et al.*, 2017; YANG e LIRA, 2012), ressalta-se que o método proposto apresenta um elevado custo computacional, inviabilizando a utilização da metodologia proposta em sistemas mais complexos.

TAN e PIRI (2015) utilizaram a *pertubed-chain statistical associating fluid theory* (PC-SAFT), acoplada à equação de Young-Laplace, para modelar a transição de fases de fluidos confinados em nanoporos cilíndricos. Para isso, os autores propuseram a introdução de um parâmetro de interação fluido-parede na equação de Young-Laplace, o qual é função do fluido, temperatura e raio do poro. O parâmetro adicional é, então, ajustado através de uma função polinomial da temperatura e do raio de poro, para cada fluido e sólido estudado. Através do modelo em questão, os autores conseguiram descrever com sucesso o equilíbrio de fases de diversas misturas confinadas em peneira molecular MCM-41. Entretanto, conforme mencionado anteriormente, para a utilização desse modelo, é necessário efetuar a estimação do parâmetro adicional para a temperatura e o raio de poro desejados, inviabilizando a extrapolação desse parâmetro para outras condições e, portanto, limitando a aplicação do modelo.

Assumindo a aditividade das contribuições da energia livre de Helmholtz, FRANCO *et al.* (2017) propuseram a extensão da equação de estado SAFT-VR Mie para fluidos confinados. Nesse contexto, tendo como ponto de partida a estratégia adotada por TRAVALLONI *et al.* (2010), os autores modelaram a contribuição para energia livre devida à atração com a parede do poro através de uma expressão baseada na termodinâmica estatística. No trabalho em questão, o modelo obtido foi capaz de correlacionar satisfatoriamente dados de adsorção de

hidrocarbonetos puros. Apesar do sucesso da modelagem proposta, as parcelas atrativas e repulsivas do modelo não foram modificadas para o confinamento, afetando a consistência da modelagem proposta.

KONG e ADIDHARMA (2018), fazendo uso da teoria de van der Waals generalizada, obtiveram uma versão da equação de van der Waals estendida para fluidos confinados em poros do tipo fenda. Nesse contexto, os autores assumiram as interações molécula-molécula e molécula-parede descritas através do potencial de poço quadrado. Além disso, no referido estudo, os autores consideraram que o fluido é distribuído em três regiões energeticamente independentes no interior do poro (duas regiões sujeitas a atração com as paredes do poro e uma livre da atração com as paredes), isto é, moléculas de regiões diferentes do poro não interagem entre si. Quando comparado a dados de adsorção de fluidos puros obtidos através de simulação molecular, o modelo se mostrou incapaz de descrever os dados de adsorção em altas pressões.

Assim, observa-se na literatura uma grande necessidade de modelos simples de equações de estado aplicáveis ao confinamento. Tais modelos devem possuir aplicabilidade em uma ampla faixa de tamanhos de poros, permitindo a descrição do comportamento termodinâmico do fluido confinado com o mesmo conjunto de parâmetros. Nesse sentido, a estratégia adotada por TRAVALLONI *et al.* (2010) caminha em direção à proposição de um modelo amplamente aplicável, através da inclusão de dois parâmetros adicionais para descrever a interação fluido-parede. Entretanto, os autores em questão se valeram de estratégias empíricas no processo de obtenção de seu modelo. Assim, técnicas de simulação molecular ou DFT seriam úteis, fornecendo um embasamento físico rigoroso para o modelo. Além disso, conforme será mostrado explicitamente no próximo capítulo, apesar do bom desempenho na previsão da adsorção de misturas, a modelagem de mistura proposta nesse contexto é inconsistente com o limite de solução ideal.

Capítulo 3

Fundamentação da equação de estado para fluidos confinados

A partir de conceitos advindos da mecânica clássica, mecânica quântica, estatística e uma série de postulados, a mecânica estatística construiu uma firme conexão entre as propriedades termodinâmicas macroscópicas e os fenômenos físicos em nível molecular (HILL, 1986; REIF, 2009; SALINAS, 1997). Em seu trabalho seminal, SANDLER (1990a,b) se baseou nesse ramo da física e apresentou argumentações moleculares que fundamentam equações de estado frequentemente utilizadas na engenharia química, tendo como ponto de partida a teoria de van der Waals generalizada.

No que diz respeito ao desenvolvimento da equação de estado para fluidos confinados, adotou-se aqui a mesma estratégia empregada por TRAVALLONI *et al.* (2010). Com base na teoria de van der Waals generalizada, foi obtida uma equação de estado relacionando as grandezas termodinâmicas usuais (temperatura, pressão e densidade molar), a dimensão do confinamento e parâmetros de interação molécula-parede, mantendo a coerência com uma equação de estado volumar amplamente utilizada em engenharia química, isto é, de modo a recuperar uma equação de estado usual quando a dimensão característica do confinamento cresce indefinidamente.

3.1 Fluidos puros

Partindo da teoria de van der Waals generalizada, é possível escrever a função de partição canônica

$$Q(T,V,N) = \frac{\left(q\lambda^{-3}V_f\right)^N}{N!} exp\left(-\int_T^{\infty} \frac{E_{conf}}{k\tilde{T}} d\tilde{T}\right) , \tag{3.1}$$

sendo T a temperatura, q a função de partição interna de uma molécula, λ o comprimento de onda de de Broglie, V_f o volume livre, N o número de moléculas do sistema, k a constante de Boltzmann, E_{conf} a energia configuracional e V o volume total do sistema. No contexto da Equação (3.1), deve-se primeiramente propor modelos para a energia configuracional e o volume livre como funções de temperatura, volume e número de partículas.

Diversas equações de estado cúbicas modelam o volume livre como o volume disponível ao centro de massa de uma molécula em um sistema com N moléculas, correspondendo a um volume total V menos um volume excluído ao fluido devido à repulsão de esferas rígidas, $N\beta$, ou seja,

$$V_f = V - N\beta = V - \frac{N}{\rho_{max}} , \tag{3.2}$$

sendo β o volume ocupado por molécula e ρ_{max} a densidade molecular do fluido em compactação. Para um fluido não confinado, esta densidade é constante. Entretanto, o confinamento introduz efeitos drásticos na densidade de compactação. Dessa forma, essa quantidade passa a ser função da geometria e das dimensões do confinamento.

No processo de obtenção da equação de estado, a outra quantidade que deve ser modelada, a energia configuracional, deve levar em conta os efeitos provenientes da interação molécula-molécula para fluidos livres do confinamento. Entretanto, para o confinamento, deve ser computado nesta quantidade o efeito de interação com a parede, de acordo com o potencial escolhido para modelar a interação molécula-parede. Com a finalidade de viabilizar o processo analítico aqui adotado, escolheu-se o potencial de poço quadrado para modelar a interação molécula-molécula, definido por

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se} \quad r \leq \sigma \\ -\varepsilon, & \text{se} \quad \sigma < r \leq \sigma + \delta , \\ 0, & \text{se} \quad r \geq \sigma + \delta \end{cases} \tag{3.3}$$

sendo r a distância entre duas moléculas do fluido, σ o diâmetro molecular do fluido, ε o parâmetro atrativo e δ a espessura do poço quadrado do potencial molécula-molécula.

Assumindo o princípio da superposição das interações molécula-molécula, a energia configuracional devida a estas interações ($E_{conf,m}$) pode ser modelada através de

$$E_{conf,m} = -\frac{N}{2} N_c \varepsilon \tag{3.4}$$

sendo N_c o número de coordenação. A consistência com o modelo volumar é obtida através da adoção do número de coordenação correspondente aos modelos para fluidos não confinados, no contexto da teoria de van der Waals generalizada. Na Tabela 3.1, pode-se observar o número de coordenação e a definição do parâmetro de energia (a) para as equações de estado de van der Waals (vdW), Redlich-Kwong (RK), Soave (S) e Peng-Robinson (PR) (SANDLER, 1990a). Nessa tabela,N_{av} é o número de Avogadro, ρ é a densidade molecular do fluido, c e d são constantes, já f_{PR} e f_S são funções da temperatura consistentes com as definições de α_S e α_{PR}, as quais são funções empíricas integrantes da parte atrativa das equações de Soave e Peng-Robinson, respectivamente, definidas por

$$\alpha_i = \left(1 + h_i(\omega)\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right), \tag{3.5}$$

sendo $i = PR, S$, T_c a temperatura crítica do fluido não confinado e h_{PR} e h_S funções polinomiais do fator acêntrico (ω) , próprias das respectivas equações de estado.

Assumindo uma parede contínua e homogênea, interagindo com as moléculas do fluido no interior do poro através do potencial de poço quadrado, TRAVALLONI *et al.* (2010) propuseram a Equação (3.6) para modelar o efeito da interação com a parede sobre a energia configuracional ($E_{conf,w}$),

$$E_{conf,w} = -N F_p \varepsilon_p \,, \tag{3.6}$$

sendo F_p a fração de partículas interagindo com a parede e ε_p a intensidade da interação da molécula com toda a parede do poro. Logo,

$$E_{conf} = E_{conf,m} + E_{conf,w} \,. \tag{3.7}$$

Sendo assim, dadas as expressões de F_p e N_c , a Equação (3.1) fornece a função de partição para o fluido sujeito ao confinamento, permitindo determinar todas

Tabela 3.1: Definição do número de coordenação e do parâmetro de energia para diversas equações de estado usuais de fluidos puros não confinados.

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

as quantidades termodinâmicas de interesse. Da mecânica estatística, sabe-se que a equação de estado (explícita para pressão) e o potencial químico podem ser obtidos através de

$$\begin{aligned} P &= kT\left(\frac{\partial lnQ}{\partial V}\right)_{T,N}, \\ \mu &= -kT\left(\frac{\partial lnQ}{\partial N}\right)_{T,V}. \end{aligned} \tag{3.8}$$

3.1.1 Poros cilíndricos e esféricos

Considerando a geometria cilíndrica, TRAVALLONI *et al.* (2010) lançaram mão do estudo teórico-experimental de compactação de esferas rígidas em geometria cilíndrica, elaborado por MUELLER (2005). De posse dos dados disponíveis no referido estudo e atentos ao limite de confinamento máximo ($r_p/\sigma = 0,5$), os autores propuseram

$$\rho_{max}\sigma^3 = c_1 - c_2 exp\left(c_3\left(0,5-\frac{r_p}{\sigma}\right)\right) + c_4 exp\left(c_5\left(0,5-\frac{r_p}{\sigma}\right)\right), \tag{3.9}$$

sendo r_p o raio do poro e c_1, c_2, c_3, c_4 e c_5 parâmetros ajustados pelos autores, respectivamente iguais a $1,15798$, $0,479264$, $0,620861$, $0,595114$ e $4,01377$. Na equação anterior, é fácil observar que, quando $r_p/\sigma \to \infty$, $\rho_{max}\sigma^3 \to 1,158$.

A Figura 3.1 apresenta o comportamento da Equação (3.9). Conforme pode ser observado, o confinamento introduz efeitos abruptos no comportamento da quantidade em questão nas proximidades do confinamento máximo ($r_p/\sigma = 0,5$), mas a densidade de compactação tende rapidamente ao valor limite de fluidos não confinados quando $r_p/\sigma \to \infty$.

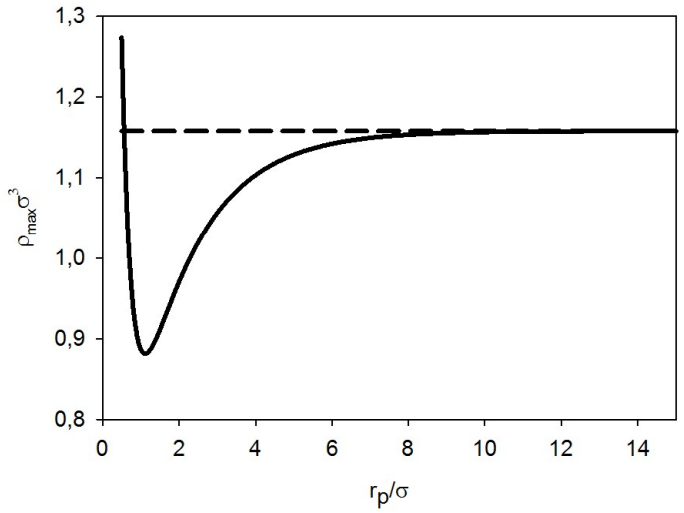


Figura 3.1: Representação gráfica da equação da densidade máxima em função da dimensão de confinamento em poro cilíndrico.

Neste trabalho, a Equação (3.9) também foi utilizada para o ajuste aos dados disponíveis para empacotamento de esferas rígidas em poros esféricos para várias razões r_p/σ (PFOERTNER, 2006). O ajuste obtido é apresentado na Figura 3.2, na qual é possível observar uma boa adequação da expressão aos dados. Nesse contexto, os parâmetros c_1, c_2, c_3, c_4 e c_5 obtidos foram $1,095$, $1,127$, $1,562$, $1,942$ e $27,456$, respectivamente.

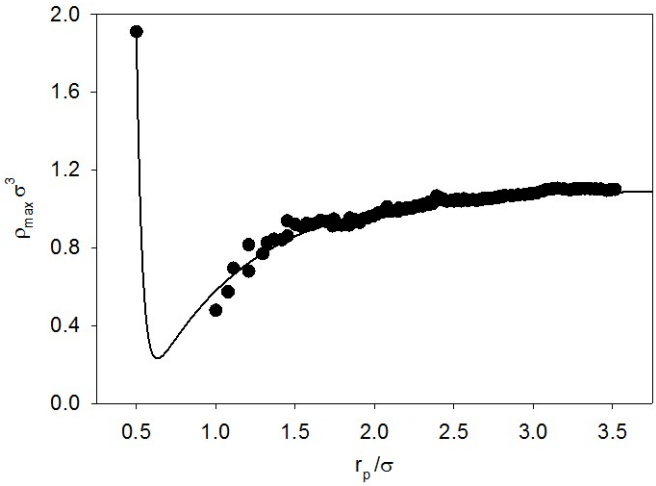


Figura 3.2: Ajuste da Equação (3.9) aos dados de empacotamento obtidos por PFOERTNER (2006) em cavidades esféricas.

Com o intuito de manter a consistência entre o modelo estendido para o confinamento e o modelo original, o diâmetro molecular foi calculado fazendo uso da expressão (TRAVALLONI *et al.*, 2010)

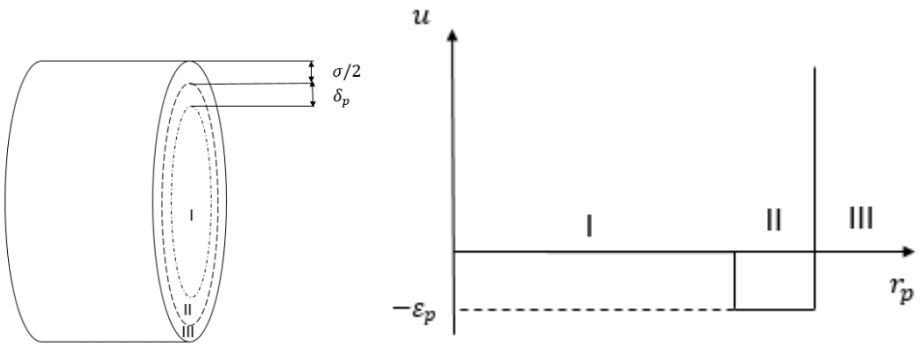
$$\sigma = \sqrt[3]{\rho_{max,v}\frac{b}{N_{av}}}\,, \tag{3.10}$$

sendo b o parâmetro de volume da equação de estado volumar e $\rho_{max,v}$ o valor de ρ_{max} quando a dimensão característica do confinamento cresce indefinidamente.

De forma análoga à interação molécula-molécula, a interação molécula-parede em poros cilíndricos e esféricos foi contabilizada através da utilização do potencial de poço quadrado

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se} \quad r \geqslant r_p - \sigma/2 \\ -\varepsilon_p, & \text{se} \quad r_p - \sigma/2 - \delta_p \leqslant r < r_p - \sigma/2\,, \\ 0, & \text{se} \quad r < r_p - \sigma/2 - \delta_p \end{cases} \tag{3.11}$$

sendo r a coordenada radial da molécula do fluido em relação ao centro do poro e δ_p a espessura do poço quadrado do potencial molécula-parede. A Figura 3.3 ilustra a subdivisão do interior de um poro cilíndrico de acordo com o potencial adotado. A região I representa a região do poro na qual as partículas não interagem com a parede. Já a região II representa a parte do poro onde as moléculas estão imersas no potencial atrativo da parede. Por fim, a região III representa a parte do cilindro excluída aos centros de massa das moléculas presentes, devido ao efeito de repulsão de curto alcance.



(a) (b)

Figura 3.3: Divisão do interior do poro cilíndrico: região I não interagente com a parede, região II dentro do poço quadrado molécula-parede e região III excluída; (a) visão tridimensional do poro e (b) o potencial de atração molécula-parede.

3.1.2 Poros do tipo fenda

A representação de um poro do tipo fenda pode ser visualizada na Figura 3.4. Na geometria em questão, o poro é constituído por duas placas paralelas que se estendem indefinidamente no plano xy, separadas por uma distância H na direção z.

Em consonância com o descrito na seção anterior, em poros do tipo fenda a interação molécula-parede foi contabilizada através do potencial de poço quadrado definido pela equação

$$u(z) = \begin{cases} \infty, & \text{se} \quad z \leqslant \sigma/2 \text{ ou } z \geqslant H - \sigma/2\,, \\ -\varepsilon_p, & \text{se} \quad \begin{array}{c} \sigma/2 < z \leqslant \sigma/2 + \delta_p \text{ ou} \\ H - \sigma/2 - \delta_p \leqslant z < H - \sigma/2\,, \end{array} \\ 0 & \text{se} \quad \sigma/2 + \delta_p < z < H - \sigma/2 - \delta_p \end{cases} \tag{3.12}$$

sendo z a posição da molécula do fluido no interior do poro em relação à parede esquerda. A subdivisão do interior do poro de acordo com o potencial adotado pode ser vista na Figura 3.4. A região I representa a região do poro na qual as partículas não interagem com a parede. A região II representa a parcela do poro na qual as moléculas estão imersas no potencial atrativo da parede. Por fim, a região III representa a parte do poro excluída aos centros de massa das moléculas.

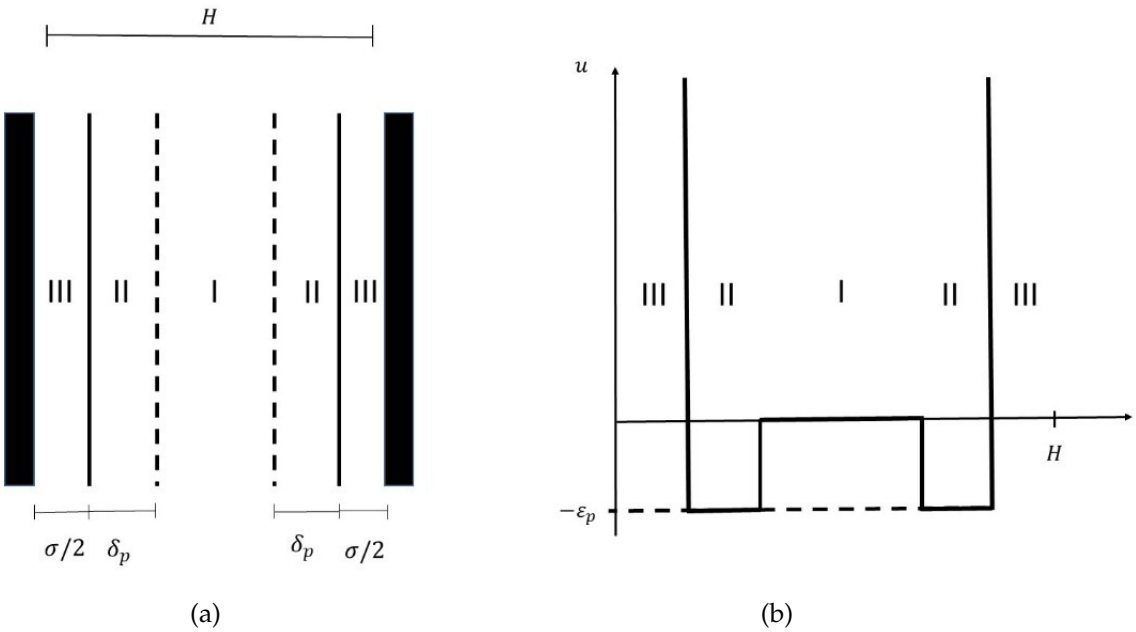


Figura 3.4: (a) Representação de um poro do tipo fenda e (b) ilustração do potencial dado pela Equação (3.12): região I não interagente com a parede, região II dentro do poço quadrado molécula-parede e região III impenetrável pelo centro de massa de uma molécula.

Em seu estudo, OĞUZ *et al.* (2012) avaliaram a densidade próxima da compactação de esferas rígidas confinadas em um poro do tipo fenda. Assim, os dados simulados apresentados por esses autores foram usados para ajustar a expressão

$$\rho_{max}\sigma^3 = a_1 + \sum_{k=1}^{3}\left[a_{4k-2}exp\left(-a_{4k-1}\frac{H}{\sigma}\right)cos\left(a_{4k}\frac{H}{\sigma} + a_{4k+1}\right)\right] \tag{3.13}$$

sendo a_k (k = 1–13) parâmetros universais ajustados (Tabela 3.2). A Figura 3.5 apresenta o ajuste da Equação (3.13) aos dados simulados por OĞUZ *et al.* (2012).

Tabela 3.2: Constantes universais da Equação (3.13).

k	a_k
1	$1,15$
2	$20,03$
3	$2,78$
4	$0,45$
5	$-1,90$
6	$1,19$
7	$1,15$
8	$2,11$
9	$6,15$
10	$0,38$
11	$0,86$
12	$1,65$
13	$9,03$

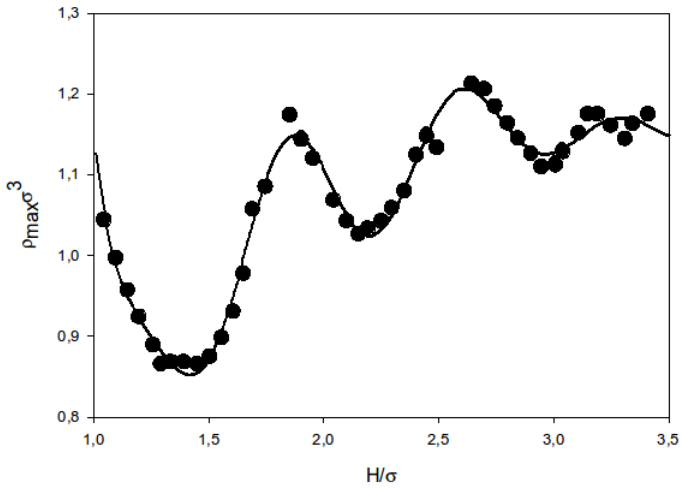


Figura 3.5: Ajuste da Equação (3.13) aos dados de densidade de empacotamento obtidos por OĞUZ *et al.* (2012).

3.1.3 Modelagem para poros cilíndricos proposta por TRAVALLONI *et al.* (2010) e extensão para poros esféricos

Considerando o confinamento em poros cilíndricos, os referidos autores utilizaram, para modelagem de F_p, a expressão empírica

$$F_p = F_{pa} + (1 - F_{pa}) \left(1 - exp\left(-\frac{-\varepsilon_p}{kT}\right)\right) \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{max}}\right)^{\theta}, \tag{3.14}$$

sendo F_{pa} a fração de partículas interagindo com a parede para a distribuição aleatória de partículas, obtida através da relação entre o volume da região do poço quadrado molécula-parede (região II) e o volume disponível ao fluido (regiões I e II), isto é,

$$F_{pa} = \frac{(r_p - \sigma)^d - (r_p - \sigma/2 - \delta_p)^d}{(r_p - \sigma)^d}, \tag{3.15}$$

sendo d igual a 2 para geometria cilíndrica. Já o expoente θ na Equação (3.14) modula a dependência de F_p em relação a ρ, devido a um efeito geométrico do confinamento. O expoente em questão foi modelado pelos autores conforme a Equação (3.16),

$$\theta = \frac{r_p}{\delta_p + \sigma/2}, \tag{3.16}$$

Note que o modelo proposto para F_p satisfaz limites físicos esperados: quando $\rho \to \rho_{max}$ e/ou $T \to \infty$, as moléculas estão distribuídas de forma aleatória no poro ($F_p = F_{pa}$); quando $\rho \to 0$ e $T \to 0$, todas as partículas estão na região energeticamente favorável do poro, interagindo com a parede ($F_p = 1$).

No que diz respeito ao número de coordenação, TRAVALLONI *et al.* (2010) utilizaram as expressões presentes na Tabela 3.1, introduzindo um fator de amortecimento nessa quantidade, devido ao confinamento. Assim,

$$N_c^C = N_{ck}\zeta^c(r_p/\sigma), \tag{3.17}$$

sendo N_{ck} o número de coordenação consistente com as equações de estado para fluidos puros volumares, apresentado na Tabela 3.1, e ζ a função que inclui o efeito da geometria de confinamento no número de coordenação do fluido confinado. Nesse caso, considerando um valor máximo para o número de coordenação igual a dez (fluido não confinado), tal fator deveria ser capaz de reduzir esse número a dois para a condição de confinamento máximo, $r_p/\sigma = 0,5$ (fluido unidimensional). Tendo isso em mente, para o confinamento em poros cilíndricos os autores propuseram

$$\zeta^C(r_p/\sigma) = \left(1 - \frac{2}{5}\frac{\sigma}{r_p}\right). \tag{3.18}$$

Procedendo de forma similar, neste trabalho a fração de partículas interagindo com a parede de poros esféricos foi modelada através da Equação (3.14),

fazendo d igual a 3 na Equação (3.15). Por outro lado, o efeito do confinamento no número de coordenação proposto por D'LIMA (2014) foi utilizado neste trabalho. Nesse contexto, a referida autora fez uso dos dados de empacotamento de esferas rígidas confinadas em poros esféricos para várias relações r_p/σ (PFOERTNER, 2006). A partir das coordenadas espaciais das esferas, e assumindo o alcance da interação molécula-molécula igual a $1,5\sigma$, o número de coordenação em uma estrutura compactada ($N^E_{c,max}$) foi obtido. Além disso, assumindo que $N^E_{c,max} = 10$ para fluidos volumares (isto é, para $r_p/\sigma \to \infty$), uma função foi ajustada aos dados simulados, a saber

$$N^E_{c,max}(r_p/\sigma) = A + \frac{10 - A}{\left(1 + \Upsilon exp\left(-B\left(r_p/\sigma - M\right)\right)\right)^{1/\nu}} - \frac{exp\left(-\left(r_p/\sigma - \eta\right)^2 / \left(2\varphi^2\right)\right)}{\sqrt{2\pi}\varphi}. \tag{3.19}$$

O ajuste da Equação (3.19) é apresentado na Figura 3.6 e os parâmetros universais presentes nessa equação (A, Υ, B, M, ν, η e φ) são apresentados na Tabela 3.3. A partir desse ajuste, o efeito do confinamento em um poro esférico no número de coordenação é escrito através de

$$\zeta^E(r_p/\sigma) = \frac{N^E_{c,max}(r_p/\sigma)}{10}. \tag{3.20}$$

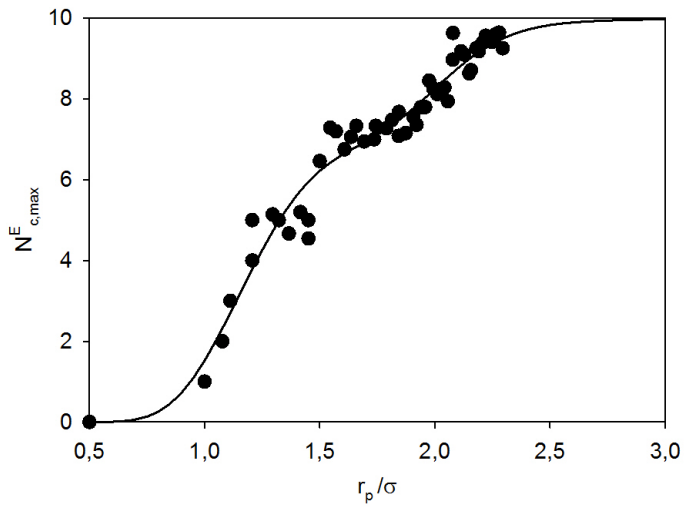


Figura 3.6: Ajuste da Equação (3.19) aos dados do número de coordenação (PFOERTNER, 2006) para empacotamento de esferas duras em geometria esférica.

Seguindo essa modelagem de F_p e N_c, a equação de estado estendida para o confinamento pode ser obtida fazendo uso das Equações (3.1) e (3.8). Explici-

Tabela 3.3: Parâmetros universais da Equação (3.19).

$10^4 A$	Y	B	M	$10^4 \nu$	η	φ
$-4,68$	$0,26$	$3,34$	$-0,81$	$3,25$	$1,79$	$0,27$

tamente,

$$P = \frac{RT}{v - b_p} - \psi - \theta \frac{b_p}{v^2} \left(1 - \frac{b_p}{v}\right)^{\theta - 1} \times \left(1 - F_{pa}\right) \left(RT \left(1 - exp\left(-\frac{N_{av}\varepsilon_p}{RT}\right)\right) - N_{av}\varepsilon_p\right), \tag{3.21}$$

sendo R a constante dos gases ideais, v o volume molar, b_p o parâmetro de volume modificado pelo confinamento, definido por

$$b_p = \frac{N_{av}}{\rho_{max}} \tag{3.22}$$

e ψ o termo atrativo da equação de estado modificada pelo confinamento, o qual depende da equação de estado da fase volumar. Para equações de estado de van der Waals e Peng-Robinson, por exemplo, este termo é, respectivamente,

$$\psi^{vdW} = \frac{a_p}{v^2}, \quad \psi^{PR} = \frac{a_p(T)}{v(v + b_p)(v - b_p)}, \tag{3.23}$$

onde a_p é o parâmetro de energia modificado pelo confinamento, defeninido por

$$a_p = a\zeta^k(r_p/\sigma) \tag{3.24}$$

3.2 Misturas

Procedendo de forma semelhante ao efetuado para fluidos puros, sabe-se que a função de partição para misturas é definida por

$$Q(T, V, N_1, \cdots, N_{N_{cp}}) = \prod_{i=1}^{N_{cp}} \left[\frac{(q_i)^{N_i}}{\lambda_i^{3N_i} N_i!}\right] V_f^N exp\left(-\int_T^\infty \frac{E_{conf}}{k\tilde{T}} d\tilde{T}\right), \tag{3.25}$$

sendo N_{cp} o número de componentes do sistema, N o número total de moléculas presentes e N_i o número de moléculas do i-ésimo componente. Novamente, deve-se modelar o volume livre e a energia configuracional da mistura.

Interpretando o volume livre do mesmo modo como foi feito anteriormente e assumindo a linearidade e homogeneidade da contribuição *hardcore* de cada substância, o volume livre pode ser modelado através de

$$V_f = V - \sum_{i=1}^{N_{cp}} \frac{N_i}{\rho_{max,i}}, \tag{3.26}$$

sendo $\rho_{max,i}$ a densidade molecular na compactação do componente i.

A energia configuracional da mistura pode ser analogamente modelada através da equação

$$E_{conf} = -\sum_{i=1}^{N_{cp}} \sum_{j=1}^{N_{cp}} \left(\frac{N_j}{2} N_{c,ij} \varepsilon_{ij} \right) + E_{conf,w}, \tag{3.27}$$

sendo $N_{c,ij}$ o número de coordenação de uma molécula central do componente j devido à interação com moléculas do componente i, ε_{ij} o parâmetro de interação molécula-molécula obtido através da regra de combinação clássica

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \tag{3.28}$$

e $E_{conf,w}$ o efeito da interação com a parede sobre a energia configuracional de uma mistura.

A Tabela 3.4 apresenta o número de coordenação e a definição do parâmetro de energia para as equações de estado de van der Waals (vdW), Redlich-Kwong (RK), Soave (S) e Peng-Robinson (PR) para misturas (TRAVALLONI *et al.*, 2014). Na tabela em questão, x_i é a fração molar do componente i, ρ é a densidade da mistura e β é obtido através da regra de mistura clássica

$$\beta = \sum_{i=1}^{N_{cp}} \beta_i x_i. \tag{3.29}$$

Já $f_{PR,ij}$ e $f_{S,ij}$ são funções da temperatura, descritas como combinações das respectivas funções dos componentes i e j, associadas às funções $\alpha_{PR,i}$ e $\alpha_{S,i}$ respectivamente.

A equação de estado e o potencial químico de um componente na mistura

Tabela 3.4: Definição do número de coordenação e do parâmetro de energia para diversas equações de estado usuais de misturas não confinadas.

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

podem ser obtidos analiticamente através das expressões

$$\begin{aligned} P &= kT\left(\frac{\partial lnQ}{\partial V}\right)_{T,N_1,\cdots,N_{N_{cp}}}, \\ \mu_i &= -kT\left(\frac{\partial lnQ}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}}. \end{aligned} \tag{3.30}$$

3.2.1 Modelagem do efeito da interação com a parede sobre a energia configuracional de uma mistura

Seguindo a estratégia adotado por TRAVALLONI *et al.* (2010), em analogia com o que foi efetuado na Equação (3.17), o número de coordenação molécula-molécula da mistura confinada é

$$N_{c,ij}^C = N_{c,ij}\left(1-\frac{2}{5}\frac{r_p}{\sigma_{ij}}\right), \tag{3.31}$$

sendo $N_{c,ij}$ o número de coordenação da mistura volumar (Tabela 3.4) e σ_{ij} é dado pela regra de combinação

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i+\sigma_j}{2} \tag{3.32}$$

Como estratégia para modelagem de $E_{conf,w}$ de uma mistura, TRAVAL-

LONI *et al.* (2010) propuseram

$$E_{conf,w} = \sum_{i=1}^{N_{cp}} N_i F_{p,i} \varepsilon_{p,i} \,, \tag{3.33}$$

sendo $F_{p,i}$ a fração de partículas do i-ésimo componente da mistura no interior do poço quadrado do poro e $\varepsilon_{p,i}$ o parâmetro de interação molécula-parede do componente i. Em consonância com a abordagem proposta para fluidos puros, para misturas, os autores supracitados utilizaram a Equação (3.34) para modelar $F_{p,i}$

$$F_{p,i} = F_{pa,i} + \left(1 - F_{pa,i}\right) \left(1 - exp\left(-\frac{-\varepsilon_{p,i}}{kT}\right)\right) \left(1 - \frac{x_i \rho}{\rho_{max,i}}\right)^{\theta_i} \,, \tag{3.34}$$

Assim, para misturas confinadas, a extensão do modelo de fluido puro da equação de van der Waals é

$$\begin{aligned} P = {} & \frac{RT}{v - b_p} - \frac{a_p}{v^2} - \sum_{i=1}^{N_{cp}} x_i^2 \theta_i \frac{b_{p,i}}{v^2} \left(1 - \frac{x_i b_{p,i}}{v}\right)^{\theta_i - 1} \\ & \times \left(1 - F_{pa,i}\right) \left(RT \left(1 - exp\left(-\frac{N_{av} \varepsilon_{p,i}}{RT}\right)\right) - N_{av} \varepsilon_{p,i}\right) \,, \end{aligned} \tag{3.35}$$

com

$$\begin{aligned} a_p &= \sum_{i=1}^{N_{cp}} \sum_{j=1}^{N_{cp}} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \zeta^k (r_p / \sigma_{ij}) \,, \\ b_p &= \sum_{i=1}^{N_{cp}} x_i b_{p,i} \,, \end{aligned} \tag{3.36}$$

sendo ζ^k a função que inclui o efeito do confinamento no número de coordenação da mistura confinada, consistente com a geometria do confinamento considerada. Entretanto, o modelo obtido (Equação (3.35)) não satisfaz o limite de solução ideal. Explicitamente, sejam dois componentes (rotulados por i e j) com propriedades idênticas, confinados no mesmo poro. Dessa forma a Equação (3.35) se torna

$$\begin{aligned} P = {} & \frac{RT}{v - b_p} - \frac{a_p}{v^2} - \theta_i \frac{b_{p,i}}{v^2} \\ & \times \left(1 - F_{pa,i}\right) \left(RT \left(1 - exp\left(-\frac{N_{av} \varepsilon_{p,i}}{RT}\right)\right) - N_{av} \varepsilon_{p,i}\right) \qquad (3.37) \\ & \times \left(x_i^2 \left(1 - \frac{x_i b_{p,i}}{v}\right)^{\theta_i - 1} + x_j^2 \left(1 - \frac{x_j b_{p,i}}{v}\right)^{\theta_i - 1}\right) \,. \qquad (3.38) \end{aligned}$$

O último termo da Equação (3.38) difere do da Equação (3.21), exceto para o caso de fluido puro. Portanto, para a mesma especificação de pressão e temperatura, o volume molar obtido para uma mistura binária de componentes idênticos é diferente daquele do componente puro. O mesmo resultado se aplica aos modelos baseados em outras equações de estado (como a equação de Peng-Robinson), uma vez que todos os modelos compartilham o último termo. Portanto, segue-se que a modelagem prévia de misturas confinadas é inconsistente com o limite de solução ideal.

Neste trabalho, com o intuito de obter um modelo consistente com o limite de solução ideal, o efeito da interação da mistura com a parede sobre a energia configuracional será modelado através da mesma expressão para fluidos puros

$$E_{conf,w} = -NF_p\varepsilon_p\,, \tag{3.39}$$

onde ε_p é o parâmetro de interação médio entre a mistura e a parede do poro e F_p a fração da mistura sujeita a esta interação. Nesse caso, as expressões empíricas utilizadas para modelagem de F_p em poros cilíndricos ou esféricos (Equações (3.14) e (3.15)) podem ser aplicadas fazendo uso das regras de mistura

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\rho_{max}} &= \sum_{i=1}^{N_{cp}} \frac{x_i}{\rho_{max,i}}\,, \\
\sigma &= \sum_{i=1}^{N_{cp}} x_i\sigma_i\,, \\
\delta_p &= \sum_{i=1}^{N_{cp}} x_i\delta_{p,i}\,, \\
\varepsilon_p &= \sum_{i=1}^{N_{cp}} x_i\varepsilon_{p,i}\,,
\end{aligned} \tag{3.40}$$

onde $\rho_{max,i}$, σ_i, $\delta_{p,i}$ e $\varepsilon_{p,i}$ são a densidade molecular do fluido em compactação, o diâmetro molecular, parâmetro de alcance e parâmetro de energia da interação atrativa entre moléculas de fluido e parede do poro para o componente i, respectivamente.

Dessa maneira, a equação de estado para fluido confinado toma a forma da Equação (3.21), sendo os parâmetros da mistura obtidos através das regras de mistura expressas nas Equações (3.40). Além disso, o parâmetro a_p passa a

ser descrito pela regra de mistura

$$a_p = \zeta^k \sum_{i=1}^{N_{cp}} \sum_{j=1}^{N_{cp}} x_i x_j \sqrt{a_i a_j}\,. \tag{3.41}$$

Assim, obtém-se uma expressão para equação de estado de misturas estendida para o confinamento explicitamente consistente com o limite de solução ideal. Daqui em diante, as extensões das equações de estado de van der Waals e Peng-Robinson ao confinamento em poro cilíndrico, fazendo uso da formulação proposta por TRAVALLONI *et al.* (2010), será denominada vdW-C_T e PR-C_T, respectivamente. De maneira similar, a extensão da equação de Peng-Robinson para confinamento em poros esféricos será denominada PR-E_T.

Capítulo 4

Metodologias de desenvolvimento e avaliação dos modelos

4.1 Simulação molecular

Simulações de Monte Carlo foram realizadas no ensemble grande-canônico para um fluido puro confinado (FRENKEL e SMIT, 2001). Nesse ensemble, faz-se necessário especificar a temperatura, o potencial químico e o volume total do sistema, enquanto o número de moléculas flutua ao longo do processo iterativo. Mantendo a consistência com as hipóteses adotadas para o desenvolvimento da equação de estado, o poro foi representado por uma caixa de simulação constituída por parede(s) contínua(s) e homogênea(s), com condição de contorno periódica nas coordenadas compatíveis com a geometria do confinamento, sendo as moléculas de fluido modeladas por esferas rígidas. As moléculas foram inicialmente dispostas segundo uma estrutura ortoédrica inscrita no interior do poro. As diferentes configurações do sistema foram geradas através dos movimentos típicos do ensemble em questão: deslocamento de uma molécula selecionada aleatoriamente, inserção de uma nova molécula em um ponto aleatório dentro da caixa ou remoção de uma molécula selecionada aleatoriamente.Para a aceitação ou rejeição destes movimentos, utilizou-se o método de METROPOLIS *et al.* (1953), no qual as probabilidades de aceitação do deslocamento, inserção e

remoção de uma partícula são dadas, respectivamente, pelas Equações (4.1)

$$
\begin{aligned}
P_{acc,d} &= \min\left[1, exp\left(-\Delta U_d/kT\right)\right] , \\
P_{acc,in} &= \min\left[1, \frac{V}{\lambda^3(N+1)} exp\left((\mu - \Delta U_{in})/kT\right)\right] , \\
P_{acc,ir} &= \min\left[1, \frac{\lambda^3 N}{V} exp\left(-(\mu + \Delta U_r)/kT\right)\right] ,
\end{aligned}
\tag{4.1}
$$

sendo ΔU_d a variação na energia potencial do sistema devida ao deslocamento da partícula selecionada, ΔU_{in} a perturbação na energia potencial decorrente da inserção de uma partícula na coordenada selecionada e ΔU_r o impacto na energia potencial devido à remoção da partícula selecionada. Ressalta-se que, na rotina computacional elaborada, adotou-se a normalização usual das quantidades envolvidas, isto é, as grandezas são expressas na sua forma reduzida tomando como referência o diâmetro molecular (σ) e a energia de interação molécula-molécula (ε).

Após uma etapa inicial de equilibração do sistema, dá-se início à etapa de amostragem, a partir da qual o cálculo das médias estatísticas das propriedades desejadas é efetuado.

Mantendo a consistência com o desenvolvimento analítico do modelo deste trabalho, as interações molécula-molécula e molécula-parede foram modeladas através do potencial de poço quadrado. Nesse caso, considerou-se que cada molécula de fluido ao alcance do campo atrativo da parede do poro interage com toda a parede, de modo que o parâmetro de energia da interação (ε_p) representa a energia integrada nas coordenadas paralelas à parede.

Avaliou-se a dependência das variáveis de interesse (F_p e N_c) com o tamanho do poro, o parâmetro de interação molécula-parede e a densidade no interior do poro. Em particular, para geometria cilíndrica, utilizaram-se os valores de raio de poro iguais a $2,5\sigma$, $5,0\sigma$, $7,5\sigma$ e $10,0\sigma$. Os valores do parâmetro de interação molécula-parede utilizados nas simulações foram 0ε, $1,0\varepsilon$ e $7,4\varepsilon$. Algumas simulações foram efetuadas para avaliar o efeito geométrico no número de coordenação, utilizando $r_p/\sigma = 1,5$ e parâmetro energético igual a $7,4\varepsilon$, variando a relação ρ/ρ_{max}. De forma análoga, com a finalidade de verificar apenas o comportamento da fração de partículas em interação com a parede, simulações adicionais foram efetuadas para $r_p/\sigma = 20,0$, considerando todas as relações energéticas aqui simuladas. Adicionalmente, verificou-se o comportamento considerando $\varepsilon_p = 15,65\varepsilon$, para todas as relações geométricas analisadas.

Já para poros do tipo fenda, os valores de espaçamento entre placas utiliza-

dos foram $5,0\sigma$, $10,0\sigma$ e $15,0\sigma$. Os valores do parâmetro de interação molécula-parede utilizados foram $1,0\varepsilon$ e $7,4\varepsilon$. De forma similar ao que foi efetuado para poros clíndricos, verificou-se o efeito da geometria no número de coordenação para um poro com $H/\sigma = 2,5$ e parâmetro de interação molécula-parede $7,4\varepsilon$. Além disso, a fração de partículas em interação com a parede foi avaliada para $H/\sigma = 25,0$, em todas as relações energéticas simuladas. O efeito da interação molécula-parede em F_p foi também avaliado para $H/\sigma = 15,0$ em todas as relações geométricas.

Pontua-se que em todas as simulações a espessura do poço de cada potencial de interação foi mantida em $0,5\sigma$, assim como a temperatura, $kT/\varepsilon = 1,97$.

4.2 Cálculo de adsorção de fluidos puros

Da termodinâmica clássica, a condição de equilíbrio de adsorção para fluido puro é expressa por

$$\mu_v(T, P_v) = \mu_a(T, \rho_a, r_p, \varepsilon_p, \delta_p)\,, \tag{4.2}$$

sendo μ_v o potencial químico da fase volumar, P_v a pressão volumar, μ_a o potencial químico da fase adsorvida e ρ_a a densidade da fase adsorvida. Em um cálculo de adsorção, as quantidades T, P_v e r_p são fornecidas. Sendo assim, dados os parâmetros de interação molécula-parede (ε_p e δ_p), a Equação (4.2) pode ser resolvida para ρ_a. Em posse do resultado dessa equação e da especificação do volume de poros do adsorvente (V_p), o número de mols da espécie adsorvida (n_a) é prontamente obtido através de

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

Os modelos aqui obtidos, dadas as especificações do problema, podem fornecer uma ou três soluções reais da Equação (4.2), para as condições abordadas neste trabalho. Caso se obtenham três soluções, uma destas não apresenta estabilidade mecânica, isto é,

$$\frac{dP_a}{d\rho_a} < 0\,. \tag{4.4}$$

Dentre as soluções mecanicamente estáveis, a solução termodinamicamente estável é a que corresponde à maior pressão da fase adsorvida (TRAVALLONI *et al.*, 2010).

O robusto método desenvolvido por TOPLISS *et al.* (1986) para resolução de equações de estado explícitas para pressão, e adaptado por TRAVALLONI *et al.* (2010) para o problema de equilíbrio de adsorção, foi utilizado na obtenção das raízes mecanicamente estáveis da Equação (4.2).

4.3 Estimação de parâmetros de interação molécula-parede

Partindo de dados experimentais de isoterma de adsorção, os parâmetros de interação molécula-parede foram estimados, tendo como base o procedimento descrito no item anterior.

Primeiramente, faz-se necessário extrair dos dados da literatura o tamanho de poro. Um valor médio para r_p de um poro cilíndrico ou H para um poro do tipo fenda pode ser prontamente obtido através dos dados experimentais para o volume de poros e a área específica do adsorvente (A_p), através da Equação (4.5),

$$r_p, H = \frac{2V_p}{A_p} \,. \tag{4.5}$$

Já para a geometria esférica, o valor médio para r_p pode ser obtido a partir da Equação (4.6),

$$r_p = \frac{3V_p}{A_p} \,. \tag{4.6}$$

De posse das demais especificações experimentais (T e P_v), inicia-se o processo de estimação dos parâmetros ε_p e δ_p. Como estratégia de otimização, foi empregado o método de enxame de partículas (SCHWAAB *et al.*, 2008), utilizando a função objetivo de mínimos quadrados,

$$F = \sum_{k=1}^{N_{exp}} \left(n_a^k - n_{e,a}^k \right) \,, \tag{4.7}$$

sendo N_{exp} o número de pontos experimentais utilizados, n_a^k o número de mols adsorvidos estimado pela Equação (4.2) e $n_{e,a}^k$ o número de mols adsorvidos medido experimentalmente.

O processo de estimação dos parâmetros foi repetido, variando-se as estimativas iniciais, com a finalidade de aumentar a probabilidade de obter o mí-

nimo global da função objetivo.

4.4 Predição de adsorção de misturas

A predição para misturas foi efetuada tendo como base os parâmetros estimados para os componentes puros, obtidos conforme preconiza o item anterior, não sendo estimado qualquer parâmetro de interação binária dos componentes. O critério de equilíbrio de adsorção de misturas é expresso por

$$\mu_{v,i}\left(T, P_v, x_{v,1}, \cdots, x_{v,N_{cp-1}}\right) = \mu_{a,i}\left(T, \rho_a, r_p, \varepsilon_p, \delta_p, x_{a,1}, \cdots, x_{a,N_{cp-1}}\right), \tag{4.8}$$

com $i = 1, \cdots, N_{cp}$. Note que o sistema de Equações (4.8) pode ser prontamente resolvido quando são especificadas a temperatura, a pressão e a composição volumar. O método da secante foi utilizado para solucionar esse sistema. Com esta solução, o número de mols adsorvidos pode ser calculado através de

$$n_{a,i} = x_{a,i} n_a \tag{4.9}$$

4.5 Distribuição de tamanho de poros (PSD)

A PSD em um meio poroso foi calculada a partir dos dados experimentais de adsorção de fluidos puros. Dada a informação estrutural do sólido, isto é, a PSD, a quantidade adsorvida total ou em excesso pode ser obtida através da ponderação das contribuições de cada poro

$$\begin{aligned} n_a(T, P_v) &= \int_{L_{min}}^{L_{max}} PSD(L)\rho_a(T, P_v, L)dL\,, \\ n_a^{ex}(T, P_v) &= \int_{L_{min}}^{L_{max}} PSD(L)\left(\rho_a(T, P_v, L) - \rho_v(T, P_v)\right)dL\,, \end{aligned} \tag{4.10}$$

onde L é o tamanho de poro (r_p ou H, dependendo da geometria do confinamento), L_{min} e L_{max} são os limites inferior e superior da PSD, respectivamente, e ρ_v é a densidade molar da fase volumar. Para cada ponto na isoterma de adsorção, T e P_v são especificados, possibilitando assim o cálculo de ρ_v através do modelo volumar de Peng-Robinson, enquanto ρ_a é calculada a partir da condição de equilíbrio apresentada anteriormente (Equação (4.2)). Assim, dadas as contribuições individuais de cada poro, a quantidade adsorvida pode ser

prontamente obtida.

Nesse trabalho, a PSD foi modelada pela combinação de distribuições log-normais,

$$PSD(L) = \frac{\omega}{L\sqrt{2\pi}} \sum_{k=1}^{NP} \left(\frac{1}{\tau_k} exp \left(\frac{-(lnL - \nu_k)^2}{2\tau_k^2} \right) \right) , \tag{4.11}$$

onde NP é o número de picos na PSD e ω, ν_k e τ_k ($k = 1, \cdots, NP$) são parâmetros estimáveis da PSD (relacionados ao volume de poros total, posição e largura de cada pico, respectivamente). O volume de poros total e o raio de poro médio são obtidos, respectivamente, através de

$$V_p = \int_{L_{min}}^{L_{max}} PSD(L)dL , \tag{4.12}$$

$$\bar{L} = \frac{\int_{L_{min}}^{L_{max}} LPSD(L)dL}{V_p} . \tag{4.13}$$

Os parâmetros da PSD foram ajustados aos dados experimentais de adsorção, juntamente com os parâmetros do modelo, utilizando o método de enxame de partículas (SCHWAAB *et al.*, 2008). O número de picos da PSD foi variado de forma a encontrar a distribuição mais simples que proporcione um ajuste satisfatório aos dados experimentais. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma do procedimento de estimação dos parâmetros do modelo (ε_p e δ_p) e da Equação (4.11).

Como os dados experimentais de adsorção consultados neste trabalho apresentavam mais de um adsorvato para o mesmo adsorvente, a isoterma do composto mais abundante foi utilizada para o ajuste dos parâmetros da PSD. Em seguida, os parâmetros de interação molécula-parede dos outros adsorvatos foram estimados utilizando a PSD obtida previamente (excluindo os poros geometricamente inacessíveis para a molécula, caso necessário).

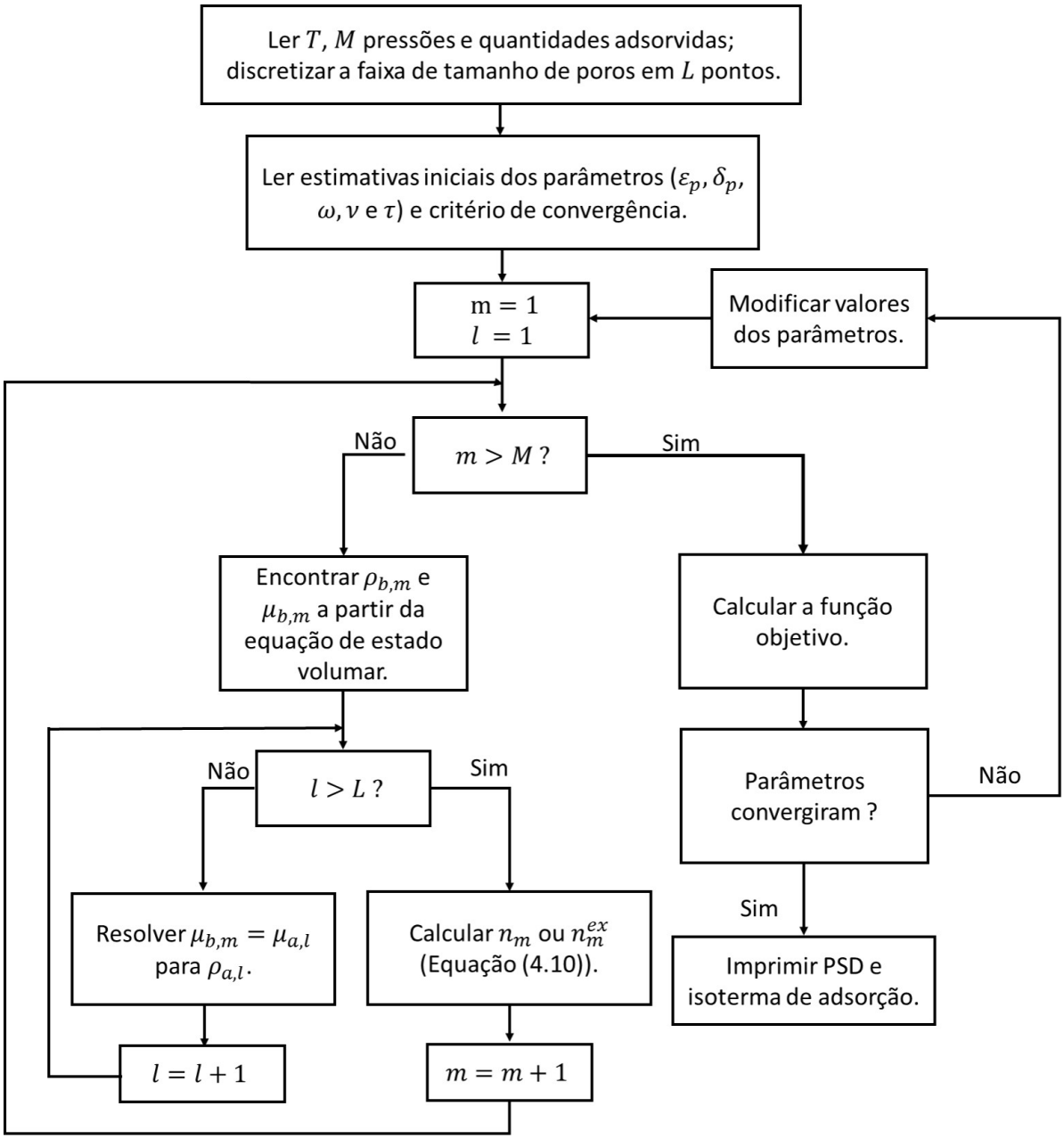


Figura 4.1: Procedimento de estimação dos parâmetros do modelo (ε_p e δ_p) e da Equação (4.11).

4.6 Calor isostérico de adsorção

Conforme lembram BUILES *et al.* (2013), o calor isostérico de adsorção (q_{iso}) é definido pela IUPAC como a diferença entre a entalpia molar da espécie na fase volumar (h_v) e aquela na fase adsorvida (h_a). Assim, segundo essa definição,

$$q_{iso} = h_v - h_a \tag{4.14}$$

Dessa forma, a Equação (4.14) pode ser utilizada prontamente para o cálculo do calor isostérico de adsorção, seguindo uma lógica de cálculo similar à apresentada na Seção 4.2. Isto é, dados os parâmetros do modelo, a temperatura, as propriedades estruturais do sólido e a quantidade adsorvida, ρ_v pode ser obtido através da condição de equilíbrio (Equação (4.2)), possibilitando o cálculo de q_{iso}.

Nesse trabalho, predições do calor isostérico foram efetuadas fazendo uso da Equação (4.14). Os valores obtidos foram comparados com resultados experimentais ou, na sua ausência, com dados estimados a partir dos dados experimentais de adsorção, fazendo uso da equação de Clausius-Clapeyron (KARAVIAS e MYERS, 1991),

$$q_{iso} = -R\frac{\partial lnP}{\partial(1/T)} \tag{4.15}$$

Capítulo 5

Desenvolvimento dos modelos baseados em simulação molecular

5.1 Poros cilíndricos

A Figura 5.1 mostra a fração de partículas em interação com a parede de um poro cilíndrico em função da densidade global, para $r_p/\sigma = 7,5$ e $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$. Consta nesse gráfico uma comparação entre os valores obtidos e a modelagem empírica de F_p, Equação (3.14). À medida que a região do poço quadrado molécula-parede satura, a região central do poro passa a ser gradualmente preenchida pelas partículas. De fato, conforme ressaltam PETERSON *et al.* (1988), a região central do poro é geometricamente favorável para as partículas do fluido. Como pode ser observado, apesar da divergência quantitativa entre os dois comportamentos, o padrão qualitativo obtido via simulação molecular é descrito pela abordagem empírica para estas especificações, isto é, um comportamento de saturação monotônica e assintótica da região do poço quadrado, tendendo a um valor limite na compactação do fluido.

A Figura 5.2 mostra comportamentos mais complexos para a variável de interesse. Considerando $\varepsilon_p/\varepsilon = 15,6$, o intensificado efeito atrativo da parede faz com que a ocupação do interior do poro ocorra preferivelmente na região do poço quadrado, ou seja, a saturação dessa região ocorre em maiores densidades, mantendo o centro do poro (que é geometricamente favorável para a alocação de partículas) com um menor grau de ocupação para uma faixa mais larga de ρ/ρ_{max}. Com o acréscimo da densidade no interior do poro, a fração de partículas na região do poço quadrado passa a diminuir assintoticamente para um valor limite de saturação do poro.

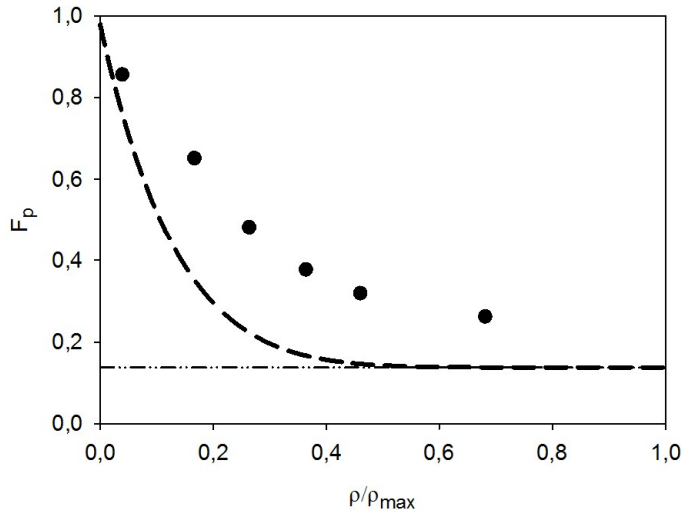


Figura 5.1: Comparação entre valores de F_p obtidos via simulação (símbolos) ou via equação empírica (3.14) (linha tracejada), com $r_p/\sigma = 7,5$ e $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

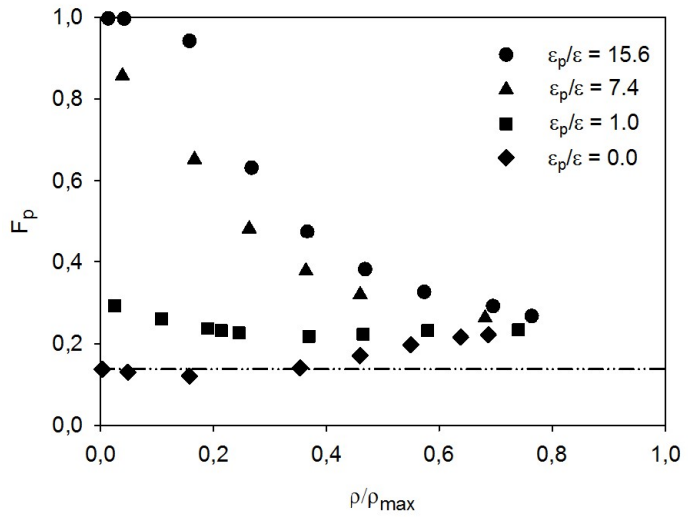


Figura 5.2: Dados de F_p obtidos via simulação molecular para confinamento em um poro cilíndrico, com $r_p/\sigma = 7,5$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

Com o enfraquecimento da interação molécula-parede ($\varepsilon_p/\varepsilon = 0 - 1$), outro padrão pode ser observado na Figura 5.2. O efeito atrativo molécula-molécula torna o centro do poro favorável para a alocação das partículas. Assim, para baixas densidades do fluido confinado, o valor de F_p é próximo ao valor da distribuição aleatória (linha pontilhada). À medida que a densidade no interior do poro aumenta, ocorre a saturação da região central do poro e a região periférica passa a ser favorável à ocupação pelas moléculas, levando a um comportamento não monotônico de F_p, especialmente na ausência da interação molécula-parede

($\varepsilon_p/\varepsilon = 0$). Nota-se, ainda, que todas as simulações realizadas para esta especificação geométrica tendem a um limite de saturação superior ao da distribuição aleatória.

Como primeiro passo em direção à modelagem de F_p, faz-se necessário propor uma formulação matemática do valor limite observado por simulação para o empacotamento do fluido confinado. Nesse sentido, espera-se que, quando o raio de poro cresce indefinidamente, os efeitos provenientes do confinamento se tornem desprezíveis. Assim, próximo à condição de empacotamento, deve-se obter a distribuição aleatória apenas quando $r_p \to \infty$. Tendo isso em mente, a função proposta para modelar essa quantidade é definida por

$$F_{p,min} = F_{pa} + a_1(1 - F_{pa}) \left(1 - exp\left(-\frac{a_2}{r_p^*}\right)\right) , \tag{5.1}$$

sendo F_{pa} estimado pela Equação (3.15), a_1 e a_2 parâmetros ajustáveis e r_p^* o raio de poro reduzido em relação a um comprimento característico do sistema. Note que a expressão anterior satisfaz o limite físico mencionado: $F_{p,min} \to F_{pa}$ quando $r_p \to \infty$. Além disso, $F_{p,min} \to 1$ quando $r_p \to \delta_p + \sigma/2$, isto é, quando todo o interior do poro está sujeito ao campo atrativo da parede do poro.

Definida a maneira de modelar o limite de F_p quando $\rho/\rho_{max} \to 1$, resta escolher uma função que descreva o comportamento observado anteriormente, com um grau satisfatório de concordância. A expressão utilizada deverá atender aos mesmos limites físicos satisfeitos pela expressão empírica. Além disso, a expressão matemática escolhida não deve comprometer o processo analítico de obtenção do modelo. Tendo isso em mente, propõe-se a função logística

$$F_p = F_{p,min} + \frac{\left(1 - F_{p,min}\right) exp\left(-b_1(r_p^*)\left(kT/\varepsilon_p\right)^{b_2(r_p^*)}\right)}{1 + b_3(r_p^*)\left(\frac{\rho}{\rho_{max}-\rho}\right)^{b_4(r_p^*)}} . \tag{5.2}$$

com

$$b_i(r_p^*) = C_{4i-3} + \frac{C_{4i-2}}{1 + C_{4i-1}\left(r_p^*\right)^{C_{4i}}}, i = 1, 2, 3 \text{ e } 4 , \tag{5.3}$$

sendo C_1 - C_{16} parâmetros universais ajustáveis. Note que os limites anteriores são satisfeitos, conforme mencionado: quando $\rho \to \rho_{max}$ e/ou $T \to \infty$, $F_p \to F_{p,min}$; quando $\rho \to 0$ e $T \to 0$, $F_p \to 1$.

No processo de estimação dos parâmetros das equações (5.1) e (5.3) inicialmente utilizou-se o diâmetro molecular (σ) como comprimento característico na

normalização de r_p. Entretanto, análises posteriores mostraram que o modelo obtido através desta estratégia era quase insensível ao parâmetro δ_p. Como alternativa, optou-se por normalizar o raio de poro por $2\delta_p$ (cujo valor nas simulações era igual ao de σ). Procedendo a normalização pela referida quantidade, através do método de enxame de partículas, obtiveram-se os coeficientes da Equação (5.1), $a_1 = 0,873$ e $a_2 = 1,115$. Os coeficientes ajustados da Equação (5.3) seguem na Tabela 5.1. Ressalta-se que os valores de F_p obtidos via simulação molecular para $\varepsilon_p = 0$ não foram utilizados no processo de estimação desses coeficientes, pois a Equação (5.2) representa apenas comportamentos decrescentes de F_p, não sendo capaz, portanto, de reproduzir o intenso comportamento crescente verificado para parede não atrativa.

Tabela 5.1: Coeficientes universais da Equação (5.3).

k	a_k
1	$5899,89$
2	$11486,8$
3	$478,917$
4	$-2,33636$
5	$7,70595$
6	$0,00000$
7	$0,00000$
8	$0,00000$
9	$0,00000$
10	$73,6714$
11	$1110,80$
12	$-2,37971$
13	$1,98641$
14	$0,00000$
15	$0,00000$
16	$0,00000$

O desempenho da Equação (5.2) frente aos dados simulados pode ser visto nas Figuras 5.3 a 5.5, onde nota-se que a função proposta reproduz satisfatoriamente os dados em questão, mesmo em situações com um amplo platô de saturação, como pode ser visto na Figura 5.3.

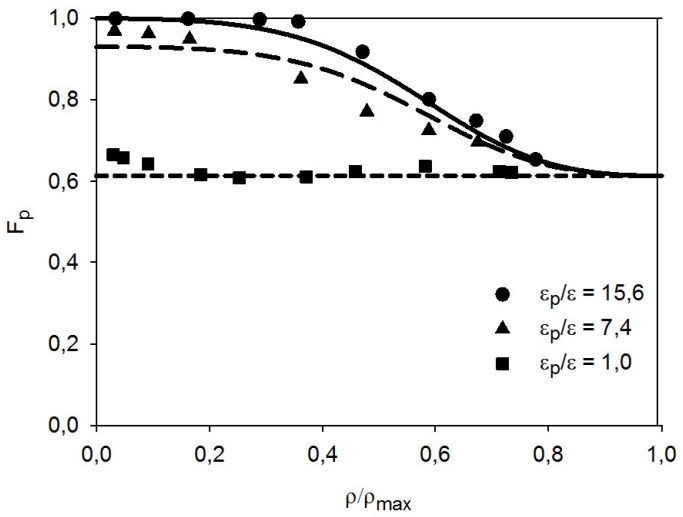


Figura 5.3: Desempenho da Equação (5.2) para, $r_p/\sigma = 2,5$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

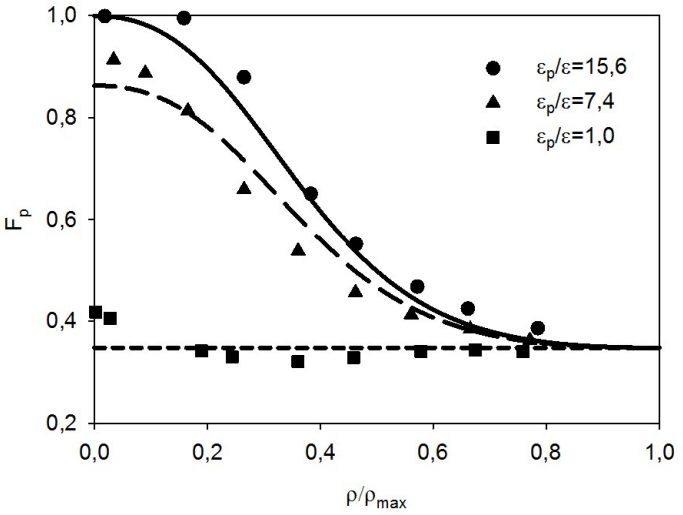


Figura 5.4: Desempenho da Equação (5.2) para, $r_p/\sigma = 5,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

Resta investigar o comportamento físico do número de coordenação molécula-molécula. A Figura 5.6 apresenta os dados obtidos para uma relação geométrica $r_p/\sigma = 7,5$, considerando diversos valores do parâmetro de atração molécula-parede. Nessa figura, à primeira vista, percebe-se o caráter quase linear da quantidade de interesse. Além disso, o número de coordenação se mostrou quase insensível ao parâmetro de interação molécula-parede.

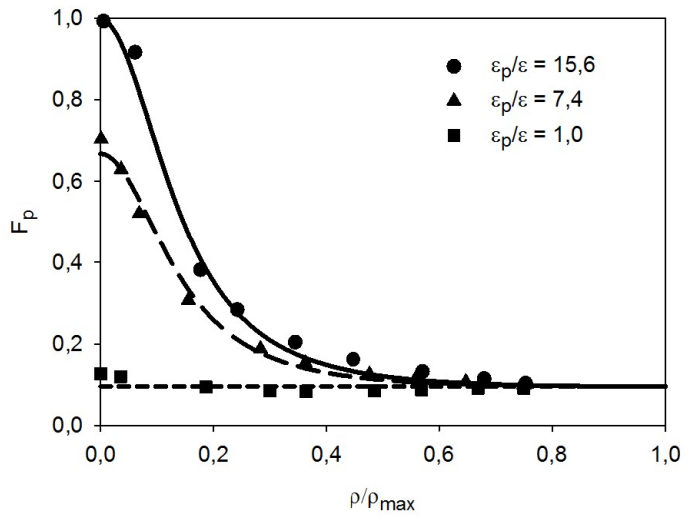


Figura 5.5: Desempenho da Equação (5.2) para, $r_p/\sigma = 20,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

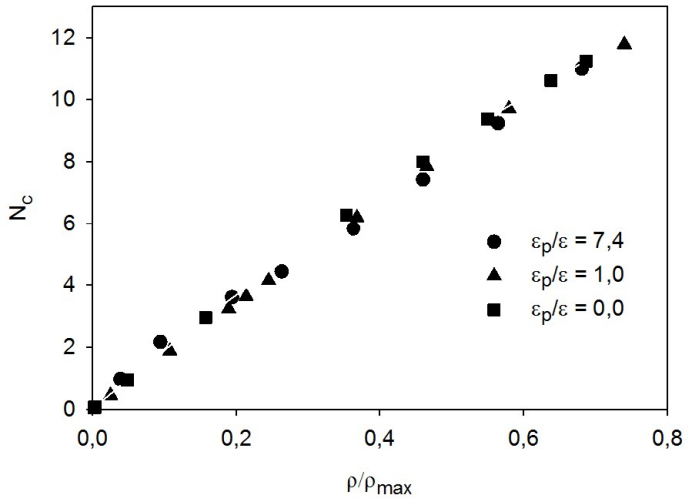


Figura 5.6: Influência do parâmetro ε_p no número de coordenação obtido via simulação molecular, $r_p/\sigma = 7,5$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

O efeito geométrico do confinamento no número de coordenação pode ser visualizado na Figura 5.7. Os dados demonstram um efeito drástico em relação ao raio de poro quando este é pequeno. Observa-se que não há diferença quantitativa apreciável entre os comportamentos obtidos para $r_p/\sigma = 10,0$ e $r_p/\sigma = 5,0$; entretanto, para $r_p/\sigma = 1,5$, o efeito do confinamento torna-se pronunciado. Desta forma, o fator empírico adotado por TRAVALLONI *et al.* (2010) parece ineficaz para descrever o efeito abrupto observado via simulação molecular.

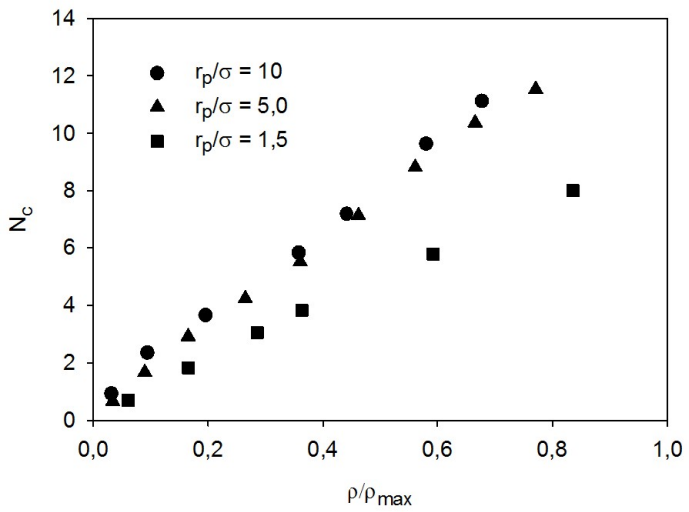


Figura 5.7: Influência geométrica no número de coordenação obtido via simulação molecular, $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

Ressalta-se novamente que a modelagem do número de coordenação deve ser escolhida de forma a manter a analogia com os modelos volumares (Tabela 3.1). Nesse sentido, foi escolhida a equação de Peng-Robinson como modelo que se pretende estender para o confinamento. Logo,

$$N_c^C = f_{PR}(T) ln \left(\frac{1 + \left(1 + \sqrt{2}\right) \beta\rho}{1 + \left(1 - \sqrt{2}\right) \beta\rho} \right) \zeta^C(r_p/\sigma) \,. \tag{5.4}$$

Utilizando uma metodologia semelhante à empregada na Equação (3.18), ou seja, considerando que o número de coordenação máximo é igual a 2 para confinamento extremo ($r_p/\sigma = 0,5$), propõe-se a função

$$\zeta^C(r_p/\sigma) = 1 - \frac{6}{7} exp \left(-m_1 \left(\frac{r_p}{\sigma} - \frac{1}{2} \right)^{m_2} \right) , \tag{5.5}$$

sendo m_1 e m_2 parâmetros universais, iguais a $0,788$ e $0,988$, respectivamente. Pontua-se que o ajuste destes parâmetros foi efetuado simultaneamente com a estimação de f_{PR} para a temperatura simulada, com base na Equação (5.4). Note que a Equação (5.5) foi idealizada de forma a satisfazer o limite de fluido volumar. Isto é, quando o raio cresce indefinidamente, o fator que inclui o efeito geométrico se aproxima de 1. As Figuras 5.8 e 5.9 mostram o desempenho da Equação (5.4). Em particular, a Figura 5.9 contém a predição do modelo para o confinamento extremo (unidimensional).

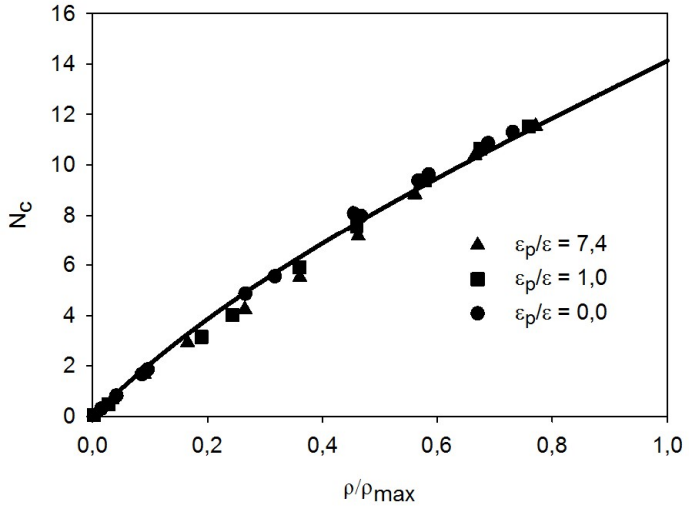


Figura 5.8: Desempenho da modelagem do número de coordenação através da Equação (5.4), $r_p/\sigma = 10,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

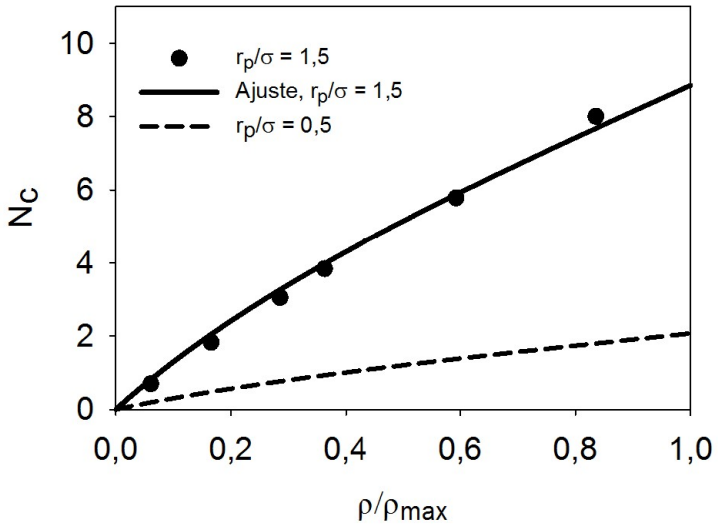


Figura 5.9: Desempenho da modelagem do número de coordenação através da Equação (5.4), $r_p/\sigma = 1,5$, $kT/\varepsilon = 1,97$, $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$ e predição desta quantidade para o confinamento unidimensional.

5.2 Poros do tipo fenda

A Figura 5.10 apresenta os resultados da fração de partículas interagindo com as paredes de um poro do tipo fenda, para diversas razões energéticas $\varepsilon_p/\varepsilon$ e $H/\sigma = 10,0$, juntamente com o valor de F_p para distribuição aleatória no interior do poro (linha pontilhada). Nesse gráfico, é possível observar padrão

semelhante ao visto anteriormente para confinamento em poros cilíndricos, isto é, para baixos valores de densidade adsorvida, a região atrativa do poro é ocupada preferencialmente. Após a saturação da região do poço quadrado, a porção central do poro começa a ser ocupada pelas moléculas do fluido. Em particular, observa-se novamente que, para elevados valores de densidade adsorvida, os valores de F_p tendem a um limite de saturação superior ao da distribuição aleatória. Para o caso do confinamento em poro do tipo fenda, a fração de partículas interagindo com as paredes do poro para a distribuição aleatória é dada por

$$F_{pa} = \frac{2\delta_p}{H - \sigma} \,. \tag{5.6}$$

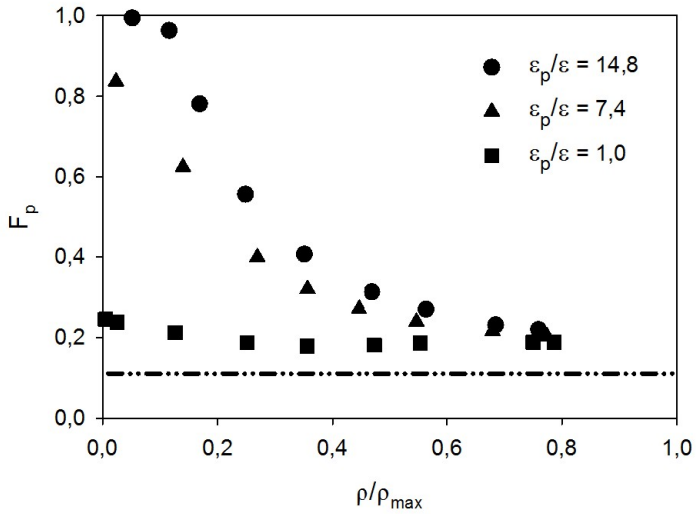


Figura 5.10: Fração de partículas interagindo com as paredes de um poro do tipo fenda, obtida via simulação molecular, $H/\sigma = 10,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

Dada a semelhança qualitativa dos resultados obtidos para confinamento em poro do tipo fenda, a formulação descrita anteriormente para poros cilíndricos foi adotada. Dessa forma, assumindo como variável característica da dimensão do confinamento $H^* = H/2\delta_p$,

$$\begin{aligned} F_{p,min} &= F_{pa} + a_1(1 - F_{pa})\left(1 - exp\left(-\frac{a_2}{H^*}\right)\right) \,, \\ F_p &= F_{p,min} + \frac{\left(1 - F_{p,min}\right) exp\left(-b_1(H^*)\left(kT/\varepsilon_p\right)^{b_2(H^*)}\right)}{1 + b_3(H^*)\left(\frac{\rho}{\rho_{max} - \rho}\right)^{b_4(H^*)}} \,, \end{aligned} \tag{5.7}$$

com

$$b_i(H^*) = C_{4i-3} + \frac{C_{4i-2}}{1 + C_{4i-1}\,(H^*)^{C_{4i}}},\ i = 1,\ 2,\ 3 \text{ e } 4\,. \tag{5.8}$$

Nesse contexto, $a_1 = 5,0$, $a_2 = 0,20$ e o conjunto de parâmetros universais $C_1 - C_{16}$ da Equação (5.8) é apresentado na Tabela 5.2. As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam o desempenho da Equação (5.7) frente aos dados simulados. Constata-se que a formulação adotada é capaz de descrever satisfatoriamente a complexidade dos dados obtidos.

Tabela 5.2: Coeficientes universais da Equação (5.8).

k	a_k
1	$191508,24$
2	$1529846,4$
3	$35,597254$
4	$-1,1159796$
5	$10,860550$
6	$0,00000$
7	$0,00000$
8	$0,00000$
9	$0,0000541$
10	$99,318005$
11	$1136,2297$
12	$-2,1105112$
13	$1,05529313$
14	$717,829843$
15	$383,239593$
16	$0,30095049$

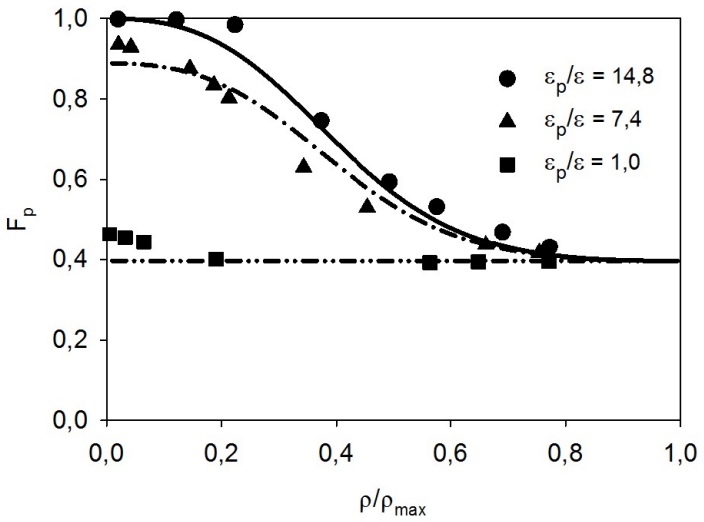


Figura 5.11: Desempenho da Equação (5.7) frente aos dados simulados em um poro do tipo fenda para, $H/\sigma = 5,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

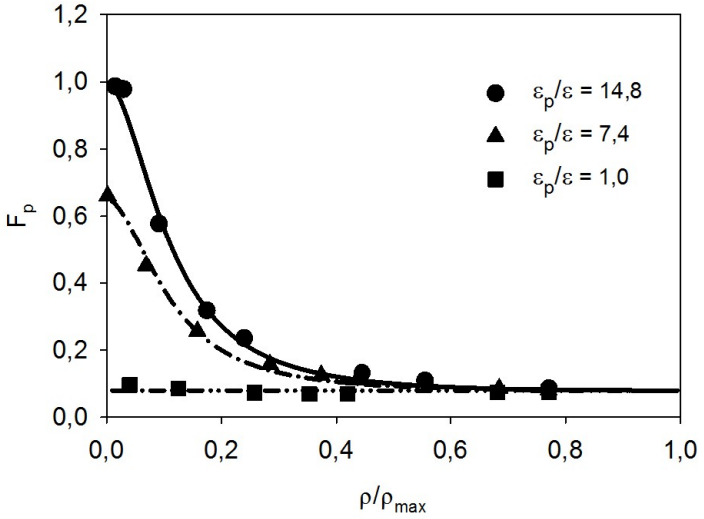


Figura 5.12: Desempenho da Equação (5.7) frente aos dados simulados em um poro do tipo fenda para, $H/\sigma = 25,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

A Figura 5.13 apresenta os resultados do número de coordenação para duas razões energéticas $\varepsilon_p/\varepsilon$ e $H/\sigma = 10,0$. Os dados apresentam forte caráter linear, não afetado pelo valor do parâmetro de interação molécula-parede. Já o efeito geométrico do confinamento no número de coordenação pode ser observado na Figura 5.14. Os resultados apresentados demonstram que o efeito da geometria ocorre apenas para pequenos tamanhos de poro.

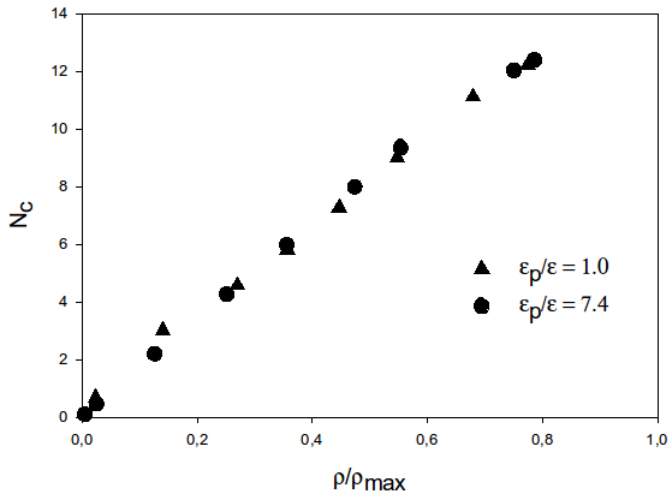


Figura 5.13: Influência do parâmetro ε_p no número de coordenação de um fluido confinado em um poro do tipo fenda, obtido via simulação molecular, com $H/\sigma = 10,0$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

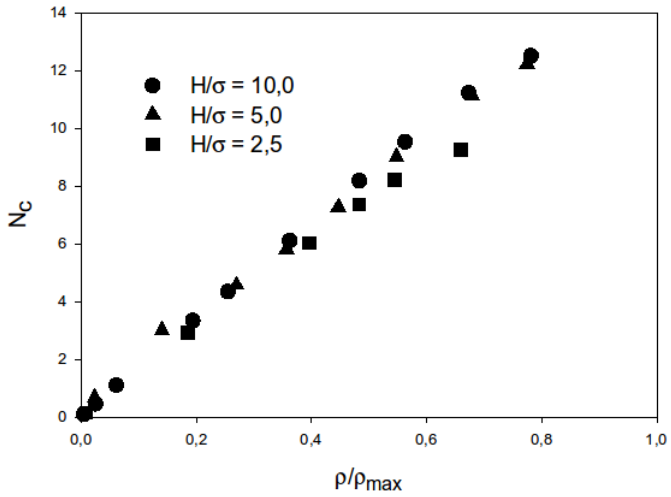


Figura 5.14: Influência geométrica no número de coordenação de um fluido confinado em um poro do tipo fenda, obtido via simulação molecular, com $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$, $kT/\varepsilon = 1,97$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$.

Devido à geometria do confinamento em um poro do tipo fenda, em condições de confinamento máximo ($H/\sigma = 1,0$) o fluido é bidimensional. Dessa forma, o valor do número de coordenação é superior ao encontrado para o confinamento máximo em um poro cilíndrico. Assim, admitindo que no confinamento máximo o maior número de coordenação possível na geometria em

questão é igual a 4,

$$N_c^F = f_{PR}(T) ln \left(\frac{1 + \left(1 + \sqrt{2}\right) \beta\rho}{1 + \left(1 - \sqrt{2}\right) \beta\rho} \right) \zeta^F(H/\sigma) \,. \tag{5.9}$$

com

$$\zeta^F(H/\sigma) = 1 - \frac{5}{7} exp \left(-m_1 \left(\frac{H}{2\sigma} - \frac{1}{2} \right)^{m_2} \right) , \tag{5.10}$$

sendo m_1 e m_2 parâmetros universais, iguais a $2,34$ e $0,26$ respectivamente. A Figura 5.15 apresenta o desempenho da Equação (5.9) na descrição dos dados simulados juntamente com a predição do modelo para o confinamento máximo. Conforme pode ser notado, a formulação descreve satisfatoriamente os dados simulados.

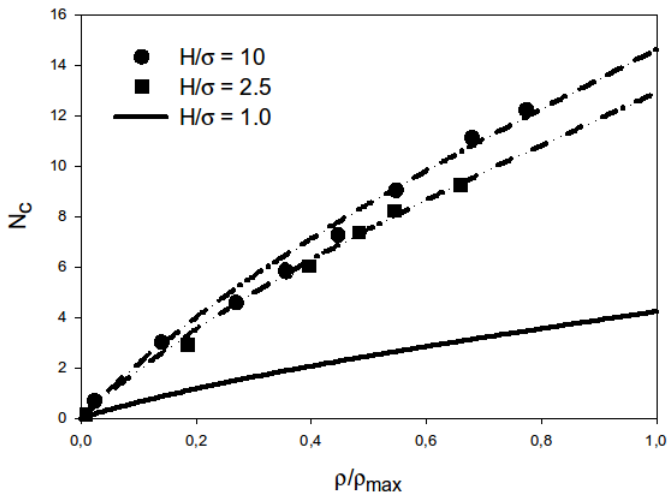


Figura 5.15: Desempenho da modelagem do número de coordenação através da Equação (5.9), com $kT/\varepsilon = 1,97$, $\varepsilon_p/\varepsilon = 7,4$ e $\delta_p/\sigma = 0,5$ e predição desta quantidade para o confinamento máximo.

5.3 Equação de estado para fluidos confinados

Em posse das modelagens de F_p e N_c propostas no item anterior para ambas as geometrias, é possível resolver as equações (3.8), obtendo as quantidades termodinâmicas para um fluido puro. De forma análoga, resolvendo as equações (3.30), as quantidades termodinâmicas de interesse para uma mistura podem ser obtidas. É conveniente ressaltar que, devido à similaridade da formulação matemática de F_p e N_c para poros cilíndricos e do tipo fenda, a estrutura geral do

modelo obtido permanece inalterada, mudando apenas as funções que dependem diretamente da geometria, isto é, $F_{p,min}$, b_1, b_2, b_3, b_4, ρ_{max} e ζ. Assim, após algum esforço algébrico, para um fluido puro,

$$P = \frac{RT}{v - b_p} - \frac{a_p(T)}{v(v + b_p) + b_p(v - b_p)} + \Psi \,, \tag{5.11}$$

sendo Ψ o termo que leva em conta a interação com a parede do poro, definido por

$$\Psi = \frac{RT\left(1 - F_{p,min}\right)\left(b_p/(v - b_p)\right)^{b_4}\Gamma\left[-b_2^{-1}, b_1\left(RT/N_{av}\varepsilon_p\right)^{b_2}\right]}{(v - b_p)\left(1 + b_3\left(b_p/(v - b_p)\right)^{b_4}\right)^2} \,. \tag{5.12}$$

A função gama incompleta na Equação (5.12) é definida por

$$\Gamma\left[a, x\right] = \int_x^{\infty} t^{a-1} exp(-t) dt \,. \tag{5.13}$$

De forma análoga, o modelo para misturas apresenta a mesma dependência funcional da Equação (5.11), fazendo uso das regras de misturas propostas nesse trabalho (Equações 3.40).

Note que o modelo de fluidos puros e misturas se reduz naturalmente à equação de Peng-Robinson à medida que a dimensão característica do confinamento cresce indefinidamente. Com os modelos anteriores, com apenas dois parâmetros adicionais de interação molécula-parede, pode-se então descrever todas as propriedades termodinâmicas de interesse. Usualmente, parâmetros de interação binária, k_{ij}, são ajustados nas aplicações de equações de estado, com a finalidade de melhorar os resultados obtidos. É válido pontuar que, no desenvolvimento subsequente deste trabalho, não serão ajustados tais parâmetros a partir de dados experimentais de adsorção de misturas.

Daqui em diante, as extensões da equação de estado de Peng-Robinson ao confinamento em poro cilíndrico e poro do tipo fenda, fazendo uso dos dados de simulação molecular, serão denominadas PR-C_S e PR-F_S, respectivamente.

Capítulo 6

Avaliação dos modelos

6.1 Avaliação das novas regras de mistura

6.1.1 Correlação de adsorção de fluidos puros e predição para misturas

Os modelos vdW-C_T e PR-C_T foram utilizados para avaliar o efeito das regras de misturas propostas na Seção 3.2.1 desse trabalho. A Tabela 6.1 apresenta o raio médio e volume de poros para diferentes sólidos, diâmetro molecular de diferentes fluidos puros e os parâmetros de interação molécula-parede estimados a partir de dados de adsorção de fluido puro (HE e SEATON, 2003; NAKAHARA *et al.*, 1974; TALU e ZWIEBEL, 1986).

Em particular, as propriedades da mordenita não foram relatadas por TALU e ZWIEBEL (1986). Nesse caso, os dados padrões da estrutura foram usados (MYERS, 1989). Assim, a mordenita foi assumida como estruturalmente heterogênea, com dois tamanhos médios de poros: o maior ($r_{p,1}$) correspondendo a 35% da área específica, e o menor ($r_{p,2}$) correspondendo a 65% da área específica. Tendo em vista os diâmetros moleculares do propano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, os dois últimos compostos podem acessar os poros de ambos os tamanhos. No entanto, o propano só pode entrar nos poros maiores, enquanto os menores não são acessíveis à molécula de propano. Dessa forma, os dados de adsorção de propano foram relacionados apenas aos maiores poros, cujo volume ($V_{p,1}$) foi estimado a partir desses dados, juntamente com os parâmetros de interação parede-molécula dessa espécie. Por outro lado, a quantidade adsorvida de CO_2 e H_2S possui contribuição dos dois poros. Assim, em posse de $V_{p,1}$, o volume correspondente aos menores poros ($V_{p,2}$) foi calculado

a partir da distribuição da área específica entre os dois tamanhos de poros. Os valores obtidos de $V_{p,1}$ e $V_{p,2}$ (Tabela 6.1) são similares para os modelos vdW-C_T e PR-C_T, o que indica que a modelagem do efeito de confinamento é consistente.

Tabela 6.1: Propriedades de diferentes sólidos e fluidos, e parâmetros estimados (ε_p, δ_p e V_p para mordenita) através de dados experimentais de adsorção de fluidos puros para os modelos de poros cilíndricos vdW-C_T e PR-C_T.

Adsorvente	Adsorvato	modelo vdW-C_T			modelo PR-C_T		
		σ (nm)	ε_p/k (K)	δ_p (nm)	σ (nm)	ε_p/k (K)	δ_p (nm)
MSC-$5A$ $r_p = 1,72nm$ $V_p = 0,56cm^3/g$	metano	$0,40$	1525^a	$0,353^a$	$0,37$	1543^a	$0,294^a$
	etano	$0,45$	3110^a	$0,300^a$	0,43	3100^a	$0,246^a$
MCM-41 $r_p = 1,35nm$ $V_p = 0,68cm^3/g$	etano	$0,45$	1259^a	$0,328^a$	$0,43$	1197^a	$0,240^a$
	CO_2	$0,39$	1663^a	$0,260^a$	$0,37$	1411^a	$0,119^a$
modernita $r_{p,1} = 0,34nm$ $r_{p,2} = 0,21nm$ $V^b_{p,1}$, $V^c_{p,2}$	propano	$0,50$	3399	$0,033$	$0,48$	3348	$0,039$
	CO_2	$0,39$	2716	$0,005$	$0,37$	2741	$0,008$
	H_2S	$0,40$	3799	$0,003$	$0,37$	3816	$0,006$

[a] TRAVALLONI (2012), [b] $0,14cm^3/g$ ($vdW - C_T$) ou $0,12cm^3/g$ (PR-C_T), [c] $0,16cm^3/g$ (vdW-C_T) ou $0,14cm^3/g$ (PR-C_T)

Para os dados de adsorção de fluidos puros reportados por NAKAHARA *et al.* (1974) e HE e SEATON (2003), bons ajuste para os modelos vdW-C_T e PR-C_T foram obtidos por TRAVALLONI (2012). O ajuste de ambos os modelos para os dados de adsorção de fluidos puros de TALU e ZWIEBEL (1986) consta na Figura 6.1. Em especial, na Figura 6.1 os dois modelos apresentaram excelentes ajustes às isotermas de adsorção do tipo I, segundo a classificação da IUPAC (BRUNAUER *et al.*, 1940).

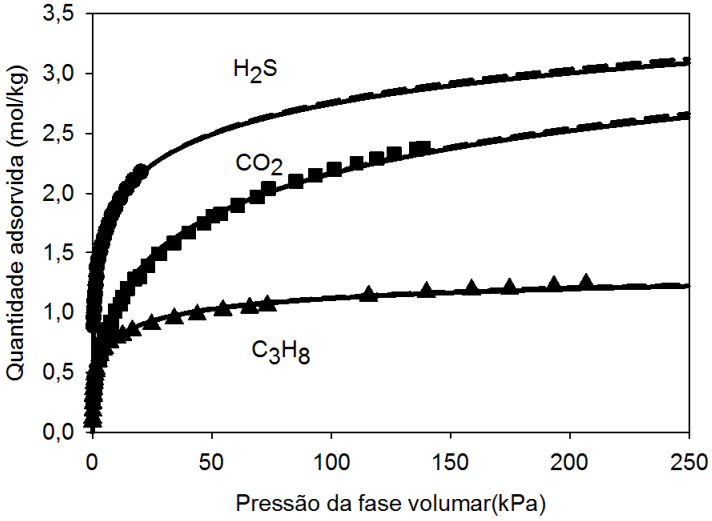
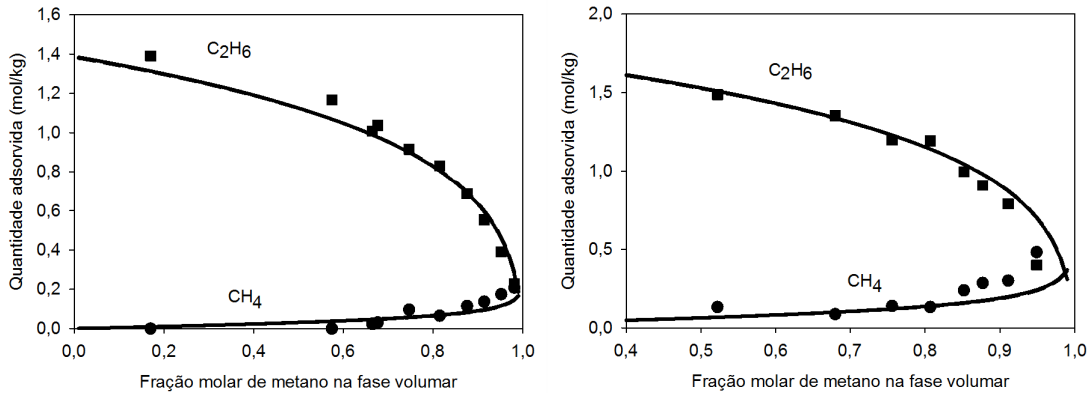


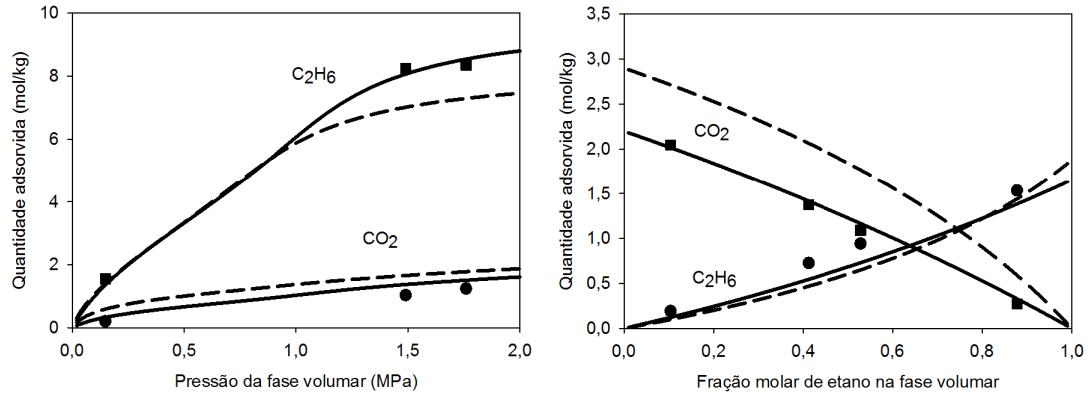
Figura 6.1: Correlação da adsorção em mordenita a $303,15\ K$. Símbolos representam os dados experimentais de TALU e ZWIEBEL (1986), linhas tracejadas representam o ajuste do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam o ajuste do modelo PR-C_T.

Com base nos parâmetros apresentados na Tabela 6.1, o desempenho preditivo dos modelos vdW-C_T e PR-C_T para misturas foi avaliado. As Figuras 6.2 e 6.3 apresentam os dados experimentais de adsorção de misturas binárias na peneira molecular MSC-$5A$ (NAKAHARA *et al.*, 1974) e na peneira molecular MCM-41 (HE e SEATON, 2003), respectivamente, juntamente com as previsões dos modelos vdW-C_T e PR-C_T. Como é possível observar na Figura 6.2, os modelos forneceram predições similarmente satisfatórias aos dados apresentados. Já na Figura 6.3, o modelo PR-C_T apesentou um desempenho significativamente superior. Além disso, ao compararmos com os resultados obtidos a partir da modelagem de mistura prévia (TRAVALLONI *et al.*, 2010), as novas regras de mistura melhoraram consideravelmente a previsão de adsorção de metano em MSC-$5A$ e de adsorção da mistura em MCM-41, especialmente com relação ao CO_2.



(a) (b)

Figura 6.2: Predições de adsorção de misturas de metano e etano em peneira molecular MSC-$5A$ a $303,15\ K$ ($P_v = 13,3\ kPa$ (a) e $40\ kPa$ (b)). Símbolos representam os dados experimentais de NAKAHARA *et al.* (1974), linhas tracejadas representam a predição do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-C_T.



(a) (b)

Figura 6.3: Predições de adsorção de misturas de etano e dióxido de carbono em MCM-41 a $264,6\ K$ ($x_{v,C_2H_6} = 0.87$ (a) e $151,45\ kPa$ (b)). Símbolos representam os dados experimentais de HE e SEATON (2003), linhas tracejadas representam a predição do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-C_T.

As Figuras 6.4 e 6.5 apresentam os dados experimentais de adsorção binária e ternária em mordenita (TALU e ZWIEBEL, 1986), juntamente com as predições dos modelos vdW-C_T e PR-C_T. Novamente, predições satisfatórias foram obtidas. Pontua-se, além disso, que os modelos descreveram com precisão a inversão de seletividade de adsorção para a mistura binária de propano e CO_2 (Figura 6.4(d)) e forneceram uma predição igualmente satisfatória para mistura

ternária (Figura 6.5), baseada apenas em dados experimentais de adsorção de fluidos puros.

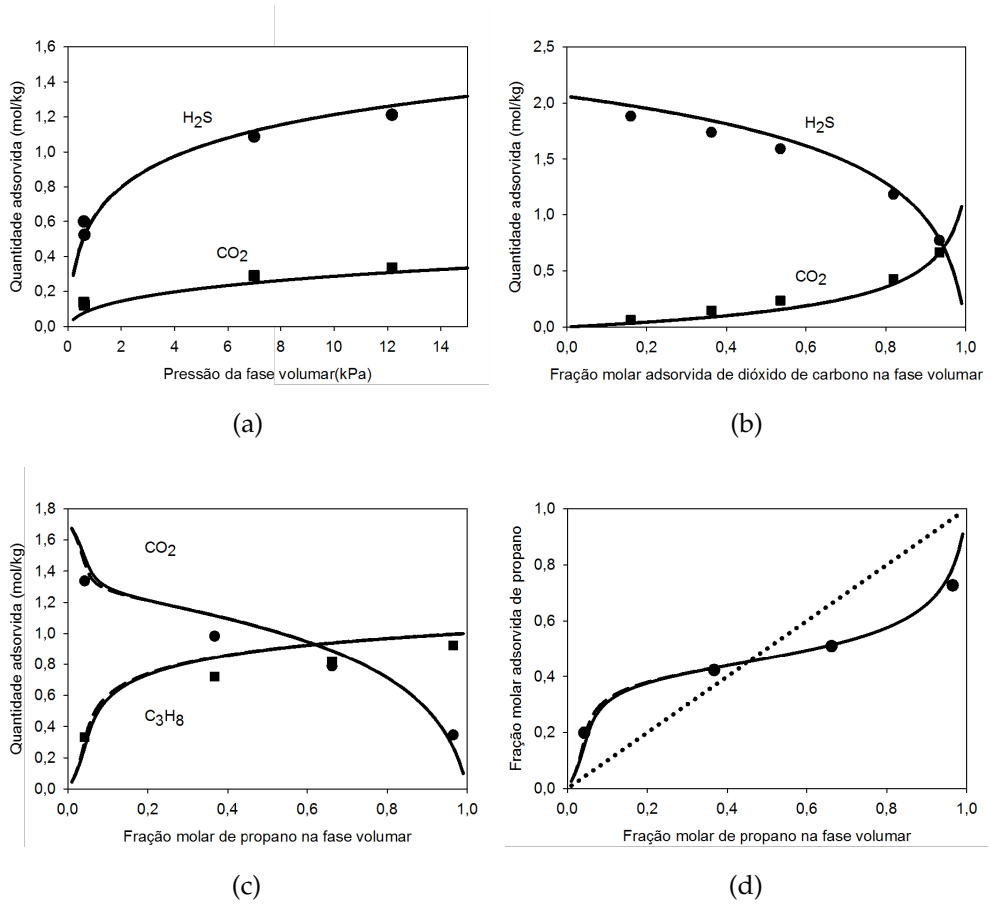


Figura 6.4: Predições de adsorção de misturas em mordenita a $303,15\ K$ ($x_{v,CO_2} = 0,78$ (a), $P_v = 15\ kPa$ (b), $P_v = 41\ kPa$ (c e d)). Símbolos representam os dados experimentais de TALU e ZWIEBEL (1986), linhas tracejadas representam a predição do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-C_T.

6.1.2 Efeito da geometria do confinamento

Aqui, os modelos PR-C_T e PR-E_T foram utilizados para avaliar o efeito da geometria do confinamento no desempenho da modelagem. A Figura 6.6 apresenta um dos conjuntos de dados experimentais analisados na seção anterior (HE e SEATON, 2003), referente à adsorção de fluidos puros, juntamente com os ajustes dos modelos PR-C_T e PR-E_T. O adsorvente em questão, peneira molecular $MCM-41$, apresenta estrutura marcadamente homogênea de poros cilíndricos com apenas poucas interconexões. Dessa forma, para esse caso, o modelo PR-C_T é supostamente mais apropriado que o PR-E_T. Nesse contexto, para

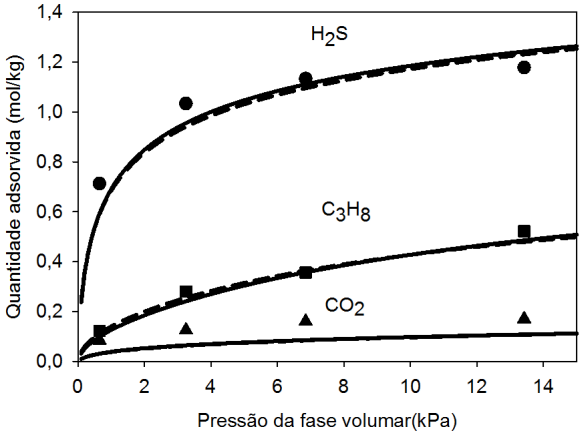
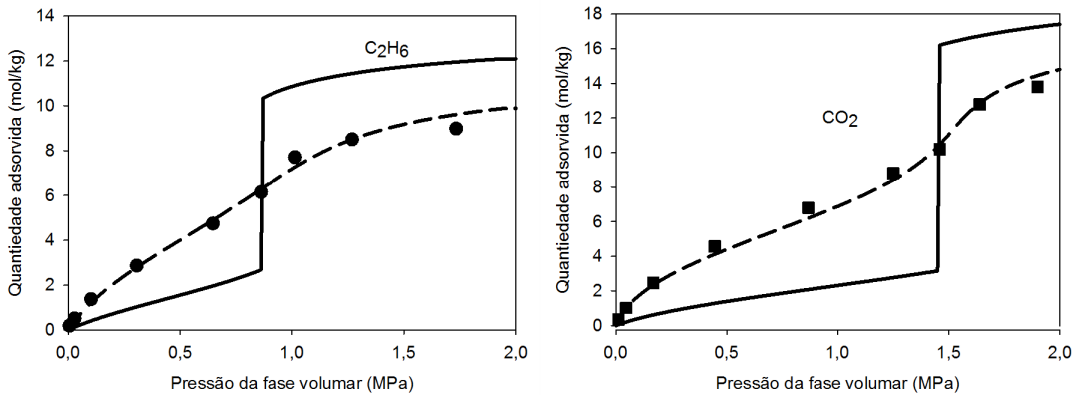


Figura 6.5: Predição de adsorção de mistura ternária em mordenita a $303,15\ K$ ($x_{v,CO_2} = 0,31$ e $x_{v,C_3H_8} = 0,37$). Símbolos representam os dados experimentais de TALU e ZWIEBEL (1986), linhas tracejadas representam a predição do modelo vdW-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-C_T.

o ajuste do modelo PR-E_T, o volume de poros foi assumido o mesmo (Tabela 6.2) e um tamanho de poro equivalente a uma estrutura esférica foi calculado das propriedades relatadas por HE e SEATON (2003). O tamanho de poro esférico equivalente e os parâmetros do modelo estimados são apresentados na Tabela 6.2. Enquanto o modelo PR-C_T correlaciona os dados de adsorção satisfatoriamente, o modelo PR-E_T não foi capaz de efetuá-lo devido ao surgimento de uma transição de fase adsorvida espúria. Além disso, a Figura 6.6 mostra que o ajuste do modelo PR-E_T superestima a quantidade adsorvida máxima, indicando que o volume de poros deveria ser menor que o usado na modelagem, baseado nos dados de propriedades estruturais reportados na literatura. Isso indica que a geometria de poros adotada na modelagem deve ser fisicamente representativa da estrutura adsorvente, uma vez que o modelo PR-C_T proporcionou uma boa correlação da adsorção em MCM-41, utilizando apenas os dados texturais disponíveis.

A Figura 6.7 mostra dados de adsorção de fluido puro em zeólita 13X (HYUN e DANNER, 1982), cuja estrutura é caracterizada principalmente por cavidades esféricas (AUERBACH *et al.*, 2003), juntamente com os ajustes dos modelos PR-C_T e PR-E_T. Em ambos os ajustes, o volume de poros relatado por HYUN e DANNER (1982) foi utilizado, enquanto o tamanho dos poros foi diferente em cada caso. Para o modelo PR-E_T, foi utilizado o tamanho padrão da cavidade central da zeólita (ZHANG *et al.*, 2016). Para o modelo PR-C_T, foi calculado um tamanho de poro cilíndrico equivalente com base na mesma área específica usada para o modelo PR-E_T (isto é, área específica resultante do tamanho de poro e volume adotados para esta geometria). As propriedades dos

adsorventes e os parâmetros estimados do modelo são mostrados na Tabela 6.2. A Figura 6.7 mostra ajustes razoáveis, com um desempenho ligeiramente melhor do modelo PR-C_T (especialmente para etileno). Ajustes menos satisfatórios foram obtidos para o isobutano, que se desvia mais do pressuposto de molécula esférica.



(a) (b)

Figura 6.6: Correlação da adsorção de etano (a) e dióxido de carbono (b) em MCM-41 a $264,6\ K$. Símbolos representam os dados experimentais de HE e SEATON (2003), linhas tracejadas representam o ajuste do modelo PR-C_T e linhas inteiras representam o ajuste do modelo PR-E_T.

Tabela 6.2: Propriedades de diferentes sólidos e fluidos, e parâmetros estimados (ε_p e δ_p) através de dados experimentais de adsorção de fluidos puros para diferentes geometrias.

Adsorvente	Adsorvato	modelo PR-C_T				modelo PR-E_T			
		r_p (nm)	σ (nm)	ε_p/k (K)	δ_p (nm)	r_p (nm)	σ (nm)	ε_p/k (K)	δ_p (nm)
MCM-41	etano	1,35	0,43	1197	0,240	2,02	0,42	907	0,169
$V_p = 0,68 cm^3/g$	CO_2		0,37	1411	0,199		0,36	938	0,129
13X	etileno	0,46	0,41	3398	0,189	0,68	0,40	3367	0,100
$V_p = 0,30 cm^3/g$	isobutano		0,52	8727	0,097		0,51	6604	0,071

A Figura 6.8 mostra os dados de adsorção para a mistura binária de etileno e isobutano em zeólita 13X (HYUN e DANNER, 1982), juntamente com as previsões dos modelos PR-C_T e PR-E_T (com base nos parâmetros apresentados na Tabela 6.2). Ambos os modelos descreveram qualitativamente os dados experimentais e previram com precisão a condição para a inversão da seletividade de

adsorção. No entanto, o modelo PR-C_T proporcionou melhores resultados para misturas ricas em etileno, possivelmente devido à melhor correlação das isotermas de adsorção de fluido puro (Figura 6.7). Embora um desempenho melhor fosse esperado para o modelo PR-E_T, neste caso, a inadequação da geometria do modelo PR-C_T parece ter sido compensada pelo procedimento de ajuste de parâmetros.

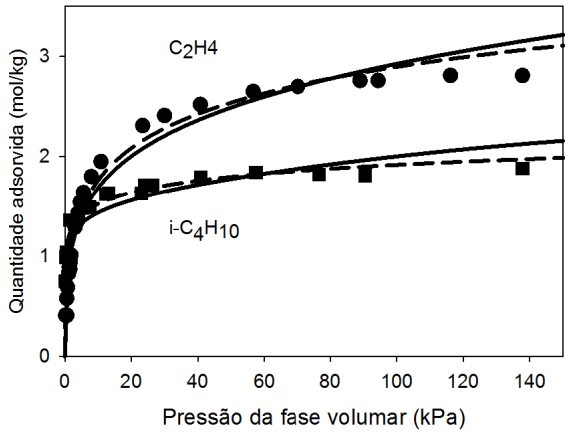


Figura 6.7: Correlação da adsorção de etileno e isobutano puros em zeólita $13X$ a $298,15\ K$. Símbolos representam os dados experimentais de HYUN e DANNER (1982), linhas tracejadas representam o ajuste do modelo PR-C_T e linhas inteiras representam o ajuste do modelo PR-E_T.

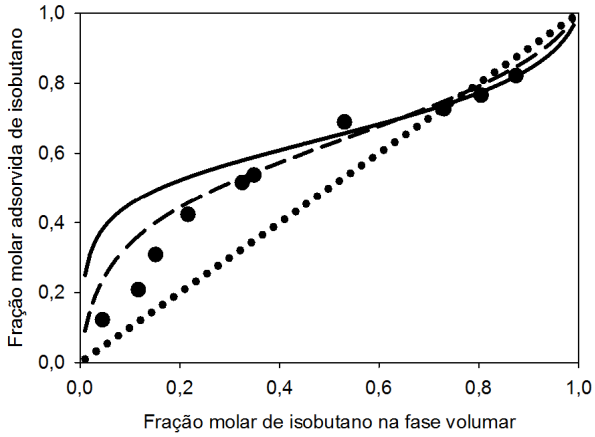


Figura 6.8: Predição de adsorção de misturas de etileno e isobutano em zeólita $13X$ a $298,15\ K$ $P_v = 137,8\ kPa$. Símbolos representam os dados experimentais de HYUN e DANNER (1982), linhas tracejadas representam a predição do modelo PR-C_T e linhas inteiras representam a predição do modelo PR-E_T.

6.2 Modelos baseados em simulação molecular

6.2.1 Correlação de adsorção de fluidos puros e predição de calor isostérico de adsorção

Os resultados obtidos para correlação de adsorção de fluidos puros fazendo uso do modelo baseado em simulação molecular para geometria cilíndrica (PR-C_S) seguem na Tabela 6.3.

O desempenho do modelo na correlação de dados experimentais pode ser visto nas Figuras 6.9 e 6.10. De modo geral, pode-se observar um desempenho satisfatório na descrição dos sistemas adotados. Em particular, a Figura 6.9 apresenta o ajuste aos dados de simulação molecular da adsorção de metano puro em MCM-41 a $207,3\ K$ (CAO *et al.*, 2004). Para essa temperatura, o modelo correlaciona satisfatoriamente os dados simulados, apresentando um formato típico de uma isoterma do tipo IV na classificação da IUPAC (BRUNAUER *et al.*, 1940), em concordância com cálculos de DFT (CAO *et al.*, 2004). Com os parâmetros estimados em $207,3\ K$, predições para as outras temperaturas foram efetuadas. É possível observar que os parâmetros estimados podem ser extrapolados, o que indica a aplicabilidade do modelo proposto para temperaturas para além daquela na qual os parâmetros foram estimados.

Tabela 6.3: Propriedades de diferentes sólidos e fluidos, e parâmetros estimados (ε_p e δ_p) através de dados experimentais de adsorção de fluidos puros.

Adsorvente	r_p (nm)	Adsorvato	ε_p/k (K)	δ_p (nm)	Referência
MCM-41 $V_p = 0,92cm^3/g$	$3,14$	metano	1147	$0,125$	CAO *et al.* (2004)
MCM-41 $V_p = 0,75cm^3/g$	1,53	metano	1036	0,184	HE e SEATON (2006)
		CO_2	2012	0,030	

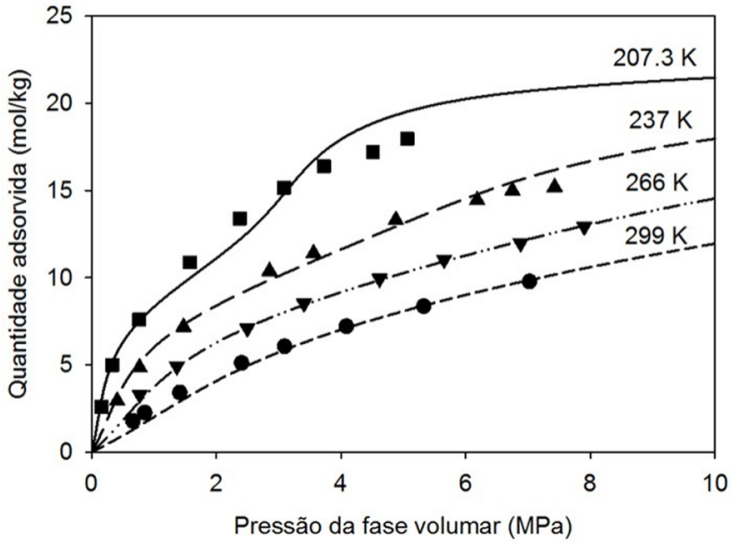


Figura 6.9: Correlação de adsorção de metano em MCM-41 a $207,3\ K$ e predição da quantidade adsorvida em outras temperaturas. Símbolos representam os dados experimentais de CAO *et al.* (2004), linhas representam o ajuste do modelo.

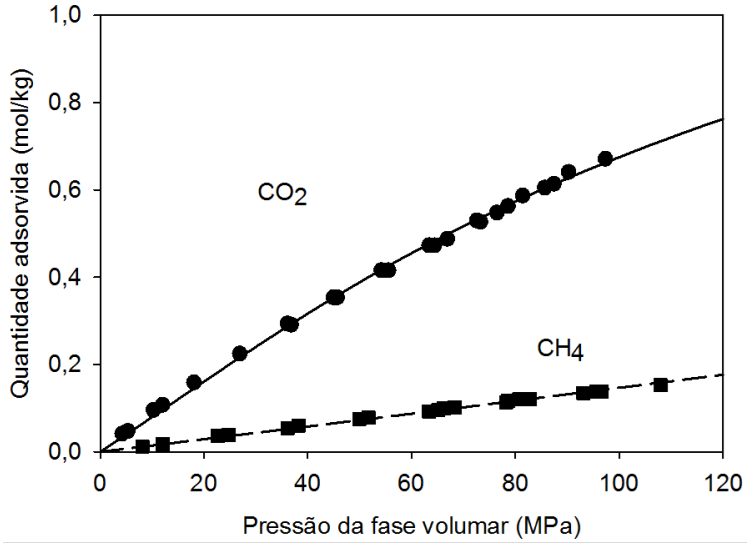


Figura 6.10: Correlação da adsorção de dióxido de carbono e metano em MCM-41 a $298,15\ K$. Símbolos representam os dados experimentais de HE e SEATON (2006), linhas representam o ajuste do modelo.

As Figuras 6.11 e 6.12 apresentam as predições do calor isostérico de adsorção para os sistemas reportados por CAO *et al.* (2004) e HE e SEATON (2006). Devido à indisponibilidade de dados experimentais de calor isostérico, as predições presentes na Figura 6.11 foram avaliadas frente aos dados obtidos através da utilização da Equação (4.15). Conforme pode ser observado na Figura 6.11, o modelo prediz qualitativamente os dados de calor isostérico de adsorção.

Em particular, no caso da Figura 6.11, o valor médio de calor previsto foi $7,5$ kJ/mol, correspondendo a um desvio de 20 % em relação ao valor médio obtido através da Equação (4.15) ($9,22kJ/mol$). Piores predições podem ser observadas na Figura 6.12. Nesse cenário, o modelo subestima consideravelmente os dados experimentais.

Conforme pode ser observado nos resultados apresentados, devido aos termos atrativos e repulsivos presentes no modelo desenvolvido nesse trabalho, o calor isostérico de adsorção gerado depende da quantidade adsorvida (HILL, 1949; NAM *et al.*, 2005).

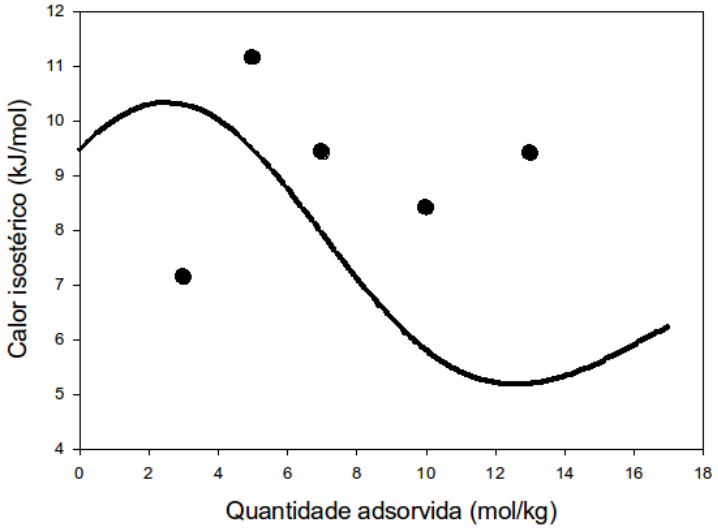


Figura 6.11: Predição do calor isostérico de adsorção de metano puro em *MCM*-41 (CAO *et al.*, 2004). Símbolos representam o calor obtido utilizando a Equação (4.15) e a linha representa a predição do modelo.

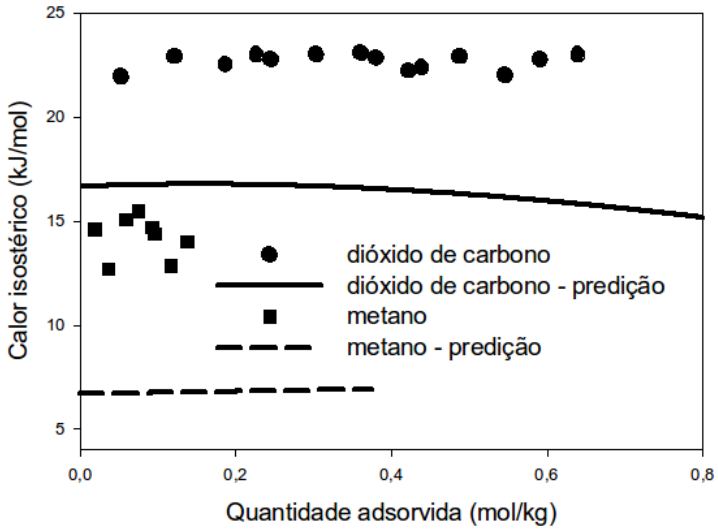


Figura 6.12: Predição do calor isostérico de adsorção de dióxido de carbono e metano em MCM-41 (HE e SEATON, 2006). Símbolos representam os dados experimentais de (HE e SEATON, 2006), linhas representam a predição do modelo.

6.2.2 Distribuição de tamanho de poros

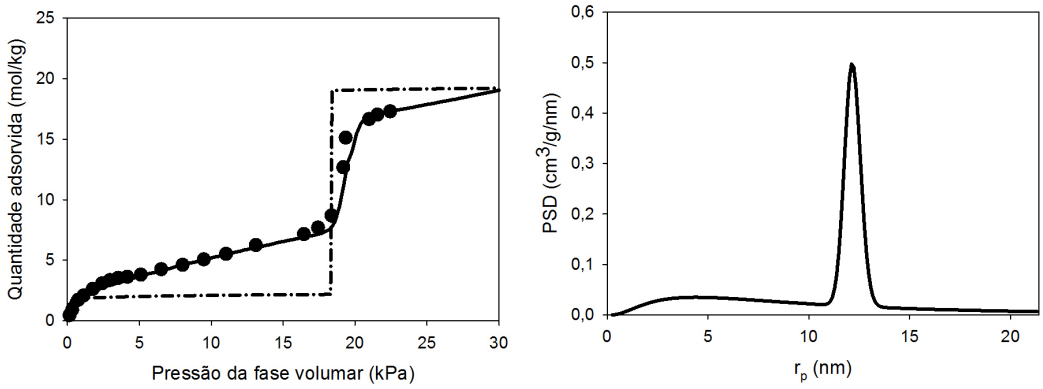
Inicialmente, o modelo baseado em simulação molecular para poros cilíndricos (PR-C_S) foi utilizado para avaliar o efeito da estimativa da PSD na correlação de uma isoterma de adsorção de fluido puro. Essa avaliação foi efetuada tendo como base os dados experimentais de adsorção de metanol na peneira molecular MCM-48 (LEE *et al.*, 2004), cujos poros podem ser razoavelmente aproximados como cilíndricos (SCHUMACHER *et al.*, 2000). A Figura 6.13 mostra os dados experimentais, ajuste do modelo e a PSD correspondente. Os parâmetros estimados do modelo e volume de poros são apresentados na Tabela 6.4. Ao ajustar a PSD, o modelo forneceu uma correlação satisfatória da isoterma de adsorção, que é do tipo IV na classificação da IUPAC (BRUNAUER *et al.*, 1940). Ainda de acordo com a IUPAC (ROUQUEROL *et al.*, 1994), a PSD estimada está na faixa de mesoporos (larguras entre 2 e 50 nm caracterizam mesoporos, enquanto as larguras de microporos estão abaixo dessa faixa).

Para comparação com a abordagem de um poro de tamanho médio efetuada anteriormente, um raio médio dos poros foi calculado a partir da PSD obtida ($11,20\ nm$), e esse único tamanho de poro foi utilizado em conjunto com o volume de poros obtido para reestimar os parâmetros de interação parede-molécula. O ajuste resultante também é mostrado na Figura 6.13. Através da abordagem de um tamanho de poro único, o modelo PR-C_S não conseguiu des-

crever o perfil de adsorção. No entanto, a transição de fase resultante do ajuste foi coerentemente localizada na borda da região de condensação capilar. Para descrever um perfil contínuo nessa região, uma PSD é necessária, tendo em vista que fluido puro em um único tamanho de poro a uma temperatura especificada sofre transição de fase em uma pressão volumar única, de acordo com a regra das fases de Gibbs.

Tabela 6.4: Propriedades de diferentes sólidos e fluidos, e parâmetros estimados (ε_p e δ_p) através de dados experimentais de adsorção de fluidos puros.

Adsorvente	Modelo	Adsorvato	σ (nm)	ε_p/k (K)	δ_p (nm)
MCM-48 $V_p = 0,787\ cm^3/g$	PR-C_S	CH_3OH	$0,429$	6698	$0,174$
Folhelho 08-154 $V_p = 0,012\ cm^3/g$	PR-F_S	CO_2	$0,371$	1645	$0,056$
		CH_4	$0,372$	1240	$0,038$
Folhelho Barnett $V_p = 0,011\ cm^3/g$	PR-F_S	CO_2	$0,371$	1515	$0,120$
		CH_4	$0,372$	1316	$0,113$
Carvão Ativado Maxsorb $V_p = 1,265\ cm^3/g$	PR-F_S	CO_2	$0,371$	1544	$0,143$
		CH_4	$0,372$	1307	$0,159$
Carvão Ativado Norit R1 $V_p = 0,407\ cm^3/g$	PR-F_S	CO_2	$0,371$	1695	$0,143$
		CH_4	$0,372$	1375	$0,140$
		N_2	$0,358$	1494	$0,091$
Carvão Ativado Filtrasorb 400 $V_p = 0,317\ cm^3/g$	PR-F_S	CO_2	$0,371$	17062	$0,162$
		CH_4	$0,372$	1618	$0,147$
		N_2	$0,358$	1591	$0,097$

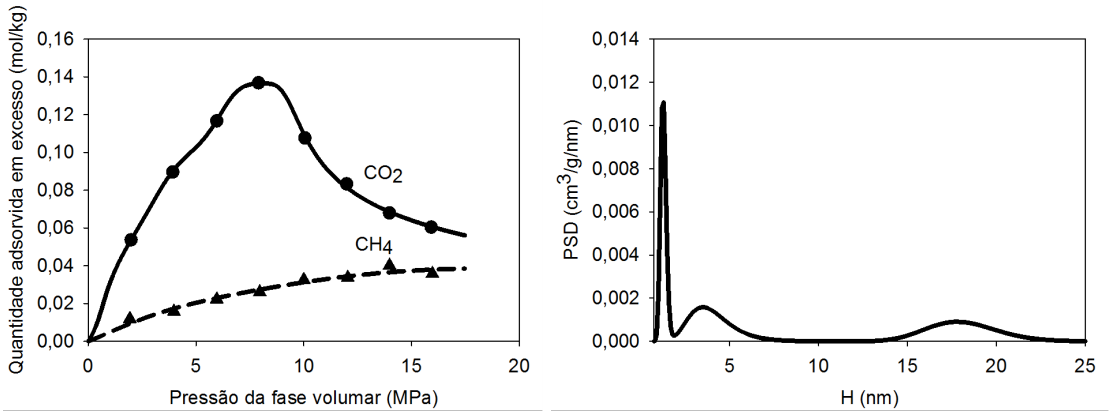


(a) (b)

Figura 6.13: Correlação da adsorção de metanol em MCM-48 a $303,15\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de LEE *et al.* (2004), linhas inteiras representam o ajuste do modelo PR-C_S considerando a PSD e a linha tracejada representa o ajuste do modelo para um poro médio ($11,20\ nm$.)

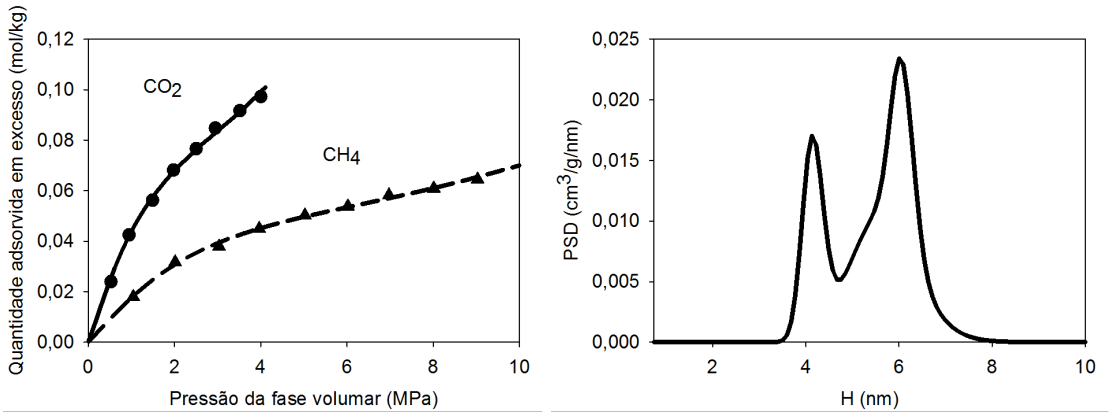
As PSDs de sólidos usualmente idealizados como poros do tipo fenda foram calculadas a partir de dados de adsorção de fluidos puros usando o modelo PR-F_S. Uma vez que esses dados se referem a mais de um adsorvato, a isoterma de adsorção de dióxido de carbono foi usada em todos os casos para ajustar os parâmetros da PSD, juntamente com os parâmetros de interação parede-molécula desse adsorvato. Em seguida, os parâmetros de interação parede-molécula dos outros adsorvatos foram estimados usando a PSD já obtida.

As Figuras 6.14 e 6.15 mostram as quantidades adsorvidas em excesso de dióxido carbono e metano puros em diferentes rochas de folhelho (HELLER e ZOBACK, 2014; WENIGER *et al.*, 2010) e a correlação desses dados experimentais com o modelo PR-F_S, incluindo as respectivas PSDs. Os parâmetros estimados do modelo e os volumes de poros são apresentados na Tabela 6.4. Foram obtidos excelentes ajustes (especialmente para a isoterma de adsorção não monotônica de dióxido de carbono na Figura 6.14), com PSDs essencialmente bi- ou trimodais na faixa de micro-mesoporos. Em particular, a PSD obtida na Figura 6.15 se assemelha ao resultado de DFT de JIN *et al.* (2016), embora os picos desses autores sejam menores (ou seja, seu volume de poros é menor) e sua PSD é deslocada para esquerda em cerca de 3 nm.



(a) (b)

Figura 6.14: Correlação da adsorção de dióxido de carbono e metano em folhelho 08-154 a $318,15\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de WENIGER *et al.* (2010), linhas representam o ajuste do modelo $PR\text{-}F_S$.



(a) (b)

Figura 6.15: Correlação da adsorção de dióxido de carbono e metano em folhelho Barnett a $313,15\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de HELLER e ZOBACK (2014), linhas representam o ajuste do modelo $PR\text{-}F_S$.

A Figura 6.16 apresenta as quantidades adsorvidas em excesso de dióxido de carbono e metano puros em carvão ativado (HIMENO *et al.*, 2005), e o ajuste do modelo $PR\text{-}F_S$ aos dados a 273 K. A referida figura também apresenta previsões do modelo para temperaturas mais altas (até 323 K) com base nos parâmetros estimados em 273 K (Tabela 6.4). Um bom desempenho foi obtido tanto no ajuste quanto nas previsões das isotermas de adsorção de fluido puro. A PSD avaliada, nesse caso, é essencialmente unimodal, com um pico na faixa de microporos que se estende ao longo da região de mesoporos.

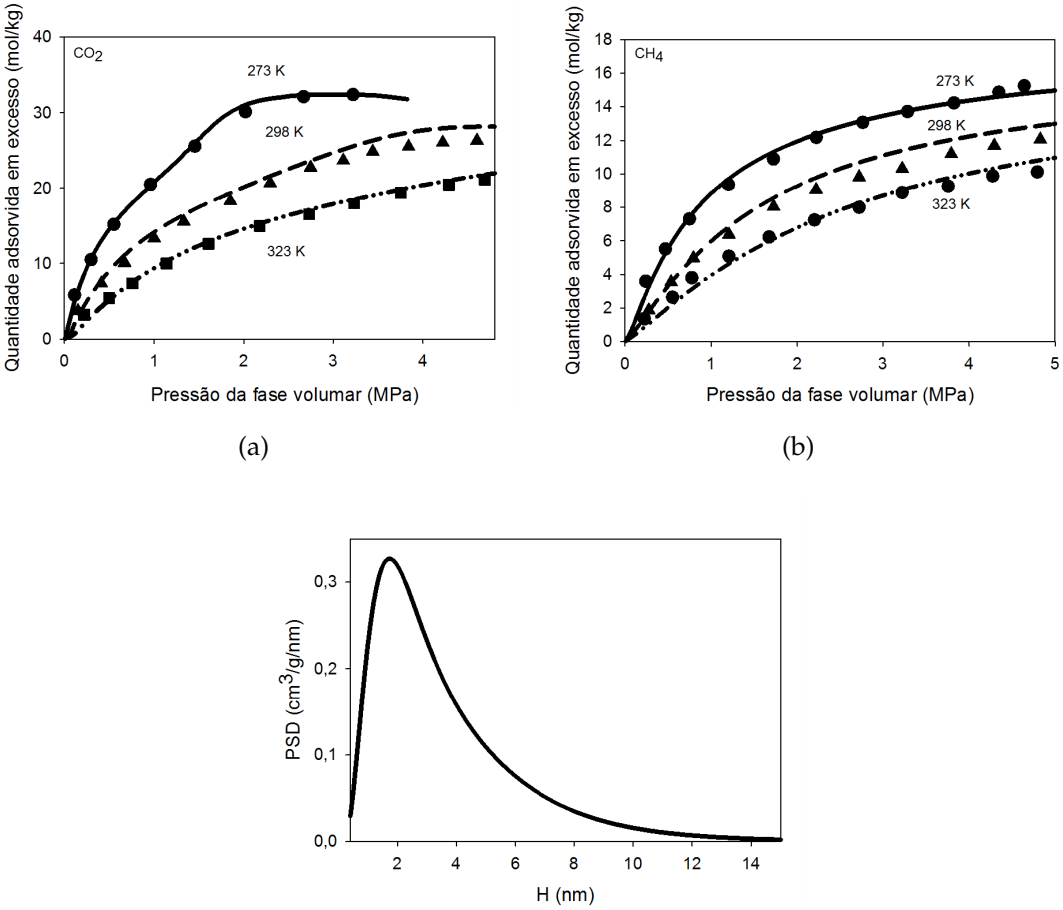


Figura 6.16: Correlação da adsorção de dióxido de carbono (a) e metano (b) em carvão ativado Maxsorb a $273,15\ K$ e PSD estimada do adsorvente (c). Símbolos representam os dados experimentais de HIMENO *et al.* (2005), linhas representam o ajuste do modelo $PR\text{-}F_S$ (para a menor temperatura) ou predições do modelo (para as demais temperaturas).

As Figuras 6.17 e 6.18 apresentam os dados experimentais de adsorção de dióxido de carbono, metano e nitrogênio puros em diferentes sólidos carbonáceos (DREISBACH *et al.*, 1999; SUDIBANDRIYO *et al.*, 2003), e a correlação desses dados experimentais com o modelo $PR\text{-}F_S$. Novamente, excelentes ajustes foram obtidos em ambos os casos, juntamente com PSDs unimodais centradas na faixa de microporos. Essas PSDs são bastante semelhantes aos resultados de DFT de LI *et al.* (2014) com relação a posição de pico, forma e largura, embora a amplitude dos picos obtidos neste trabalho seja ligeiramente inferior. Com base nas PSDs obtidas e nos parâmetros de interação molécula-parede estimados para os fluidos puros (Tabela 6.4), as predições da adsorção de misturas binárias e ternária foram realizadas com o modelo $PR\text{-}F_S$ (Figuras 6.19 e 6.20) e comparadas com os respectivos dados experimentais. Boas predições foram

obtidas na maioria dos casos, com maiores desvios para a mistura ternária (Figura 6.19(d)) e a mistura de nitrogênio e dióxido de carbono na Figura 6.20(a). O modelo proposto apresentou um desempenho de predição comparável ao do modelo de DFT utilizado por LI *et al.* (2014).

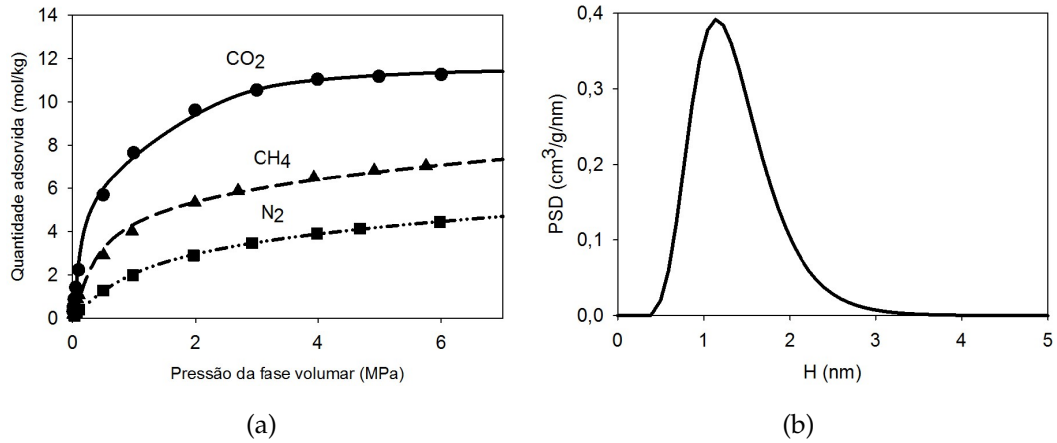


Figura 6.17: Correlação da adsorção de dióxido de carbono, metano e nitrogênio em carvão ativado Norit R1 a $298,0\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de DREISBACH *et al.* (1999), linhas representam o ajuste do modelo $PR\text{-}F_S$.

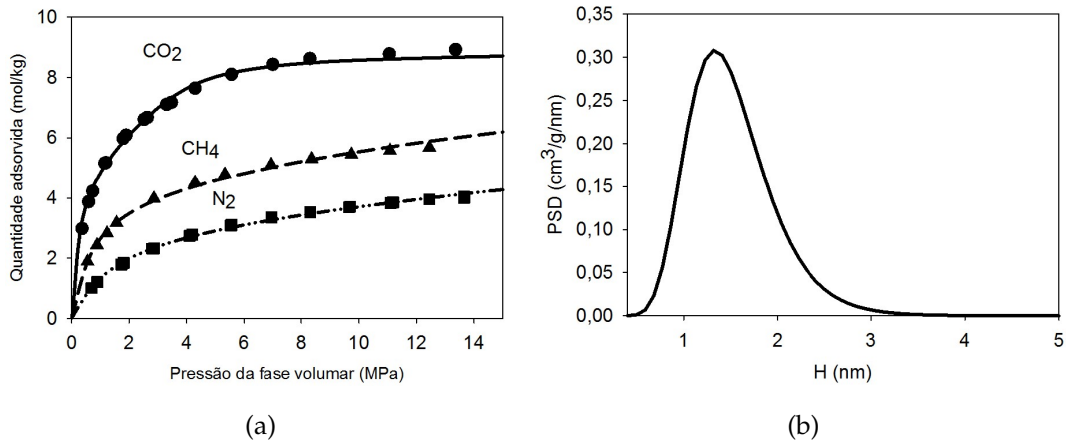


Figura 6.18: Correlação da adsorção de dióxido de carbono, metano e nitrogênio em carvão ativado Filtrasorb 400 a $318,2\ K$ (a) e PSD estimada do adsorvente (b). Símbolos representam os dados experimentais de SUDIBANDRIYO *et al.* (2003), linhas representam o ajuste do modelo $PR\text{-}F_S$.

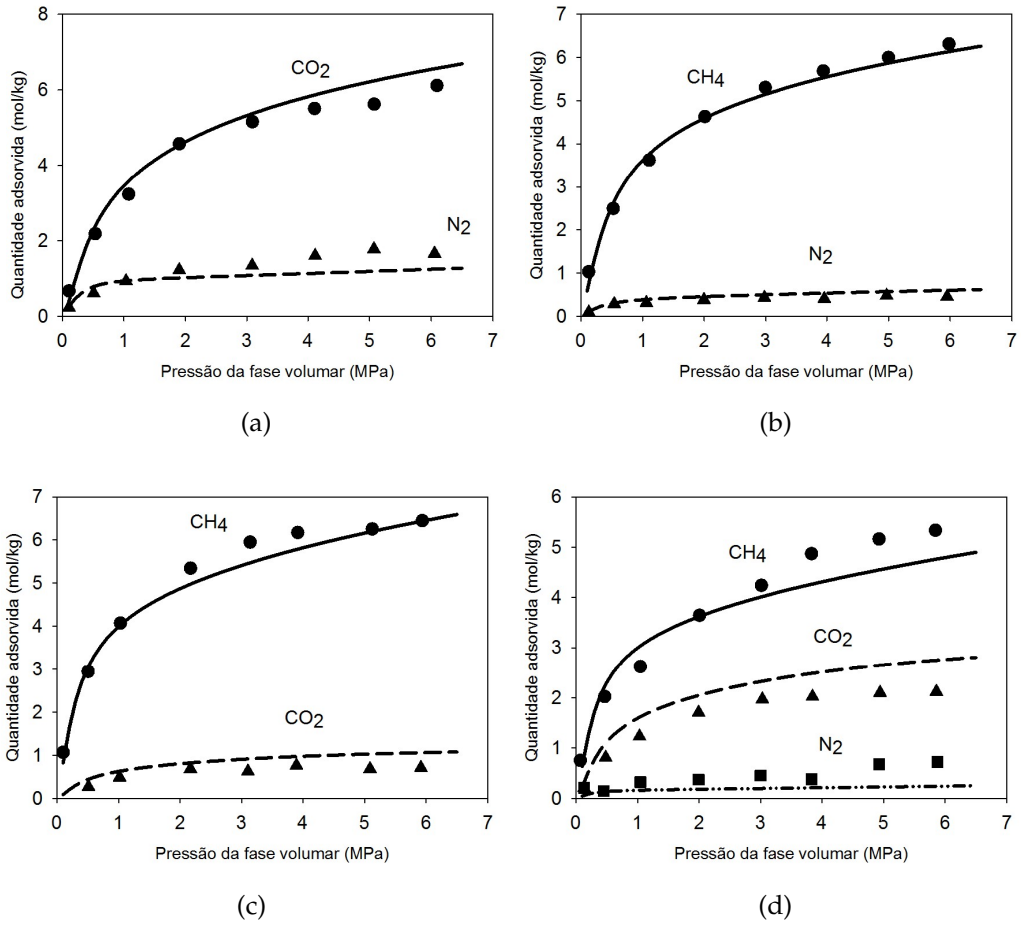


Figura 6.19: Predições de adsorção de misturas de dióxido de carbono, metano e nitrogênio em carvão ativado Norit R1 a $298,0\ K$ ($x_{v,CO_2} = 0,20$ (a), $x_{v,CH_4} = 0,72$ (b), $x_{v,CH_4} = 0,95$ (c), e $x_{v,CH_4} = 0,72$ e $x_{v,CO_2} = 0,12$ (d)). Simbolos representam os dados experimentais de DREISBACH *et al.* (1999), linhas representam as predições do modelo PR-F_S.

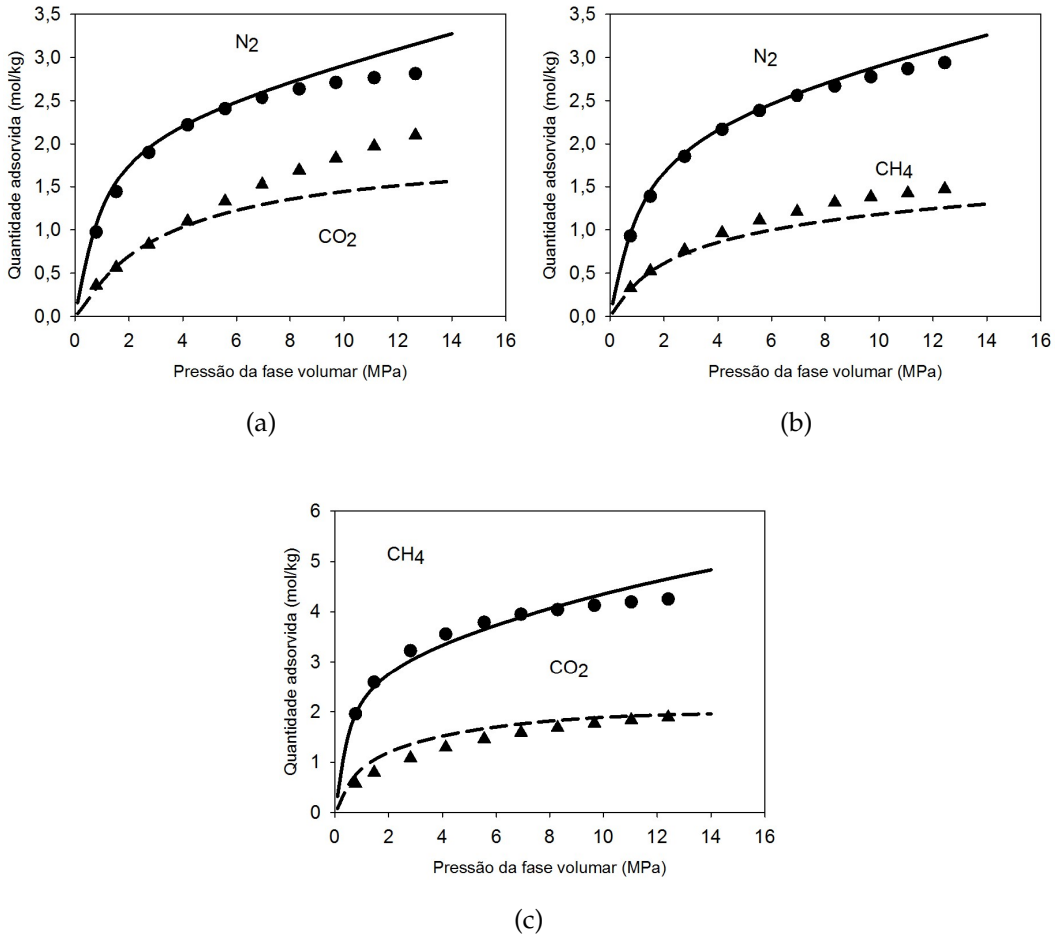


Figura 6.20: Predições de adsorção de misturas de dióxido de carbono, metano e nitrogênio em carvão ativado Filtrasorb 400 a $318,2\ K$ ($x_{v,N_2} = 0,94$ (a), $x_{v,N_2} = 0,88$ (b) e $x_{v,CH_4} = 0,87$ (c)). Símbolos representam os dados experimentais de SUDIBANDRIYO *et al.* (2003), linhas representam a predição do modelo PR-F_S.

Capítulo 7

Conclusões e sugestões

Neste trabalho, a metodologia de modelagem de fluidos confinados proposta por TRAVALLONI *et al.* (2010) foi modificada pelo uso de regras explícitas de mistura, resultando em uma descrição termodinamicamente consistente das misturas confinadas. A nova modelagem mostrou um bom desempenho preditivo para a adsorção de misturas binárias e ternárias, baseada apenas em parâmetros de ajuste de fluidos puros, com uma melhora em relação à modelagem anterior. Além disso, a abordagem de modelagem para poros cilíndricos foi estendida para poros esféricos. Foi demonstrado que a geometria adotada dos poros pode afetar significativamente o desempenho do modelo. Comparando modelos baseados em diferentes equações de estado para fluidos volumares (van der Waals ou Peng-Robinson), a maioria dos resultados apresentados foi muito semelhante, indicando que o desempenho do modelo é mais influenciado pela modelagem dos efeitos de confinamento do que pela modelagem de interações intermoleculares no fluido.

Além disso, a equação de estado de Peng-Robinson foi adaptada para fluidos confinados em nanoporos com base em dados obtidos por simulação molecular. Tendo em vista obter funções matemáticas que descrevessem o comportamento do número de coordenação molécula-molécula e da fração de moléculas de fluido em interação com a parede do poro, simulações de Monte Carlo foram efetuadas. Nas simulações, foram investigados os efeitos da dimensão do confinamento, da energia de interação molécula-parede e da densidade do fluido sobre as referidas quantidades. O modelo obtido representa as propriedades termodinâmicas do fluido em função da dimensão do confinamento e dos parâmetros de interação molécula-parede. O modelo foi formulado de forma a manter a consistência com a equação de Peng-Robinson, isto é, quando a dimensão do confinamento cresce, os efeitos do confinamento se tornam negligenciáveis,

recuperando a equação de estado original. Logo, os modelos podem ser empregados em cálculos preditivos de adsorção, mantendo a consistência entre a modelagem das fases volumar e adsorvida.

Diversas correlações de adsorção de fluidos puros foram efetuadas, mostrando que o modelo, em linhas gerais, é capaz de se ajustar de forma satisfatória aos dados experimentais, utilizando apenas dois parâmetros característicos da interação molécula-parede. A capacidade preditiva do modelo foi também avaliada frente a dados de calor isostérico de adsorção, porém com resultados pouco satisfatórios.

O modelo obtido foi utilizado para avaliar PSDs de diferentes sólidos a partir de dados de adsorção de fluidos puros e alguns perfis mostraram semelhanças qualitativas com resultados de DFT da literatura. Além disso, a modelagem baseada em PSD mostrou um desempenho geralmente bom na correlação de isotermas de adsorção de fluido puro e na predição de adsorção de misturas, com resultados preditivos comparáveis às previsões de DFT disponíveis. A abordagem apresentada é relevante para a modelagem de gás e óleo confinados em reservatórios de xisto, que podem ter PSDs complexas na faixa de micromesoporos.

Convém pontuar, entretanto, que os termos atrativo e repulsivo da equação de Peng-Robinson não representam adequadamente os efeitos das interações intermoleculares para fluidos volumares e, consequentemente, sua extensão para fluidos confinados apresenta a mesma limitação. De fato, sabe-se que os termos dessa equação de estado foram idealizados de forma a promover uma compensação de erros. Assim, os efeitos provenientes do confinamento possivelmente prejudicaram esta compensação, limitando o desempenho do modelo estendido. O uso de uma equação de estado volumar que represente adequadamente o comportamento molecular do fluido seria uma estratégia para a melhoria da modelagem de confinamento adotada neste trabalho. Nesse sentido, estudos desenvolvidos na literatura apontam para formulações de número de coordenação e volume livre que geram equações de estado consistentes com resultados de simulação molecular. Ressalta-se ainda que modelos modernos, como o PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*), representam estratégias a serem seguidas com o intuito de obter uma melhor descrição das interações molécula-molécula em um modelo adaptado para o confinamento.

Conforme verificado neste trabalho, os modelos aqui obtidos são interessantes para descrever, com simplicidade, o comportamento de fluidos confinados em meios porosos complexos caracterizados por uma distribuição de tama-

nhos de poros. Em particular, o desempenho dos modelos na caracterização das PSDs de sólidos pode ser aprimorado através da utilização de dados de calor isostérico de adsorção em conjunto com dados de quantidade adsorvida. Adicionalmente, a investigação e adoção de outras estratégias matemáticas de estimação podem colaborar para aumentar a performance da modelagem aqui proposta.

Referências Bibliográficas

ALVAREZ, M., LEVESQUE, D., WEIS, J.-J., 1999, "Monte Carlo approach to the gas-liquid transition in porous materials", *Physical Review E*, v. 60, n. 5, pp. 5495.

ARAKCHEEV, V., VALEEV, A., MOROZOV, V., et al., 2008, "CARS diagnostics of molecular media under nanoporous confinement", *Laser physics*, v. 18, n. 12, pp. 1451–1458.

AUERBACH, S. M., CARRADO, K. A., DUTTA, P. K., 2003, *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.

BALBUENA, P. B., GUBBINS, K. E., 1994, "The effect of pore geometry on adsorption behavior". In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 87, Elsevier, pp. 41–50.

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P., 1951, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *Journal of the American Chemical society*, v. 73, n. 1, pp. 373–380.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American chemical society*, v. 60, n. 2, pp. 309–319.

BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. E., et al., 1940, "On a theory of the van der Waals adsorption of gases", *Journal of the American Chemical society*, v. 62, n. 7, pp. 1723–1732.

BUILES, S., SANDLER, S. I., XIONG, R., 2013, "Isosteric heats of gas and liquid adsorption", *Langmuir*, v. 29, n. 33, pp. 10416–10422.

CAO, D., SHEN, Z., CHEN, J., et al., 2004, "Experiment, molecular simulation and density functional theory for investigation of fluid confined in

MCM-41", *Microporous and mesoporous materials*, v. 67, n. 2-3, pp. 159–166.

CARATI, A., FERRARIS, G., GUIDOTTI, M., et al., 2003, "Preparation and characterisation of mesoporous silica–alumina and silica–titania with a narrow pore size distribution", *Catalysis Today*, v. 77, n. 4, pp. 315–323.

CHAROENSUPPANIMIT, P., MOHAMMAD, S. A., ROBINSON, R. L., et al., 2015, "Modeling the temperature dependence of supercritical gas adsorption on activated carbons, coals and shales", *International Journal of Coal Geology*, v. 138, pp. 113–126.

DAVIS, H. T., 1996, *Statistical mechanics of phases, interfaces, and thin films*. VCH New York.

D'LIMA, M. L., 2014, *Development of a Thermodynamic Model for Fluids Confined in Spherical Pores*. Ph.D. Thesis.

DREISBACH, F., STAUDT, R., KELLER, J., 1999, "High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon", *Adsorption*, v. 5, n. 3, pp. 215–227.

EVANS, R., 1990, "Fluids adsorbed in narrow pores: phase equilibria and structure", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2, n. 46, pp. 8989.

FISHER, M. E., NAKANISHI, H., 1981, "Scaling theory for the criticality of fluids between plates", *The Journal of Chemical Physics*, v. 75, n. 12, pp. 5857–5863.

FRANCO, L. F., ECONOMOU, I. G., CASTIER, M., 2017, "Statistical Mechanical Model for Adsorption Coupled with SAFT-VR Mie Equation of State", *Langmuir*, v. 33, n. 42, pp. 11291–11298.

FRENKEL, D., SMIT, B., 2001, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, v. 1. Elsevier.

GELB, L. D., GUBBINS, K., RADHAKRISHNAN, R., et al., 1999, "Phase separation in confined systems", *Reports on Progress in Physics*, v. 62, n. 12, pp. 1573.

GIAYA, A., THOMPSON, R. W., 2002a, "Observations on an equation of state for water confined in narrow slit-pores", *The Journal of chemical physics*, v. 116, n. 6, pp. 2565–2571.

GIAYA, A., THOMPSON, R. W., 2002b, "Water confined in cylindrical micropores", *The Journal of chemical physics*, v. 117, n. 7, pp. 3464–3475.

GUO, W., ZUO, L., YU, R., et al., 2017, "Study of factors affecting shale gas adsorption by simplified local density-Peng–Robinson method", *Energy Exploration & Exploitation*, v. 35, n. 4, pp. 528–541.

HE, Y., SEATON, N. A., 2003, "Experimental and computer simulation studies of the adsorption of ethane, carbon dioxide, and their binary mixtures in MCM-41", *Langmuir*, v. 19, n. 24, pp. 10132–10138.

HE, Y., SEATON, N. A., 2006, "Heats of adsorption and adsorption heterogeneity for methane, ethane, and carbon dioxide in MCM-41", *Langmuir*, v. 22, n. 3, pp. 1150–1155.

HELLER, R., ZOBACK, M., 2014, "Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples", *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, v. 8, pp. 14–24.

HIEJIMA, Y., YAO, M., 2004, "Phase behaviour of water confined in Vycor glass at high temperatures and pressures", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 45, pp. 7903.

HILL, T. L., 1949, "Statistical mechanics of adsorption. V. Thermodynamics and heat of adsorption", *The Journal of Chemical Physics*, v. 17, n. 6, pp. 520–535.

HILL, T. L., 1986, *An introduction to statistical thermodynamics*. Courier Corporation.

HIMENO, S., KOMATSU, T., FUJITA, S., 2005, "High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons", *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, n. 2, pp. 369–376.

HOLOVKO, M., DONG, W., 2009, "A highly accurate and analytic equation of state for a hard sphere fluid in random porous media", *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 18, pp. 6360–6365.

HYUN, S. H., DANNER, R. P., 1982, "Equilibrium adsorption of ethane, ethylene, isobutane, carbon dioxide, and their binary mixtures on 13X molecular sieves", *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 27, n. 2, pp. 196–200.

JAGIELLO, J., OLIVIER, J. P., 2009, "A simple two-dimensional NLDFT model of gas adsorption in finite carbon pores. Application to pore structure analysis", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 45, pp. 19382–19385.

JIN, Z., FIROOZABADI, A., OTHERS, 2016, "Thermodynamic modeling of phase behavior in shale media", *SPE Journal*, v. 21, n. 01, pp. 190–207.

KARAVIAS, F., MYERS, A. L., 1991, "Isosteric heats of multicomponent adsorption: thermodynamics and computer simulations", *Langmuir*, v. 7, n. 12, pp. 3118–3126.

KESHAVARZI, T., SOHRABI, R., MANSOORI, G. A., 2006, "An Analytic Model for Nano Confined Fluids Phase-Transition: Applications for Confined Fluids in Nanotube and Nanoslit", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 3, n. 1.

KIM, H., GODDARD III, W. A., HAN, K. H., et al., 2011, "Thermodynamics of d-dimensional hard sphere fluids confined to micropores", *The Journal of chemical physics*, v. 134, n. 11, pp. 114502.

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

KUPGAN, G., LIYANA-ARACHCHI, T. P., COLINA, C. M., 2017, "NLDFT Pore Size Distribution in Amorphous Microporous Materials", *Langmuir*, v. 33, n. 42, pp. 11138–11145.

LANDERS, J., GOR, G. Y., NEIMARK, A. V., 2013, "Density functional theory methods for characterization of porous materials", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 437, pp. 3–32.

LEE, J. W., SHIM, W. G., YANG, M. S., et al., 2004, "Adsorption isotherms of polar and nonpolar organic compounds on MCM-48 at (303.15, 313.15, and 323.15) K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49, n. 3, pp. 502–509.

LI, Z., JIN, Z., FIROOZABADI, A., et al., 2014, "Phase behavior and adsorption of pure substances and mixtures and characterization in nanopore structures by density functional theory", *SPE Journal*, v. 19, n. 06, pp. 1–096.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., et al., 1953, "Equation of state calculations by fast computing machines", *The journal of chemical physics*, v. 21, n. 6, pp. 1087–1092.

MUELLER, G. E., 2005, "Numerically packing spheres in cylinders", *Powder technology*, v. 159, n. 2, pp. 105–110.

MYERS, A. L., 1989, "Theories of adsorption in micropores". In: *Adsorption: Science and Technology*, Springer, pp. 15–36.

NAKAHARA, T., HIRATA, M., OMORI, T., 1974, "Adsorption of hydrocarbons on a carbon molecular sieve", *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 19, n. 4, pp. 310–313.

NAM, G.-M., JEONG, B.-M., KANG, S.-H., et al., 2005, "Equilibrium isotherms of CH4, C2H6, C2H4, N2, and H2 on zeolite 5A using a static volumetric method", *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, n. 1, pp. 72–76.

NEIMARK, A. V., RAVIKOVITCH, P. I., GRÜN, M., et al., 1998, "Pore size analysis of MCM-41 type adsorbents by means of nitrogen and argon adsorption", *Journal of colloid and interface science*, v. 207, n. 1, pp. 159–169.

NEIMARK, A. V., LIN, Y., RAVIKOVITCH, P. I., et al., 2009, "Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons", *Carbon*, v. 47, n. 7, pp. 1617–1628.

OĞUZ, E. C., MARECHAL, M., RAMIRO-MANZANO, F., et al., 2012, "Packing confined hard spheres denser with adaptive prism phases", *Physical review letters*, v. 109, n. 21, pp. 218301.

PENG, B., YU, Y.-X., 2008, "A density functional theory for Lennard-Jones fluids in cylindrical pores and its applications to adsorption of nitrogen on MCM-41 materials", *Langmuir*, v. 24, n. 21, pp. 12431–12439.

PETERSON, B. K., GUBBINS, K. E., HEFFELFINGER, G. S., et al., 1988, "Lennard-Jones fluids in cylindrical pores: Nonlocal theory and computer simulation", *The Journal of chemical physics*, v. 88, n. 10, pp. 6487–6500.

PFOERTNER, H., 2006, "Numerically packing spheres in cylinders." *Disponível em: <http://www.randomwalk.de/sphere/insphr/ylspheresinsphr.html>*.

RANGARAJAN, B., LIRA, C. T., SUBRAMANIAN, R., 1995, "Simplified local density model for adsorption over large pressure ranges", *AIChE Journal*, v. 41, n. 4, pp. 838–845.

RAVIKOVITCH, P. I., HALLER, G. L., NEIMARK, A. V., 1998, "Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts", *Advances in colloid and interface science*, v. 76, pp. 203–226.

RAVIKOVITCH, P. I., VISHNYAKOV, A., RUSSO, R., et al., 2000, "Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N2, Ar, and CO2 adsorption isotherms", *Langmuir*, v. 16, n. 5, pp. 2311–2320.

REIF, F., 2009, *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Waveland Press.

ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C., et al., 1994, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 8, pp. 1739–1758.

SALINAS, S. R., 1997, *Introdução a física estatística vol. 09*. Edusp.

SANDLER, S. I., 1990a, "From Molecular Theory to Thermodynamic Models: Part I. Pure Fluids." *Chemical Engineering Education*, v. 24, n. 1, pp. 12–19.

SANDLER, S. I., 1990b, "From Molecular Theory to Thermodynamic Models: Part II. Mixtures." *Chemical Engineering Education;(United States)*.

SCHOEN, M., DIESTLER, D. J., 1998, "Analytical treatment of a simple fluid adsorbed in a slit-pore", *The Journal of chemical physics*, v. 109, n. 13, pp. 5596–5606.

SCHUMACHER, K., RAVIKOVITCH, P. I., DU CHESNE, A., et al., 2000, "Characterization of MCM-48 materials", *Langmuir*, v. 16, n. 10, pp. 4648–4654.

SCHWAAB, M., BISCAIA JR, E. C., MONTEIRO, J. L., et al., 2008, "Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization", *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 6, pp. 1542–1552.

SEATON, N., WALTON, J., OTHERS, 1989, "A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements", *Carbon*, v. 27, n. 6, pp. 853–861.

SUDIBANDRIYO, M., PAN, Z., FITZGERALD, J. E., et al., 2003, "Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 K and pressures up to 13.6 MPa", *Langmuir*, v. 19, n. 13, pp. 5323–5331.

TALU, O., ZWIEBEL, I., 1986, "Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures", *AIChE journal*, v. 32, n. 8, pp. 1263–1276.

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

THOMMES, M., FINDENEGG, G. H., 1994, "Pore condensation and critical-point shift of a fluid in controlled-pore glass", *Langmuir*, v. 10, n. 11, pp. 4270–4277.

TOPLISS, R. J., DIMITRELIS, D., PRAUSNITZ, J. M., 1986, "COMPUTATIONAL ASPECTS OF A NON-CUBIC EQUATION OF STATE FOR PHASE-EQUILIBRIUM CALCULATIONS. EFFECT OF DENSITY-DEPENDENT MIXING RULE", .

TRAVALLONI, L., 2012, *DESENVOLVIMENTO DE EQUAÇÃO DE ESTADO PARA FLUIDOS CONFINADOS*. Ph.D. Thesis.

TRAVALLONI, L., CASTIER, M., TAVARES, F. W., et al., 2010, "Thermodynamic modeling of confined fluids using an extension of the generalized van der Waals theory", *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 10, pp. 3088 – 3099. ISSN: 0009-2509.

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

TRUSKETT, T. M., DEBENEDETTI, P. G., TORQUATO, S., 2001, "Thermodynamic implications of confinement for a waterlike fluid", *The Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 5, pp. 2401–2418.

VANDERLICK, T., SCRIVEN, L., DAVIS, H., 1989, "Molecular theories of confined fluids", *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 4, pp. 2422–2436.

VIANNA, J. D. M., 2004, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulaçao computacional*. Livraria da Física.

WENIGER, P., KALKREUTH, W., BUSCH, A., et al., 2010, "High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from

the Paraná Basin, Brazil", *International Journal of Coal Geology*, v. 84, n. 3-4, pp. 190–205.

WONG, A., KIM, S., GOLDBURG, W., et al., 1993, "Phase separation, density fluctuation, and critical dynamics of N 2 in aerogel", *Physical review letters*, v. 70, n. 7, pp. 954.

WU, J., 2008, "Density functional theory for liquid structure and thermodynamics", .

YANG, X., LIRA, C. T., 2012, "Modeling of adsorption on porous activated carbons using SLD-ESD model with a pore size distribution", *Chemical engineering journal*, v. 195, pp. 314–322.

ZARRAGOICOECHEA, G. J., KUZ, V. A., 2002, "van der Waals equation of state for a fluid in a nanopore", *Physical Review E*, v. 65, n. 2, pp. 021110.

ZARRAGOICOECHEA, G. J., KUZ, V. A., 2004, "Critical shift of a confined fluid in a nanopore", *Fluid phase equilibria*, v. 220, n. 1, pp. 7–9.

ZHANG, H., WANG, Y., BAI, P., et al., 2016, "Adsorption of acetic acid from dilute solution on zeolite 13X: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies". In: *Application of Materials Science and Environmental Materials (AMSEM2015) Proceedings of The 3rd International Conference*, pp. 40–47. World Scientific.

ZHU, H., NI, L., LU, G., 1999, "A pore-size-dependent equation of state for multilayer adsorption in cylindrical mesopores", *Langmuir*, v. 15, n. 10, pp. 3632–3641.

Apêndice A

Rotinas de cálculo de potenciais químicos

A.1 Modelos PR-C_T e PR-E_T

```
C
C       Main program
C
        program PR_mu
        implicit none
        logical :: geometry
        integer :: i, nc
        real(8) :: r, rnav, rp, t, v
        real(8), allocatable, dimension(:) :: a, alpha, bp, deltap,
   &epsilonp, mu, sigma, x
C
C       Constants:
        r = 8.314d0                     ! Ideal gas constant (J/(mol*K))
        rnav = 6.022d23                 ! Avogadro number (mol^(-1))
C
C       Example of specifications:
C
        geometry = .true.               ! .true. for model PR-C or
C                                               .false. for model PR-S
        t = 303.15d0                    ! Temperature (K)
        v  =  2.80d-4                   ! Molar volume (mol/m^3)
        rp = 1.72d-9                    ! Pore radius (m)
        nc = 2                          ! Number of fluid components
        allocate(a(nc), alpha(nc), bp(nc), deltap(nc), epsilonp(nc),
   &mu(nc), sigma(nc), x(nc))
C
C       Properties of component 1:
        a(1) =  0.25d0                  ! Function of critical properties in the energy
C                                               parameter of the equation of state for bulk
fluids (J*m^3/mol^2)
        alpha(1) =      0.80d0          ! Function of temperature in the energy parameter
C                                               of the equation of state for bulk fluids
        sigma(1) =      3.72d-10        ! Molecular diameter (m)
        bp(1) =         2.77d-5                 ! Volume parameter modified by confinement
C                                               (m^3/mol)
        epsilonp(1) = 2.13d-20          ! Molecule-wall interaction energy (J)
        deltap(1) = 2.94d-10  ! Molecule-wall interaction range (m)
        x(1) = 0.60d0                   ! Mole fraction
C
C       Properties of component 2:
        a(2) =  0.60d0                  ! Function of critical properties in the energy
C                                               parameter of the equation of state for bulk
fluids (J*m^3/mol^2)
        alpha(2) =      1.00d0          ! Function of temperature in the energy parameter
C                                               of the equation of state for bulk fluids
        sigma(2) =      4.27d-10        ! Molecular diameter (m)
        bp(2) = 4.25d-5                 ! Volume parameter modified by confinement
C                                               (m^3/mol)
        epsilonp(2) = 4.28d-20          ! Molecule-wall interaction energy (J)
        deltap(2) = 2.46d-10  ! Molecule-wall interaction range (m)
        x(2) = 0.40d0                   ! Mole fraction
C
```

```
C
C       Note: in this example, the same values of sigma, bp, epsilonp, and deltap were used in both
models PR-C and PR-S, but
C       sigma and bp are functions of the pore geometry, and epsilonp and deltap are fitting
parameters specific to each model.
C
C       Chemical potential calculation:
C
        if (geometry) then

                call mu_cylin(1, nc, 1, nc, 1, nc, 1, nc, a, alpha, bp, deltap,
    &             epsilonp, nc, r, rnav, rp, sigma, t, v, x, mu)
        write(*,*) 'Chemical potentials in cylindrical pores (J/mol):'
        else
                call mu_slit(1, nc, 1, nc, 1, nc, 1, nc, a, alpha, bp, deltap,
    &           epsilonp, nc, r, rnav, rp, sigma, t, v, x, mu)
        write(*,*) 'Chemical potentials in slit pores (J/mol):'
        endif
C
C       mu is the dimensionless chemical potential (reduced by r*t).
C       Restoration of the chemical potential unit and report of the results:
        do i = 1, nc
        write(*,*) mu(i)*r*t
        enddo

        Write(*,*)
        Write(*,*)
c
C       Results of this example:
C       Model PR-C (geometry = .true.)  :  mu(1) = 146986.10439642225 ,  mu(2) =
144386.56455873983
C       Model PR-S (geometry = .false.) :  mu(1) = 146586.18735684204 ,  mu(2) =
143965.50565794948
C




        end program


C
C    This subroutine (or set of subroutines)
C    was created using Thermath.
C
C    Version date: 26 February 2017
C
C    Thermath is a Mathematica package for the
C    automatic implementation of thermodynamic
C    models.
C
C    Thermath was written by:
```

```
C
C     Marcelo Castier
C     Escola de Quimica
C     Universidade Federal do Rio de Janeiro
C     Caixa Postal 68542
C     Rio de Janeiro - RJ - 21949-900 - Brazil
C
C     Current e-mail: marcelo.castier@qatar.tamu.edu
C
C     DISCLAIMER
C     ==========
C
C     Neither the author(s), nor the
C     Brazil government nor any agency
C     thereof, nor the Federal University
C     of Rio de Janeiro, including any of
C     their employees or officers, makes any
C     warranty, express or implied, or
C     assumes any legal liability or
C     responsibility for the accuracy,
C     completeness or usefulness of any
C     information, software or process
C     disclosed, or represents that its use
C     will not infringe privately owned
C     rights.
C
C
C     Important warning only if you used
C     indirectly indexed variables: you should
C     edit the subroutine manually to include
C     these variables in the list of arguments.
C     It should also include their dimension
C     statements.
C
C
C     subroutine chempotrt
C
      subroutine mu_cylin(
     &                ib, ie, jb,
     &                je, k0b, k0e,
     &                lllb, llle, a,
     &                alfa, bp, deltap,
     &                epsilonp, nc, r,
     &                rnav, rp, sigma,
     &                t, v, x,
     &                o163
     &            )
C
C     Type declarations and dimension statements
C
      implicit Double precision (a-h,o-z)
C
```

```
      DOUBLE PRECISION GIN,GIM,GIP
      dimension  x(lllb:llle)
      dimension  sigma(lllb:llle)
      dimension  epsilonp(lllb:llle)
      dimension  deltap(lllb:llle)
      dimension  bp(lllb:llle)
      dimension  alfa(jb:je)
      dimension  a(jb:je)
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w12
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w26
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w50
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w51
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w53
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w57
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w82
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w135
      dimension  o163(k0b:k0e)
C
C     Internal function definition
C
      Poneg(adummy,bdummy)=adummy**bdummy
C
C     Allocate memory dynamically for non saved arrays
C
      allocate(w12(ib:ie))
      allocate(w26(jb:je))
      allocate(w50(k0b:k0e))
      allocate(w51(k0b:k0e))
      allocate(w53(k0b:k0e))
      allocate(w57(k0b:k0e))
      allocate(w82(k0b:k0e))
      allocate(w135(k0b:k0e))
C
C     Start executable commands
C
      w1=1/rnav
      w3=1/rp
      w6=dble(1.4142135623730951)
      do 10168 i=ib,ie
      w12(i)=bp(i)*x(i)
10168 continue
      w17=1 + w6
      w18=-1 + w6
      w19=1/(r*t)
      s173=dble(0.)
      do 10173 lll=1,nc
      s173=s173 + deltap(lll)*x(lll)
10173 continue
      w21=s173
      s175=dble(0.)
      do 10175 lll=1,nc
      s175=s175 + sigma(lll)*x(lll)
```

```
10175 continue
      w22=s175
      s177=dble(0.)
      do 10177 lll=1,nc
      s177=s177 + epsilonp(lll)*x(lll)
10177 continue
      w23=s177
      s179=dble(0.)
      do 10179 lll=1,nc
      s179=s179 + w1*w12(lll)
10179 continue
      w24=s179
      s181=dble(0.)
      do 10181 i=1,nc
      s181=s181 + w12(i)
10181 continue
      w25=s181
      do 10183 j=jb,je
      w26(j)=a(j)**dble(0.5)*alfa(j)**dble(0.5)
10183 continue
      w38=1/w24
      w39=w17*w25
      w41=1/w25
      s188=dble(0.)
      do 10188 j=1,nc
      s188=s188 + w26(j)*x(j)
10188 continue
      w42=s188
      w44=w3*dble(-2.22977894)
      w49=rp + w22*dble(-0.5)
      do 10192 k0=k0b,k0e
      w50(k0)=-w22 + sigma(k0)
10192 continue
      do 10194 k0=k0b,k0e
      w51(k0)=-w23 + epsilonp(k0)
10194 continue
      w52=rp/w21
      do 10197 k0=k0b,k0e
      w53(k0)=-w21 + deltap(k0)
10197 continue
      w55=v + w39
      do 10200 k0=k0b,k0e
      w57(k0)=-w25 + bp(k0)
10200 continue
      w58=w42**2
      w59=v - w25
      w60=Exp(w21*w44)
      w61=w41*dble(-0.5)
      w62=-w21 + w49
      w63=r*w1
      w64=w63/w23
      w65=t*w64
```

```
      w66=2*w62
      w70=w49**(-2)
      w71=rp/w22 + dble(-0.5)
      w72=w65**dble(7.7059534165)
      w73=w64**dble(7.7059534165)
      w77=-rnav + v*w38
      w78=1/(v - w18*w25)
      w79=1/w59
      w81=-2*w62
      do 10219 k0=k0b,k0e
      w82(k0)=w21 - deltap(k0) + dble(0.5)*(
     &     w22 - sigma(k0))
10219 continue
      w83=w19*dble(0.7071067811865476)
      w84=w41*w83
      w85=w59*w84
      w86=w42*w85
      w91=1/w77
      w92=w55*w78
      w93=1 - w60
      w96=Log(w92)
      w98=w49**2 - w62**2
      w99=1 + dble(2418.667627050731)*Poneg(w
     &     52,dble(-2.3363638088))
      w100=1 + dble(5781.024472879096)*Poneg(w
     &     52,dble(-2.3797193285))
      w101=rnav*w91
      w102=w70*w93
      w104=(v*w91*dble(1.9864090222))/w24**2
      w105=w70*w98
      w106=1/w99
      w109=w101**dble(1.9864090222)
      w110=Exp(w71**dble(0.988)*dble(-0.788285
     &     ))
      w111=w98/w49
      w114=1 - w105
      w118=-w111 + w49
      w119=-rp + w111 + w22*dble(0.5)
      w120=rp/w21**2
      w121=(w120*dble(-1.0135142294552013e6)*P
     &     oneg(w52,dble(-3.3797193285)))/w100
     &     **2
      w122=(rp*w110*w42*dble(-0.3337823914285
     &     714)*Poneg(w71,dble(-0.0120000000000
     &     0001)))/w22**2
      w123=(w120*dble(-6.491074559868311e7)*Po
     &     neg(w52,dble(-3.3363638088)))/w99**
     &     2
      w124=w123*w72
      w125=w123*w73
      w127=dble(5899.8949575293) + w106*dble(1
     &     1486.8231744474)
```

```
      w128=dble(0.) + dble(73.6714647264)/w100
      w129=1 + w110*dble(-0.8571428571428571)
      w132=w114*w60
      w133=w132*w3*dble(2.22977894)
      w134=w132*w44
      do 10255 k0=k0b,k0e
      w135(k0)=w118*w50(k0) + w66*w82(k0
     &     )
10255 continue
      w136=w127*w72
      w137=w127*w73
      w139=-1 + w105 + w114*w93*dble(0.87284
     &     377)
      w140=w129*dble(0.5)
      w141=(w140*w42*(w17 + w18*w92))/w55
      w142=(w127*w63*dble(-7.7059534165))/w2
     &     3**2
      w143=w142*w64**dble(6.7059534165)
      w144=w140*w58
      w145=w144*w84
      w147=t*w142*w65**dble(6.7059534165)
      w148=w137**dble(0.12976979563084282)
      w149=1 + w109*w128
      w150=w92**(w129*w58*w61*w83)
      call INCOG(dble(-0.12976979563084282),w136,GIN,GIM,GIP)
      w151=GIM
      w152=1/w149
      w153=w148*w151
      w154=dble(0.12976979563084282)*Poneg(w1
     &     37,dble(-0.8702302043691572))
      w155=rnav*w150*w79
      w157=-(w148*Exp(w72*(w106*dble(-11486.
     &     8231744474) + dble(-5899.8949575293)))
     &     *Poneg(w136,dble(-1.1297697956308428
     &     )))
      w158=t*w152*dble(0.12976979563084282)
      w159=-(w109*w148*w152)
      w160=w139*w153
      w161=-w105 + w158*w160 + w114*w93*db
     &     le(-0.87284377)
      w162=-(v*(-(r*w150*w79*(w144*w78*(1 +
     &      (-v - w39)*w78)*w85*w92**(-1 + w
     &     145) + w92**w145)) + (rnav**2*w101*
     &     *dble(0.9864090221999999)*w128*w160*
     &     w23*w38*dble(0.2577758928501563))/(w
     &     149**2*w77**2)))
      do 10281 k0=k0b,k0e
      o163(k0)=w19*(t*(w162 + r*(-1 + Log(w
     &     155*x(k0)) - w79*(w25 - bp(k0) + w
     &     86*(w141*w57(k0) + w96*(w122*w5
     &     0(k0) + w129*(w26(k0) + w42*(-1 +
     &      w61*w57(k0))))))) + rnav*(w161*e
```

```
     &      psilonp(k0) + w23*(w70*w135(k0) +
     &       dble(0.87284377)*(-(w102*w135(k0))
     &       + w134*w53(k0)) + w158*(w139*(w
     &      157*(w147*w51(k0) + w124*w53(k0)
     &      ) + w151*(w159*(w128*(w104*(-w24
     &      + w1*bp(k0)) + dble(0.)) + w121*w5
     &      3(k0)) + w154*(w143*w51(k0) + w1
     &      25*w53(k0)))) + w153*(dble(0.872843
     &      77)*(w102*w135(k0) + w133*w53(k0
     &      )) + w70*(w119*w50(k0) + w81*w82
     &      (k0)))))))
10281 continue
C
      return
      end
C
C
C
      subroutine mu_slit(
     &                ib, ie, jb,
     &                je, k0b, k0e,
     &                lllb, llle, a,
     &                alfa, bp, deltap,
     &                epsilonp, nc, r,
     &                rnav, rp, sigma,
     &                t, v, x,
     &                o156
     &            )
C
C     Type declarations and dimension statements
C
      implicit Double precision (a-h,o-z)
C
      DOUBLE PRECISION GIN,GIM,GIP
      dimension  x(lllb:llle)
      dimension  sigma(lllb:llle)
      dimension  epsilonp(lllb:llle)
      dimension  deltap(lllb:llle)
      dimension  bp(lllb:llle)
      dimension  alfa(jb:je)
      dimension  a(jb:je)
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w12
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w24
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w43
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w45
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w47
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w51
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w94
      dimension  o156(k0b:k0e)
C
C     Internal function definition
C
```

```
      Poneg(adummy,bdummy)=adummy**bdummy
C
C     Allocate memory dynamically for non saved arrays
C
      allocate(w12(ib:ie))
      allocate(w24(jb:je))
      allocate(w43(k0b:k0e))
      allocate(w45(k0b:k0e))
      allocate(w47(k0b:k0e))
      allocate(w51(k0b:k0e))
      allocate(w94(k0b:k0e))
C
C     Start executable commands
C
      w1=1/rnav
      w3=1/rp
      w6=dble(1.4142135623730951)
      do 10161 i=ib,ie
      w12(i)=bp(i)*x(i)
10161 continue
      w15=1 + w6
      w16=-1 + w6
      w17=1/(r*t)
      s166=dble(0.)
      do 10166 lll=1,nc
      s166=s166 + sigma(lll)*x(lll)
10166 continue
      w19=s166
      s168=dble(0.)
      do 10168 lll=1,nc
      s168=s168 + epsilonp(lll)*x(lll)
10168 continue
      w20=s168
      s170=dble(0.)
      do 10170 lll=1,nc
      s170=s170 + deltap(lll)*x(lll)
10170 continue
      w21=s170
      s172=dble(0.)
      do 10172 lll=1,nc
      s172=s172 + w1*w12(lll)
10172 continue
      w22=s172
      s174=dble(0.)
      do 10174 i=1,nc
      s174=s174 + w12(i)
10174 continue
      w23=s174
      do 10176 j=jb,je
      w24(j)=a(j)**dble(0.5)*alfa(j)**dble(0.5)
10176 continue
      w34=1/w22
```

```
      w35=w15*w23
      w37=1/w23
      s181=dble(0.)
      do 10181 j=1,nc
      s181=s181 + w24(j)*x(j)
10181 continue
      w38=s181
      w40=w3*dble(-0.397116202313522)
      do 10184 k0=k0b,k0e
      w43(k0)=-w19 + sigma(k0)
10184 continue
      w44=rp - w19
      do 10187 k0=k0b,k0e
      w45(k0)=-w20 + epsilonp(k0)
10187 continue
      w46=rp/w21
      do 10190 k0=k0b,k0e
      w47(k0)=-w21 + deltap(k0)
10190 continue
      w49=v + w35
      do 10193 k0=k0b,k0e
      w51(k0)=-w23 + bp(k0)
10193 continue
      w52=w38**2
      w53=v - w23
      w54=Exp(w21*w40)
      w55=w37*dble(-0.5)
      w57=r*w1
      w58=w57/w20
      w59=t*w58
      w60=1/w44
      w62=dble(-0.5) + (rp*dble(0.5))/w19
      w63=w59**dble(10.8605508811)
      w64=w58**dble(10.8605508811)
      w69=-rnav + v*w34
      w70=1/(v - w16*w23)
      w71=1/w53
      w73=w17*dble(0.7071067811865476)
      w74=w37*w73
      w75=w53*w74
      w76=w38*w75
      w77=w60*dble(1.)
      w82=1/w69
      w83=w49*w70
      w84=1 - w54
      w86=(w21*dble(1.))/w44**2
      w87=w21*w60
      w89=w87*dble(-2.)
      w92=Log(w83)
      do 10221 k0=k0b,k0e
      w94(k0)=w86*w43(k0) + w77*w47(k0)
10221 continue
```

```
 w95=1 + w89
 w96=1 + w46**dble(0.30095049728926)*dble
&      (311.0822591123989)
 w97=1 + dble(77.15424650796612)*Poneg(w
&      46,dble(-1.11597961282263))
 w98=1 + dble(4906.743477031654)*Poneg(w
&      46,dble(-2.11051127465287))
 w99=rnav*w82
 w100=w84*dble(2.)
 w101=w84*dble(-2.)
 w103=1/w97
 w106=Exp(w62**dble(0.2571214731837109)*d
&      ble(-2.3423225438269695))
 w107=w84*w95
 w109=w54*w95
 w110=w109*w3*dble(0.397116202313522)
 w111=w109*w40
 w112=dble(717.829843202933)/w96
 w116=-1 + w87*dble(2.) + w107*dble(5.)
 w117=rp/w21**2
 w118=(w117*dble(-1.0285111848460386e6)*P
&      oneg(w46,dble(-3.11051127465287)))/w
&      98**2
 w119=(rp*w106*w38*dble(-0.1075466827036
&      0852)*Poneg(w62,dble(-0.742878526816
&      2891)))/w19**2
 w120=(w117*dble(-1.3172370528975397e8)*P
&      oneg(w46,dble(-2.1159796128226303)))
&      /w97**2
 w121=w120*w63
 w122=w120*w64
 w123=(w117*dble(67203.48875412323)*Log(w
&      99)*Poneg(w46,dble(-0.6990495027107
&      4)))/w96**2
 w124=w112 + dble(1.05529313749775)
 w125=dble(191508.240386921) + w103*dble(
&      1.52984645158004e6)
 w126=dble(0.0000541607647883071) + dble(9
&      9.3180052881697)/w98
 w127=1 + w106*dble(-0.7142857142857143)
 w128=w125*w63
 w129=w125*w64
 w130=w99**w124
 w131=(v*w124*w82)/w22**2
 w132=w127*dble(0.5)
 w133=(w132*w38*(w15 + w16*w83))/w49
 w134=(w125*w57*dble(-10.8605508811))/w
&      20**2
 w135=w134*w58**dble(9.8605508811)
 w136=w132*w52
 w137=w136*w74
 w139=t*w134*w59**dble(9.8605508811)
```

```
      w140=w129**dble(0.09207636066971918)
      w142=w83**(w127*w52*w55*w73)
      call INCOG(dble(-0.09207636066971918),w128,GIN,GIM,GIP)
      w143=GIM
      w144=1 + w126*w130
      w145=w140*w143
      w146=dble(0.09207636066971918)*Poneg(w1
     &      29,dble(-0.9079236393302809))
      w147=rnav*w142*w71
      w149=-(w140*Exp(w63*(w103*dble(-1.5298
     &      4645158004e6) + dble(-191508.240386921
     &      )))*Poneg(w128,dble(-1.0920763606697
     &      192)))
      w150=1/w144
      w151=t*w150*dble(0.09207636066971918)
      w152=-(w130*w140*w150)
      w153=w116*w145
      w154=w151*w153 + w89 + w107*dble(-5.)
      w155=-(v*(-(r*w142*w71*(w136*w70*(1 +
     &       (-v - w35)*w70)*w75*w83**(-1 + w
     &      137) + w83**w137)) + (rnav**2*w124*
     &      w126*w153*w20*w34*w99**(w112 + d
     &      ble(0.05529313749774989))*dble(0.09207
     &      636066971918))/(w144**2*w69**2)))
      do 10274 k0=k0b,k0e
      o156(k0)=w17*(t*(w155 + r*(-1 + Log(w
     &      147*x(k0)) - w71*(w23 - bp(k0) + w
     &      76*(w133*w51(k0) + w92*(w119*w4
     &      3(k0) + w127*(w24(k0) + w38*(-1 +
     &       w55*w51(k0))))))) + rnav*(w154*e
     &      psilonp(k0) + w20*(dble(-2.)*w94(k
     &      0) + dble(5.)*(w111*w47(k0) + w100
     &      *w94(k0)) + w151*(w116*(w149*(w1
     &      39*w45(k0) + w121*w47(k0)) + w14
     &      3*(w146*(w135*w45(k0) + w122*w47
     &      (k0)) + w152*(w118*w47(k0) + w12
     &      6*(w131*(-w22 + w1*bp(k0)) + w123
     &      *w47(k0))))) + w145*(dble(2.)*w94(
     &      k0) + dble(5.)*(w110*w47(k0) + w1
     &      01*w94(k0)))))))
10274 continue
C
      end
C
C     The subroutine was successfully created
C
C
       SUBROUTINE INCOG(A,X,GIN,GIM,GIP)
C
C       ==================================================
C       Purpose: Compute the incomplete gamma function
C                r(a,x), â(a,x) and P(a,x)
```

```
C      Input :  a   --- Parameter ( a ó 170 )
C               x   --- Argument
C      Output:  GIN --- r(a,x)
C               GIM --- â(a,x)
C               GIP --- P(a,x)
C      Routine called: GAMMA for computing â(x)
C      ==================================================
C
       IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
       XAM=-X+A*DLOG(X)
       IF (XAM.GT.700.0.OR.A.GT.170.0) THEN
         WRITE(*,*)'a and/or x too large'
         STOP
       ENDIF
       IF (X.EQ.0.0) THEN
         GIN=0.0
         CALL GAMMA(A,GA)
         GIM=GA
         GIP=0.0
       ELSE IF (X.LE.1.0+A) THEN
         S=1.0D0/A
         R=S
         DO 10 K=1,60
           R=R*X/(A+K)
           S=S+R
           IF (DABS(R/S).LT.1.0D-15) GO TO 15
10        CONTINUE
15        GIN=DEXP(XAM)*S
         CALL GAMMA(A,GA)
         GIP=GIN/GA
         GIM=GA-GIN
       ELSE IF (X.GT.1.0+A) THEN
         T0=0.0D0
         DO 20 K=60,1,-1
           T0=(K-A)/(1.0D0+K/(X+T0))
20        CONTINUE
         GIM=DEXP(XAM)/(X+T0)
         CALL GAMMA(A,GA)
         GIN=GA-GIM
         GIP=1.0D0-GIM/GA
       ENDIF
       END SUBROUTINE INCOG


       SUBROUTINE GAMMA(X,GA)
C
C      ==================================================
C      Purpose: Compute gamma function â(x)
C      Input :  x  --- Argument of â(x)
C                      ( x is not equal to 0,-1,-2,úúú)
C      Output:  GA --- â(x)
C      ==================================================
```

```
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DIMENSION G(26)
      PI=3.141592653589793D0
      IF (X.EQ.INT(X)) THEN
        IF (X.GT.0.0D0) THEN
          GA=1.0D0
          M1=X-1
          DO 10 K=2,M1
10            GA=GA*K
        ELSE
          GA=1.0D+300
        ENDIF
      ELSE
        IF (DABS(X).GT.1.0D0) THEN
          Z=DABS(X)
          M=INT(Z)
          R=1.0D0
          DO 15 K=1,M
15            R=R*(Z-K)
          Z=Z-M
        ELSE
          Z=X
        ENDIF
        DATA G/1.0D0,0.5772156649015329D0,
     &        -0.6558780715202538D0, -0.420026350340952D-1,
     &        0.1665386113822915D0,-.421977345555443D-1,
     &        -.96219715278770D-2, .72189432466630D-2,
     &        -.11651675918591D-2, -.2152416741149D-3,
     &        .1280502823882D-3, -.201348547807D-4,
     &        -.12504934821D-5, .11330272320D-5,
     &        -.2056338417D-6, .61160950D-8,
     &        .50020075D-8, -.11812746D-8,
     &        .1043427D-9, .77823D-11,
     &        -.36968D-11, .51D-12,
     &        -.206D-13, -.54D-14, .14D-14, .1D-15/
        GR=G(26)
        DO 20 K=25,1,-1
20         GR=GR*Z+G(K)
        GA=1.0D0/(GR*Z)
        IF (DABS(X).GT.1.0D0) THEN
          GA=GA*R
          IF (X.LT.0.0D0) GA=-PI/(X*GA*DSIN(PI*X))
        ENDIF
      ENDIF
      RETURN
      END
```

A.2 Modelos PR-C_S e PR-F_S

```
C
C       Main program
C
        program PR_mu
        implicit none
        logical :: geometry
        integer :: i, nc
        real(8) :: r, rnav, rp, t, v
        real(8), allocatable, dimension(:) :: a, alpha, bp, deltap,
   &epsilonp, mu, sigma, x

C
C       Constants:
        r = 8.314d0                     ! Ideal gas constant (J/(mol*K))
        rnav = 6.022d23                 ! Avogadro number (mol^(-1))
C
C       Example of specifications:
C
        geometry = .true.               ! .true. for model PR cylindrical pore or
C                                               .false. for model PR slit pore
        t = 298.0d0                     ! Temperature (K)
        v  =  3.060374635d-4            ! Molar volume (mol/m^3)
        rp = 1.72d-9                    ! Pore radius (m)
        nc = 2                          ! Number of fluid components
        allocate(a(nc), alpha(nc), bp(nc), deltap(nc), epsilonp(nc),
   &mu(nc), sigma(nc), x(nc))
C
C       Properties of component 1:
        a(1)     = 0.249554d0           ! Function of critical properties in the energy
C                                               parameter of the equation of state for bulk
fluids (J*m^3/mol^2)
        alpha(1) = 0.813426d0           ! Function of temperature in the energy parameter
C                                               of the equation of state for bulk fluids
        sigma(1) =      3.7214d-10      ! Molecular diameter (m)
        bp(1) =         2.67766d-5              ! Volume parameter modified by confinement
C                                               (m^3/mol)
        epsilonp(1) = 2.17434d-20       ! Molecule-wall interaction energy (J)
        deltap(1) = 1.397287669380482d-10! Molecule-wall interaction range (m)
        x(1) = 0.60d0                   ! Mole fraction
C
C       Properties of component 2:
        a(2) =  0.396416d0              ! Function of critical properties in the energy
C                                               parameter of the equation of state for bulk
fluids (J*m^3/mol^2)
        alpha(2) =      1.01437d0       ! Function of temperature in the energy parameter
C                                               of the equation of state for bulk fluids
        sigma(2) =      3.71561d-10     ! Molecular diameter (m)
        bp(2) = 2.66466d-5              ! Volume parameter modified by confinement
C                                               (m^3/mol)
        epsilonp(2) = 2.34026d-20       ! Molecule-wall interaction energy (J)
        deltap(2) = 1.4335707327454770d-10      ! Molecule-wall interaction range (m)
        x(2) = 1.0d0-x(1)               ! Mole fraction
```

```
C
C       Note: in this example, the same values of sigma, bp, epsilonp, and deltap were used in both
models PR-C and PR-S, but
C       sigma and bp are functions of the pore geometry, and epsilonp and deltap are fitting
parameters specific to each model.
C
C       Chemical potential calculation:
C
        if (geometry) then

                call mu_cylin(1, nc, 1, nc, 1, nc, 1, nc, a, alpha, bp, deltap,
    &             epsilonp, nc, r, rnav, rp, sigma, t, v, x, mu)
        write(*,*) 'Chemical potentials in cylindrical pores (J/mol):'
        else
                call mu_slit(1, nc, 1, nc, 1, nc, 1, nc, a, alpha, bp, deltap,
    &           epsilonp, nc, r, rnav, rp, sigma, t, v, x, mu)
        write(*,*) 'Chemical potentials in slit pores (J/mol):'
        endif
C
C       mu is the dimensionless chemical potential (reduced by r*t).
C       Restoration of the chemical potential unit and report of the results:
        do i = 1, nc
        write(*,*) mu(i)*r*t
        enddo

        Write(*,*)
        Write(*,*)
c
C       Results of this example:
C       Model PR-C (geometry = .true.)  :  mu(1) = 146986.10439642225 ,  mu(2) =
144386.56455873983
C       Model PR-S (geometry = .false.) :  mu(1) = 146586.18735684204 ,  mu(2) =
143965.50565794948
C




        end program


C
C    This subroutine (or set of subroutines)
C    was created using Thermath.
C
C    Version date: 26 February 2017
C
C    Thermath is a Mathematica package for the
C    automatic implementation of thermodynamic
C    models.
C
C    Thermath was written by:
```

```
C
C     Marcelo Castier
C     Escola de Quimica
C     Universidade Federal do Rio de Janeiro
C     Caixa Postal 68542
C     Rio de Janeiro - RJ - 21949-900 - Brazil
C
C     Current e-mail: marcelo.castier@qatar.tamu.edu
C
C     DISCLAIMER
C     ==========
C
C     Neither the author(s), nor the
C     Brazil government nor any agency
C     thereof, nor the Federal University
C     of Rio de Janeiro, including any of
C     their employees or officers, makes any
C     warranty, express or implied, or
C     assumes any legal liability or
C     responsibility for the accuracy,
C     completeness or usefulness of any
C     information, software or process
C     disclosed, or represents that its use
C     will not infringe privately owned
C     rights.
C
C
C     Important warning only if you used
C     indirectly indexed variables: you should
C     edit the subroutine manually to include
C     these variables in the list of arguments.
C     It should also include their dimension
C     statements.
C
C
C     subroutine chempotrt
C
      subroutine mu_cylin(
     &                ib, ie, jb,
     &                je, k0b, k0e,
     &                lllb, llle, a,
     &                alfa, bp, deltap,
     &                epsilonp, nc, r,
     &                rnav, rp, sigma,
     &                t, v, x,
     &                o163
     &            )
C
C     Type declarations and dimension statements
C
      implicit Double precision (a-h,o-z)
C
```

```
      DOUBLE PRECISION GIN,GIM,GIP
      dimension  x(lllb:llle)
      dimension  sigma(lllb:llle)
      dimension  epsilonp(lllb:llle)
      dimension  deltap(lllb:llle)
      dimension  bp(lllb:llle)
      dimension  alfa(jb:je)
      dimension  a(jb:je)
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w12
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w26
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w50
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w51
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w53
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w57
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w82
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w135
      dimension  o163(k0b:k0e)
C
C     Internal function definition
C
      Poneg(adummy,bdummy)=adummy**bdummy
C
C     Allocate memory dynamically for non saved arrays
C
      allocate(w12(ib:ie))
      allocate(w26(jb:je))
      allocate(w50(k0b:k0e))
      allocate(w51(k0b:k0e))
      allocate(w53(k0b:k0e))
      allocate(w57(k0b:k0e))
      allocate(w82(k0b:k0e))
      allocate(w135(k0b:k0e))
C
C     Start executable commands
C
      w1=1/rnav
      w3=1/rp
      w6=dble(1.4142135623730951)
      do 10168 i=ib,ie
      w12(i)=bp(i)*x(i)
10168 continue
      w17=1 + w6
      w18=-1 + w6
      w19=1/(r*t)
      s173=dble(0.)
      do 10173 lll=1,nc
      s173=s173 + deltap(lll)*x(lll)
10173 continue
      w21=s173
      s175=dble(0.)
      do 10175 lll=1,nc
      s175=s175 + sigma(lll)*x(lll)
```

```
10175 continue
      w22=s175
      s177=dble(0.)
      do 10177 lll=1,nc
      s177=s177 + epsilonp(lll)*x(lll)
10177 continue
      w23=s177
      s179=dble(0.)
      do 10179 lll=1,nc
      s179=s179 + w1*w12(lll)
10179 continue
      w24=s179
      s181=dble(0.)
      do 10181 i=1,nc
      s181=s181 + w12(i)
10181 continue
      w25=s181
      do 10183 j=jb,je
      w26(j)=a(j)**dble(0.5)*alfa(j)**dble(0.5)
10183 continue
      w38=1/w24
      w39=w17*w25
      w41=1/w25
      s188=dble(0.)
      do 10188 j=1,nc
      s188=s188 + w26(j)*x(j)
10188 continue
      w42=s188
      w44=w3*dble(-2.22977894)
      w49=rp + w22*dble(-0.5)
      do 10192 k0=k0b,k0e
      w50(k0)=-w22 + sigma(k0)
10192 continue
      do 10194 k0=k0b,k0e
      w51(k0)=-w23 + epsilonp(k0)
10194 continue
      w52=rp/w21
      do 10197 k0=k0b,k0e
      w53(k0)=-w21 + deltap(k0)
10197 continue
      w55=v + w39
      do 10200 k0=k0b,k0e
      w57(k0)=-w25 + bp(k0)
10200 continue
      w58=w42**2
      w59=v - w25
      w60=Exp(w21*w44)
      w61=w41*dble(-0.5)
      w62=-w21 + w49
      w63=r*w1
      w64=w63/w23
      w65=t*w64
```

```
      w66=2*w62
      w70=w49**(-2)
      w71=rp/w22 + dble(-0.5)
      w72=w65**dble(7.7059534165)
      w73=w64**dble(7.7059534165)
      w77=-rnav + v*w38
      w78=1/(v - w18*w25)
      w79=1/w59
      w81=-2*w62
      do 10219 k0=k0b,k0e
      w82(k0)=w21 - deltap(k0) + dble(0.5)*(
     &     w22 - sigma(k0))
10219 continue
      w83=w19*dble(0.7071067811865476)
      w84=w41*w83
      w85=w59*w84
      w86=w42*w85
      w91=1/w77
      w92=w55*w78
      w93=1 - w60
      w96=Log(w92)
      w98=w49**2 - w62**2
      w99=1 + dble(2418.667627050731)*Poneg(w
     &     52,dble(-2.3363638088))
      w100=1 + dble(5781.024472879096)*Poneg(w
     &     52,dble(-2.3797193285))
      w101=rnav*w91
      w102=w70*w93
      w104=(v*w91*dble(1.9864090222))/w24**2
      w105=w70*w98
      w106=1/w99
      w109=w101**dble(1.9864090222)
      w110=Exp(w71**dble(0.988)*dble(-0.788285
     &     ))
      w111=w98/w49
      w114=1 - w105
      w118=-w111 + w49
      w119=-rp + w111 + w22*dble(0.5)
      w120=rp/w21**2
      w121=(w120*dble(-1.0135142294552013e6)*P
     &     oneg(w52,dble(-3.3797193285)))/w100
     &     **2
      w122=(rp*w110*w42*dble(-0.3337823914285
     &     714)*Poneg(w71,dble(-0.0120000000000
     &     0001)))/w22**2
      w123=(w120*dble(-6.491074559868311e7)*Po
     &     neg(w52,dble(-3.3363638088)))/w99**
     &     2
      w124=w123*w72
      w125=w123*w73
      w127=dble(5899.8949575293) + w106*dble(1
     &     1486.8231744474)
```

```
      w128=dble(0.) + dble(73.6714647264)/w100
      w129=1 + w110*dble(-0.8571428571428571)
      w132=w114*w60
      w133=w132*w3*dble(2.22977894)
      w134=w132*w44
      do 10255 k0=k0b,k0e
      w135(k0)=w118*w50(k0) + w66*w82(k0
     &     )
10255 continue
      w136=w127*w72
      w137=w127*w73
      w139=-1 + w105 + w114*w93*dble(0.87284
     &     377)
      w140=w129*dble(0.5)
      w141=(w140*w42*(w17 + w18*w92))/w55
      w142=(w127*w63*dble(-7.7059534165))/w2
     &     3**2
      w143=w142*w64**dble(6.7059534165)
      w144=w140*w58
      w145=w144*w84
      w147=t*w142*w65**dble(6.7059534165)
      w148=w137**dble(0.12976979563084282)
      w149=1 + w109*w128
      w150=w92**(w129*w58*w61*w83)
      call INCOG(dble(-0.12976979563084282),w136,GIN,GIM,GIP)
      w151=GIM
      w152=1/w149
      w153=w148*w151
      w154=dble(0.12976979563084282)*Poneg(w1
     &     37,dble(-0.8702302043691572))
      w155=rnav*w150*w79
      w157=-(w148*Exp(w72*(w106*dble(-11486.
     &     8231744474) + dble(-5899.8949575293)))
     &     *Poneg(w136,dble(-1.1297697956308428
     &     )))
      w158=t*w152*dble(0.12976979563084282)
      w159=-(w109*w148*w152)
      w160=w139*w153
      w161=-w105 + w158*w160 + w114*w93*db
     &     le(-0.87284377)
      w162=-(v*(-(r*w150*w79*(w144*w78*(1 +
     &      (-v - w39)*w78)*w85*w92**(-1 + w
     &     145) + w92**w145)) + (rnav**2*w101*
     &     *dble(0.9864090221999999)*w128*w160*
     &     w23*w38*dble(0.2577758928501563))/(w
     &     149**2*w77**2)))
      do 10281 k0=k0b,k0e
      o163(k0)=w19*(t*(w162 + r*(-1 + Log(w
     &     155*x(k0)) - w79*(w25 - bp(k0) + w
     &     86*(w141*w57(k0) + w96*(w122*w5
     &     0(k0) + w129*(w26(k0) + w42*(-1 +
     &      w61*w57(k0))))))) + rnav*(w161*e
```

```
     &      psilonp(k0) + w23*(w70*w135(k0) +
     &       dble(0.87284377)*(-(w102*w135(k0))
     &       + w134*w53(k0)) + w158*(w139*(w
     &      157*(w147*w51(k0) + w124*w53(k0)
     &      ) + w151*(w159*(w128*(w104*(-w24
     &      + w1*bp(k0)) + dble(0.)) + w121*w5
     &      3(k0)) + w154*(w143*w51(k0) + w1
     &      25*w53(k0)))) + w153*(dble(0.872843
     &      77)*(w102*w135(k0) + w133*w53(k0
     &      )) + w70*(w119*w50(k0) + w81*w82
     &      (k0)))))))
10281 continue
C
      return
      end
C
C
C
      subroutine mu_slit(
     &                ib, ie, jb,
     &                je, k0b, k0e,
     &                lllb, llle, a,
     &                alfa, bp, deltap,
     &                epsilonp, nc, r,
     &                rnav, rp, sigma,
     &                t, v, x,
     &                o156
     &            )
C
C     Type declarations and dimension statements
C
      implicit Double precision (a-h,o-z)
C
      DOUBLE PRECISION GIN,GIM,GIP
      dimension  x(lllb:llle)
      dimension  sigma(lllb:llle)
      dimension  epsilonp(lllb:llle)
      dimension  deltap(lllb:llle)
      dimension  bp(lllb:llle)
      dimension  alfa(jb:je)
      dimension  a(jb:je)
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w12
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w24
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w43
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w45
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w47
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w51
      double precision,allocatable,dimension(:) :: w94
      dimension  o156(k0b:k0e)
C
C     Internal function definition
C
```

```
      Poneg(adummy,bdummy)=adummy**bdummy
C
C     Allocate memory dynamically for non saved arrays
C
      allocate(w12(ib:ie))
      allocate(w24(jb:je))
      allocate(w43(k0b:k0e))
      allocate(w45(k0b:k0e))
      allocate(w47(k0b:k0e))
      allocate(w51(k0b:k0e))
      allocate(w94(k0b:k0e))
C
C     Start executable commands
C
      w1=1/rnav
      w3=1/rp
      w6=dble(1.4142135623730951)
      do 10161 i=ib,ie
      w12(i)=bp(i)*x(i)
10161 continue
      w15=1 + w6
      w16=-1 + w6
      w17=1/(r*t)
      s166=dble(0.)
      do 10166 lll=1,nc
      s166=s166 + sigma(lll)*x(lll)
10166 continue
      w19=s166
      s168=dble(0.)
      do 10168 lll=1,nc
      s168=s168 + epsilonp(lll)*x(lll)
10168 continue
      w20=s168
      s170=dble(0.)
      do 10170 lll=1,nc
      s170=s170 + deltap(lll)*x(lll)
10170 continue
      w21=s170
      s172=dble(0.)
      do 10172 lll=1,nc
      s172=s172 + w1*w12(lll)
10172 continue
      w22=s172
      s174=dble(0.)
      do 10174 i=1,nc
      s174=s174 + w12(i)
10174 continue
      w23=s174
      do 10176 j=jb,je
      w24(j)=a(j)**dble(0.5)*alfa(j)**dble(0.5)
10176 continue
      w34=1/w22
```

```
      w35=w15*w23
      w37=1/w23
      s181=dble(0.)
      do 10181 j=1,nc
      s181=s181 + w24(j)*x(j)
10181 continue
      w38=s181
      w40=w3*dble(-0.397116202313522)
      do 10184 k0=k0b,k0e
      w43(k0)=-w19 + sigma(k0)
10184 continue
      w44=rp - w19
      do 10187 k0=k0b,k0e
      w45(k0)=-w20 + epsilonp(k0)
10187 continue
      w46=rp/w21
      do 10190 k0=k0b,k0e
      w47(k0)=-w21 + deltap(k0)
10190 continue
      w49=v + w35
      do 10193 k0=k0b,k0e
      w51(k0)=-w23 + bp(k0)
10193 continue
      w52=w38**2
      w53=v - w23
      w54=Exp(w21*w40)
      w55=w37*dble(-0.5)
      w57=r*w1
      w58=w57/w20
      w59=t*w58
      w60=1/w44
      w62=dble(-0.5) + (rp*dble(0.5))/w19
      w63=w59**dble(10.8605508811)
      w64=w58**dble(10.8605508811)
      w69=-rnav + v*w34
      w70=1/(v - w16*w23)
      w71=1/w53
      w73=w17*dble(0.7071067811865476)
      w74=w37*w73
      w75=w53*w74
      w76=w38*w75
      w77=w60*dble(1.)
      w82=1/w69
      w83=w49*w70
      w84=1 - w54
      w86=(w21*dble(1.))/w44**2
      w87=w21*w60
      w89=w87*dble(-2.)
      w92=Log(w83)
      do 10221 k0=k0b,k0e
      w94(k0)=w86*w43(k0) + w77*w47(k0)
10221 continue
```

```
 w95=1 + w89
 w96=1 + w46**dble(0.30095049728926)*dble
&      (311.0822591123989)
 w97=1 + dble(77.15424650796612)*Poneg(w
&      46,dble(-1.11597961282263))
 w98=1 + dble(4906.743477031654)*Poneg(w
&      46,dble(-2.11051127465287))
 w99=rnav*w82
 w100=w84*dble(2.)
 w101=w84*dble(-2.)
 w103=1/w97
 w106=Exp(w62**dble(0.2571214731837109)*d
&      ble(-2.3423225438269695))
 w107=w84*w95
 w109=w54*w95
 w110=w109*w3*dble(0.397116202313522)
 w111=w109*w40
 w112=dble(717.829843202933)/w96
 w116=-1 + w87*dble(2.) + w107*dble(5.)
 w117=rp/w21**2
 w118=(w117*dble(-1.0285111848460386e6)*P
&      oneg(w46,dble(-3.11051127465287)))/w
&      98**2
 w119=(rp*w106*w38*dble(-0.1075466827036
&      0852)*Poneg(w62,dble(-0.742878526816
&      2891)))/w19**2
 w120=(w117*dble(-1.3172370528975397e8)*P
&      oneg(w46,dble(-2.1159796128226303)))
&      /w97**2
 w121=w120*w63
 w122=w120*w64
 w123=(w117*dble(67203.48875412323)*Log(w
&      99)*Poneg(w46,dble(-0.6990495027107
&      4)))/w96**2
 w124=w112 + dble(1.05529313749775)
 w125=dble(191508.240386921) + w103*dble(
&      1.52984645158004e6)
 w126=dble(0.0000541607647883071) + dble(9
&      9.3180052881697)/w98
 w127=1 + w106*dble(-0.7142857142857143)
 w128=w125*w63
 w129=w125*w64
 w130=w99**w124
 w131=(v*w124*w82)/w22**2
 w132=w127*dble(0.5)
 w133=(w132*w38*(w15 + w16*w83))/w49
 w134=(w125*w57*dble(-10.8605508811))/w
&      20**2
 w135=w134*w58**dble(9.8605508811)
 w136=w132*w52
 w137=w136*w74
 w139=t*w134*w59**dble(9.8605508811)
```

```
      w140=w129**dble(0.09207636066971918)
      w142=w83**(w127*w52*w55*w73)
      call INCOG(dble(-0.09207636066971918),w128,GIN,GIM,GIP)
      w143=GIM
      w144=1 + w126*w130
      w145=w140*w143
      w146=dble(0.09207636066971918)*Poneg(w1
     &      29,dble(-0.9079236393302809))
      w147=rnav*w142*w71
      w149=-(w140*Exp(w63*(w103*dble(-1.5298
     &      4645158004e6) + dble(-191508.240386921
     &      )))*Poneg(w128,dble(-1.0920763606697
     &      192)))
      w150=1/w144
      w151=t*w150*dble(0.09207636066971918)
      w152=-(w130*w140*w150)
      w153=w116*w145
      w154=w151*w153 + w89 + w107*dble(-5.)
      w155=-(v*(-(r*w142*w71*(w136*w70*(1 +
     &       (-v - w35)*w70)*w75*w83**(-1 + w
     &      137) + w83**w137)) + (rnav**2*w124*
     &      w126*w153*w20*w34*w99**(w112 + d
     &      ble(0.05529313749774989))*dble(0.09207
     &      636066971918))/(w144**2*w69**2)))
      do 10274 k0=k0b,k0e
      o156(k0)=w17*(t*(w155 + r*(-1 + Log(w
     &      147*x(k0)) - w71*(w23 - bp(k0) + w
     &      76*(w133*w51(k0) + w92*(w119*w4
     &      3(k0) + w127*(w24(k0) + w38*(-1 +
     &       w55*w51(k0))))))) + rnav*(w154*e
     &      psilonp(k0) + w20*(dble(-2.)*w94(k
     &      0) + dble(5.)*(w111*w47(k0) + w100
     &      *w94(k0)) + w151*(w116*(w149*(w1
     &      39*w45(k0) + w121*w47(k0)) + w14
     &      3*(w146*(w135*w45(k0) + w122*w47
     &      (k0)) + w152*(w118*w47(k0) + w12
     &      6*(w131*(-w22 + w1*bp(k0)) + w123
     &      *w47(k0))))) + w145*(dble(2.)*w94(
     &      k0) + dble(5.)*(w110*w47(k0) + w1
     &      01*w94(k0)))))))
10274 continue
C
      end
C
C     The subroutine was successfully created
C
C
       SUBROUTINE INCOG(A,X,GIN,GIM,GIP)
C
C       ==================================================
C       Purpose: Compute the incomplete gamma function
C                r(a,x), â(a,x) and P(a,x)
```

```
C      Input :  a   --- Parameter ( a ó 170 )
C               x   --- Argument
C      Output:  GIN --- r(a,x)
C               GIM --- â(a,x)
C               GIP --- P(a,x)
C      Routine called: GAMMA for computing â(x)
C      ==================================================
C
       IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
       XAM=-X+A*DLOG(X)
       IF (XAM.GT.700.0.OR.A.GT.170.0) THEN
         WRITE(*,*)'a and/or x too large'
         STOP
       ENDIF
       IF (X.EQ.0.0) THEN
         GIN=0.0
         CALL GAMMA(A,GA)
         GIM=GA
         GIP=0.0
       ELSE IF (X.LE.1.0+A) THEN
         S=1.0D0/A
         R=S
         DO 10 K=1,60
           R=R*X/(A+K)
           S=S+R
           IF (DABS(R/S).LT.1.0D-15) GO TO 15
10        CONTINUE
15        GIN=DEXP(XAM)*S
         CALL GAMMA(A,GA)
         GIP=GIN/GA
         GIM=GA-GIN
       ELSE IF (X.GT.1.0+A) THEN
         T0=0.0D0
         DO 20 K=60,1,-1
           T0=(K-A)/(1.0D0+K/(X+T0))
20        CONTINUE
         GIM=DEXP(XAM)/(X+T0)
         CALL GAMMA(A,GA)
         GIN=GA-GIM
         GIP=1.0D0-GIM/GA
       ENDIF
       END SUBROUTINE INCOG


       SUBROUTINE GAMMA(X,GA)
C
C      ==================================================
C      Purpose: Compute gamma function â(x)
C      Input :  x  --- Argument of â(x)
C                      ( x is not equal to 0,-1,-2,úúú)
C      Output:  GA --- â(x)
C      ==================================================
```

```
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DIMENSION G(26)
      PI=3.141592653589793D0
      IF (X.EQ.INT(X)) THEN
        IF (X.GT.0.0D0) THEN
          GA=1.0D0
          M1=X-1
          DO 10 K=2,M1
10            GA=GA*K
        ELSE
          GA=1.0D+300
        ENDIF
      ELSE
        IF (DABS(X).GT.1.0D0) THEN
          Z=DABS(X)
          M=INT(Z)
          R=1.0D0
          DO 15 K=1,M
15            R=R*(Z-K)
          Z=Z-M
        ELSE
          Z=X
        ENDIF
        DATA G/1.0D0,0.5772156649015329D0,
     &        -0.6558780715202538D0, -0.420026350340952D-1,
     &        0.1665386113822915D0,-.421977345555443D-1,
     &        -.96219715278770D-2, .72189432466630D-2,
     &        -.11651675918591D-2, -.2152416741149D-3,
     &        .1280502823882D-3, -.201348547807D-4,
     &        -.12504934821D-5, .11330272320D-5,
     &        -.2056338417D-6, .61160950D-8,
     &        .50020075D-8, -.11812746D-8,
     &        .1043427D-9, .77823D-11,
     &        -.36968D-11, .51D-12,
     &        -.206D-13, -.54D-14, .14D-14, .1D-15/
        GR=G(26)
        DO 20 K=25,1,-1
20          GR=GR*Z+G(K)
        GA=1.0D0/(GR*Z)
        IF (DABS(X).GT.1.0D0) THEN
          GA=GA*R
          IF (X.LT.0.0D0) GA=-PI/(X*GA*DSIN(PI*X))
        ENDIF
      ENDIF
      RETURN
      END
```

Apêndice B

Publicações

B.1 Artigo 1

Chemical Engineering Science 153 (2016) 212–220

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces

Extending an equation of state to confined fluids with basis on molecular simulations

Gabriel D. Barbosa [a], Leonardo Travalloni [a,*], Marcelo Castier [b], Frederico W. Tavares [a,c]

[a] Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, C.P. 68542, Brazil
[b] Chemical Engineering Program, Texas A&M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar
[c] Programa de Engenharia Química – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, C.P. 68542, Brazil

HIGHLIGHTS

- The Peng–Robinson equation of state was extended to confined fluids.
- The proposed model was based on molecular simulation data.
- Good agreement was obtained with experimental data of mixture adsorption.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 January 2016
Received in revised form
13 May 2016
Accepted 23 July 2016
Available online 25 July 2016

Keywords:
Peng–Robinson
Adsorption
Monte Carlo
Cylindrical pore

ABSTRACT

The thermodynamic modeling of confined fluids is important to several systems of practical interest. However, the most accurate approaches for describing these systems have a huge computation cost. The development of equations of state is an attractive approach for most chemical engineering common applications. In previous work, the Peng–Robinson equation of state was extended to fluids confined in cylindrical pores, using as starting point the generalized van der Waals theory and proposing purely empirical expressions to model structural properties of the confined fluid. In the present work, the extended Peng–Robinson model was reformulated with basis on molecular simulation data of the confined fluid structure, in substitution to the purely empirical approach. Fluid molecules were considered hard spheres interacting with each other and with the pore wall through square-well potentials. The molecular simulations were performed for several pore sizes, molecule–wall interaction energies, and fluid densities. The obtained equation of state relates the usual thermodynamics properties with the pore size and two molecule–wall interaction parameters for each fluid component. Experimental pure fluid adsorption data were used to estimate the molecule–wall interaction parameters and mixture adsorption predictions were performed without the fitting of binary interaction parameters. Good results were obtained for some systems comprising nanoporous adsorbents, with an improvement over the previous, more empirical approach.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The thermodynamic description of fluids confined in nanoporous media differs from that of bulk fluids due to the interaction between the fluid molecules and the pore walls. Such effect becomes more pronounced as the confinement dimensions decrease. From a practical point of view, the proper modeling of these systems is important to improve the efficiency of many chemical processes, such as adsorption separations and oil and gas extraction.

Among the alternatives for the modeling of thermodynamic properties of confined fluids, molecular simulations (Alvarez et al., 1999; Frenkel and Smit, 2002) and density functional theory (Peng and Yu, 2008; Wu, 2009) are the most accurate approaches, but have an appreciable computational cost. Thus, the development of models with smaller computational load, which can still provide a satisfactory agreement with experimental data, would be useful for common engineering applications. In this context, an equation of state suitable for fluids under confinement would allow for equilibrium calculations with a small computational effort.

Following this approach, Schoen and Diestler (1998) proposed a modified van der Waals equation of state for Lennard–Jones fluids confined in slit pores, based on perturbation theory. A uniform hard sphere fluid was considered as the reference state and the

* Corresponding author.
E-mail address: travalloni@eq.ufrj.br (L. Travalloni).

http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.07.033
0009-2509/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

B.2 Artigo 2

Chemical Engineering Science 184 (2018) 52–61

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces

Cubic equations of state extended to confined fluids: New mixing rules and extension to spherical pores

Gabriel D. Barbosa [a], Michelle L. D'Lima [b], Shaden M.H. Daghash [b], Marcelo Castier [b], Frederico W. Tavares [a,c], Leonardo Travalloni [a,*]

[a] Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68542, Rio de Janeiro, Brazil
[b] Chemical Engineering Program, Texas A&M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar
[c] Programa de Engenharia Química – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68542, Rio de Janeiro, Brazil

HIGHLIGHTS

- A Peng-Robinson-based model of confined fluid mixtures was modified.
- More explicit and consistent mixing rules were adopted.
- An improved performance in mixture adsorption predictions was obtained.
- The adopted pore geometry can affect significantly the model performance.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 December 2017
Received in revised form 2 March 2018
Accepted 24 March 2018
Available online 27 March 2018

Keywords:
Equation of state
Peng-Robinson
Confined fluids
Porous media
Adsorption

ABSTRACT

The thermodynamic behavior of fluids confined in nanopores is highly influenced by the interaction between fluid molecules and pore walls. The most accurate approaches for modeling confined fluids are too computationally demanding for practical engineering requirements, such as process simulation. Thus, several efforts have been made to develop analytical equations of state suitable for confined fluids. The scope of this work consists of a modification to our previous modeling of fluid confinement in cylindrical pores based on cubic equations of state. By using new, more explicit mixing rules, a more consistent description of confined mixtures is obtained. Additionally, this modeling approach is extended to spherical pores. The proposed models displayed good predictive performance for the adsorption of binary and ternary mixtures, based on pure fluid adsorption data only, with an improvement relative to the previous modeling. It is shown that the adopted pore geometry can significantly affect the model performance.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The thermodynamic properties of fluids confined in nanometric porous media can differ significantly from those of the bulk fluids, due to the inhomogeneity imposed by the geometric constraint and the interaction between fluid molecules and pore walls (molecule-wall interaction). The modeling of such properties is of practical importance to several applications, including gas and oil recovery from shale reservoirs. Thus, much work has been dedicated to studying the behavior of confined fluids (Peng and Yu, 2008; Vanzo et al., 2015; Tan and Piri, 2017). For instance, regarding the phase behavior, theoretical studies (Truskett et al., 2001; Zeng et al., 2010) and molecular simulations (Alvarez et al., 1999; De Grandis et al., 2007; Singh and Singh, 2011) indicate that a pure confined fluid may have a second critical point, related to a liquid-liquid transition. Regarding the adsorption phenomenon, Balbuena and Gubbins (1994) used density functional theory (DFT) to model a Lennard-Jones fluid and evaluate the effects of the interaction potential parameters and of the pore geometry (slit-like or cylindrical) on the adsorption amount and isosteric heat. These authors reported that the adopted confinement geometry plays an important role, especially for small pores, in which the fluid approaches a one-dimensional structure for cylindrical pores, or a two-dimensional structure for slit pores.

In an attempt to avoid computationally cumbersome modeling approaches, such as molecular simulations and DFT, several efforts have been made to develop analytical equations of state for confined fluids, which would be more suitable for process simulation.

* Corresponding author.
E-mail address: travalloni@eq.ufrj.br (L. Travalloni).

https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.047
0009-2509/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

B.3 Artigo submetido: *Chemical Engineering Science Journal*

***Manuscript**
Click here to view linked References

Pore size distributions from extended Peng-Robinson equations of state for fluids confined in cylindrical and slit pores

Gabriel D. Barbosa [a], Leonardo Travalloni [a,*], Marcelo Castier [b], Frederico W. Tavares [a,c]

[a] Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, C.P. 68542, Brazil
[b] Chemical Engineering Program, Texas A&M University at Qatar, Doha, P.O. Box 23874, Qatar
[c] Programa de Engenharia Química – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, C.P. 68542, Brazil

Abstract

Adsorption is widely applied in several practical processes. Thus, the development of mathematical tools for modeling adsorption systems is remarkably relevant. In the past few years, we have extended commonly used equations of state to fluids confined in cylindrical pores and the obtained models were successful in describing the adsorption of pure fluids and mixtures. In this work, we follow our previous approach to extend the Peng-Robinson equation of state to fluids confined in slit pores, based on molecular simulations of structural properties of the confined fluid. Furthermore, we investigate the potential of this modeling to provide pore size distributions of cylindrical- and slit-pore solids from pure fluid adsorption data. Predictive calculations of mixture adsorption were carried out with the obtained pore size distributions and the modeling showed a good performance, comparable to predictions of density functional theory.

Keywords: Pore size distribution; Peng-Robinson; Adsorption; Slit pore.

*Corresponding author. Tel.: +55 21 3938 7650, e-mail: travalloni@eq.ufrj.br.

1. Introduction

Adsorption is widely applied to separation processes (Hou et al., 2013; Sun et al., 2017), chromatography (Basconi et al., 2015; Li et al., 2016), heterogeneous catalysis (Gee and Fisher, 2015; Medford et al., 2015), optical coating (Hidalgo et al., 2010; Ling et al., 2013), and in the development of corrosion-resistant materials (Rosliza et al., 2010; Puthalath et al., 2014). Among the approaches for its mathematical modeling, molecular simulation (molecular dynamics and Monte Carlo methods) and quantum/classical density functional theory (DFT) are alternatives of remarkable accuracy. From a practical point of view, however, such approaches have substantial computational cost. Thus, there is an interest in developing simpler models for adsorption