



Termodinâmica de Fluidos Confinados Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade

Aluan Andrade Ferreira

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Professor Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Gabriel Duarte Barbosa, D.Sc.

Agosto de 2020

TERMODINÂMICA DE FLUIDOS CONFINADOS UTILIZANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Aluan Andrade Ferreira

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Marcelo Castier (QATAR), D.Sc.

Orientado por:

Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Gabriel Duarte Barbosa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2020

Ferreira, Aluan Andrade.

Termodinâmica de fluidos confinados utilizando a teoria do funcional da densidade / Aluan Andrade Ferreira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

x, 63 p.; Il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Gabriel Duarte Barbosa.

1. Termodinâmica. 2. DFT. 3. Fluidos Confinados. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Frederico Wanderley Tavares e Gabriel Duarte Barbosa.

I. Termodinâmica de fluidos confinados utilizando a teoria do funcional da densidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Manoel e Janete, por todo apoio que me deram ao longo da graduação e em toda minha vida. Sem vocês eu jamais teria chegado até aqui.

Agradeço a minha namorada, Morgana, por me dar forças nos momentos difíceis e estar sempre do meu lado toda vez que eu precisei. Sem você na minha vida, eu não sei o que seria de mim.

Agradeço aos meus orientadores, Gabriel e Fred, por toda paciência que tiveram comigo e pela ajuda imensa que me deram para concluir esse trabalho mesmo com todas as dificuldades que apareceram no meio do caminho.

Agradeço a todos os meus amigos, tanto os que a Escola de Química me deu, quanto os que eu trouxe comigo, por dividir tantos momentos bons e me darem força para continuar.

Obrigado a todos vocês.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

TERMODINÂMICA DE FLUIDOS CONFINADOS UTILIZANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Aluan Andrade Ferreira

Agosto de 2020

Orientadores: Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.
Gabriel Duarte Barbosa, D.Sc.

Entender bem o comportamento das propriedades termodinâmicas dos fluidos quando estão sobre efeito de confinamento é de grande importância para a modelagem de diversos processos como, por exemplo, a adsorção, a separação por membranas e a exploração de reservatórios naturais de petróleo. No caso da adsorção de gases em poros, este fenômeno é estudado desde o século XVIII e vários modelos empíricos foram propostos para tentar descrever esse fenômeno ao longo do tempo como os modelos de Langmuir, Freundlich, BET e modelos baseados na equação de Kelvin. Entretanto, esses modelos possuem muitas limitações devido a sua natureza empírica, como, por exemplo, não descrevem consistentemente a heterogeneidade de fluidos confinados em poros e, por esse motivo, não podem ser utilizados para uma grande diversidade de sistemas sem perder acurácia. Para descrever as propriedades estruturais dos fluidos confinados, pode-se utilizar uma abordagem de simulação molecular. Porém, é necessário um alto esforço computacional. Uma alternativa é a utilização da teoria do funcional da densidade (DFT) que tem como base o uso da energia de Helmholtz como um funcional da densidade, considerando que a densidade é uma função do espaço devido aos efeitos de confinamento. Utilizando a DFT é possível obter resultados de acurácia similar aos da simulação molecular, porém com custo computacional bem menor. Para o cálculo da DFT é necessário definir como parâmetro de entrada o funcional da energia de Helmholtz, o potencial externo realizado pela parede do poro, o potencial químico dentro do poro e a densidade volumar do sistema. Neste trabalho, foram utilizados dois diferentes funcionais da energia de Helmholtz para descrever a adsorção de argônio em um poro de grafita por meio de isotermas de adsorção. O primeiro foi um funcional de campo médio, em que é considerado que o fluido se comporta como uma esfera rígida descrita pela equação de estado de Carnahan-Starling e possuem interações dispersivas baseados no potencial de Lennard-Jones. O segundo funcional foi baseado na equação de estado PC-SAFT em que o fluido ainda possui uma contribuição de esferas rígidas igual a primeira, porém as interações dispersivas são baseadas na teoria da perturbação de Barker e Henderson. O potencial externo realizado pela parede do poro foi calculado como um potencial de Steele, o potencial químico é calculado utilizando uma equação de estado volumar correspondente ao funcional utilizado devido à condição de equilíbrio e a densidade volumar do sistema é calculada com base na pressão do sistema utilizado o método de Topliss. A metodologia apresentou resultados coerentes com os apresentados na literatura e foi possível verificar as diferenças e semelhanças entre os dois funcionais escolhidos para a análise.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. ADSORÇÃO	3
3. FUNDAMENTOS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	11
3.1. PRINCÍPIOS DO CÁLCULO VARIACIONAL	18
3.2. CÁLCULO DA DFT	21
4. METODOLOGIA NUMÉRICA	22
4.1. MÉTODO DE TOPLISS.....	22
4.2. MÉTODO DE CÁLCULO DA DFT	26
4.3. SISTEMA ESTUDADO.....	27
5. RESULTADOS.....	29
5.1. CAMPO MÉDIO	29
5.2. PC-SAFT	37
5.3. CAMPO MÉDIO X PC-SAFT	45
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

NOMENCLATURA

A	Energia de Helmholtz
\tilde{a}	Energia de Helmholtz adimensional da equação de estado PC-SAFT
a_i	Coefficientes da série do modelo PC-SAFT
B	Constante relacionada à energia de interação do soluto com a superfície
b	Fase volumar
b_i	Coefficientes da série do modelo PC-SAFT
CS	Carnahan-Starling
γ	Tensão superficial
d_i	Diâmetro efetivo de colisão dependente da temperatura
$disp$	Parcela dispersiva
Δ	Distância entre as lâminas de átomos do sólido
$\delta(r - r')$	Delta de Dirac em função de r em torno do ponto r'
δ_{ik}	Delta de Kronecker
ϵ	Parâmetro real arbitrário
ϵ_{ij}	Poço potencial de mistura da equação de estado PC-SAFT
ϵ_i^{sf}	Energia do par sólido-fluido
$f(x)$	Função qualquer
gi	Parcela de gás ideal
H	Largura do poro

h	Constante de Planck
hs	Parcela de esfera rígida
I_1	Série do modelo PC-SAFT
I_2	Série do modelo PC-SAFT
J	Funcional fictício
K_L	Constante de adsorção
k	Constante de Boltzmann
l_{ij}	Constantes universais do modelo PC-SAFT
\bar{m}	Número de segmentos médios do sistema
m_i	Número de segmentos do componente i
$\eta(x)$	Função continuamente diferenciável
$\bar{\eta}$	Fração de empacotamento
Θ	Operador passo de Heaviside
Λ	Comprimento de onda térmico
μ_i	Potencial químico do componente i
ϕ_i^{ext}	Potencial de Steele
ϕ	Densidade da energia residual
ϕ_{LJ}^{ext}	Potencial de Lennard-Jones
P	Pressão do sistema
P_0	Pressão de referência
P_L	Pressão da fase líquido
P_V	Pressão da fase vapor
P_{ext}	Pressão da fase externa à curvatura
P_{int}	Pressão da fase interna à curvatura

p^{sat}	Pressão de saturação abaixo da superfície curva
Q_{BET}	Capacidade máxima de adsorção na formação da monocamada no modelo BET
q	Quantidade de soluto adsorvido pelo modelo de Langmuir
q_e	Quantidade de soluto adsorvido pelo modelo BET
q_{ij}	Constantes universais do modelo PC-SAFT
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
R	Constante universal dos gases
R_c	Raio da curvatura da superfície
r	Posição espacial
res	Parcela residual
ρ_i	Densidade do componente i
$\bar{\rho}_i$	Densidade ponderada do modelo PC-SAFT
$\rho_i^{(\alpha)}$	Densidade ponderada do modelo de esfera rígida
ρ_s	Densidade de átomos que forma o material poroso
σ_i	Diâmetro molecular
σ_{ij}	Diâmetro de segmento de mistura da equação de estado PC-SAFT
σ_i^{sf}	Diâmetro efetivo do par sólido-fluido
T	Temperatura absoluta
T_c	Temperatura crítica

\bar{V}_L	Volume molar da fase líquida
V_i^{ext}	Potencial externo aplicado no componente i
\bar{x}	Fração molar média
ϕ	Densidade da energia residual
ϕ_i^{ext}	Potencial de Steele
ϕ_{LJ}^{ext}	Potencial de Lennard-Jones
$y(x)$	Função que minimiza J
$\bar{y}(x)$	Curva vizinha à $y(x)$
ψ	Parâmetro de escala do espaço médio
z	Distância entre a molécula e a parede do poro
Ω	Grande potencial
$\omega_i^{(\alpha)}$	Função de ponderação

1. Introdução

No equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido é importante estudar como se comportam as propriedades interfaciais desses sistemas para melhorar as aplicações técnicas. Na escala nanométrica, o fluido deixa de ter uma característica homogênea, isto é, a densidade do fluido varia através da região que separa as duas fases. Essa variação da densidade a níveis microscópicos dá origem a tensão superficial a um nível macroscópico (EVANS, 2009).

No caso de equilíbrio sólido-fluido, as propriedades físicas comumente analisadas por meio de estudos interfaciais são, por exemplo, isotermas de adsorção, fenômenos de molhagem ou a mudança do equilíbrio de fases devido ao confinamento. Quando um fluido adsorve em um sólido, as paredes do sólido exercem um potencial externo nas partículas ou átomos do fluido adsorvido e isso resulta em um perfil de densidade não homogêneo nas proximidades desse sólido. A dimensão do poro, bem como as interações das moléculas do fluido com as paredes do poro proporcionam mudanças no comportamento de fases do fluido confinado (SAUER e GROSS, 2017).

A metodologia de Monte Carlo em simulação molecular vem sendo largamente empregada na modelagem de fluidos confinados. Quando aplicada à simulação molecular, esse método consiste em simular vários estados do sistema a partir de uma condição inicial fazendo pequenas modificações entre um estado e outro, de acordo com o conjunto estatístico empregado na simulação. As transições entre os estados simulados podem ser aceitas ou não, ficando a critério da razão entre as probabilidades dos estados correspondentes. Em particular, a simulação molecular permite obter informações estruturais e termodinâmicas com boa acurácia. Porém, é preciso realçar que esse método apresenta um esforço computacional bastante elevado (BARBOSA, 2018).

Outra metodologia amplamente utilizada para modelar propriedades termodinâmicas de fluidos confinados em meios porosos é a teoria do funcional da densidade clássica (DFT). Basicamente, o cálculo de DFT se baseia no fato de a energia de Helmholtz poder ser descrita como um funcional da densidade do fluido, ou seja, uma função real cujo domínio é um espaço de funções. Dessa forma, a distribuição do fluido na região interfacial pode ser obtida por meio da minimização do grande potencial, descrito como uma função da energia de Helmholtz.

Em particular, a utilização da DFT apresenta benefícios por fornecer resultados com nível de detalhamento microscópico similar aos da simulação molecular com um menor custo computacional. Por outro lado, também existem algumas desvantagens em utilizar a DFT. A principal desvantagem é que tipos distintos de fluidos precisam de diferentes aproximações para os funcionais e com isso é necessário ter aptidão e experiência para desenvolver uma energia funcional de Helmholtz para um tipo de fluido em particular (EVANS, 2009).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é utilizar a teoria do funcional da densidade para gerar diferentes isotermas de adsorção simulando diferentes tamanhos de poro. Pretende-se efetuar uma modelagem termodinâmica de fluidos confinados utilizando duas formulações funcionais distintas. Para isso, será analisado o formalismo matemático envolvido na teoria do funcional da densidade, tanto do ponto de vista analítico quanto numérico.

Com este propósito, o Capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica sobre adsorção e sobre os diferentes tipos de DFT. No Capítulo 3, apresentamos a formulação matemática da teoria funcional da densidade. No Capítulo 4, a metodologia numérica utilizada para solução do problema proposto é apresentada. No Capítulo 5, os resultados obtidos neste trabalho são apresentados e discutidos. Por fim, no Capítulo 6, conclusões e perspectivas para trabalhos futuros são apresentadas.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Adsorção

O fenômeno de adsorção foi reconhecido pela primeira vez em 1777 nos trabalhos de Fontana e Scheele e ganhou este nome em 1881 por Kayser. Este fenômeno é caracterizado pela retenção dos átomos ou moléculas de um fluido na superfície de um sólido por meio de forças atrativas (ROQUE-MALHERBE, 2011).

O processo de adsorção é classificado como um processo exotérmico, ou seja, para que aconteça, é necessário que haja liberação de energia. Além disso, visto que a adsorção é um fenômeno interfacial, é normal o uso de sólidos na condição de pó fino ou com alta porosidade em operações de separação por adsorção por causa da sua elevada área superficial específica.

Se as forças envolvidas no processo forem fracas, a adsorção é dita fisissorção e a energia liberada pelo sistema é pequena. Ao contrário, quando essas forças forem fortes, significa que são feitas ligações químicas entre o fluido e a superfície do sólido, logo o processo é designado como quimissorção (ATKINS, 1999).

Do ponto de vista prático, o processo de adsorção possui uma grande importância tecnológica devida utilização de adsorventes como catalisadores ou suporte de catalisadores, na separação e purificação de gases, em processo de secagem e na determinação da área superficial ou da distribuição do tamanho de poros de materiais sólidos maciços ou porosos (ROUQUEROL, F. et al, 2014).

Quantitativamente, a estimativa dos valores dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande utilidade, uma vez que permite determinar se o processo é espontâneo, se é regido majoritariamente por contribuições entálpicas ou entrópicas, estimar a capacidade de adsorção máxima de um adsorvente, fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície adsorvente, entre outros (DO NASCIMENTO et al., 2014). Nesse contexto, normalmente, a constante de equilíbrio, a variação da energia de Gibbs, a variação da entalpia e a variação da entropia são os parâmetros termodinâmicos mais explorados nestes estudos e todos eles podem ser estimados a partir de dados de equilíbrio ou isotermas de adsorção (MCQUARRIE; SIMON, 1997).

As isotermas obtidas por adsorção de gases são classificadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em 6 tipos, como pode ser observado na Figura 1. A IUPAC também classifica os poros com relação ao seu tamanho, estes são chamados de macroporos quando possuem tamanho maior que 50 nm, mesoporos quando possuem tamanho entre 2 e 50 nm e microporos quando são menores que 2 nm (IUPAC, 1985).

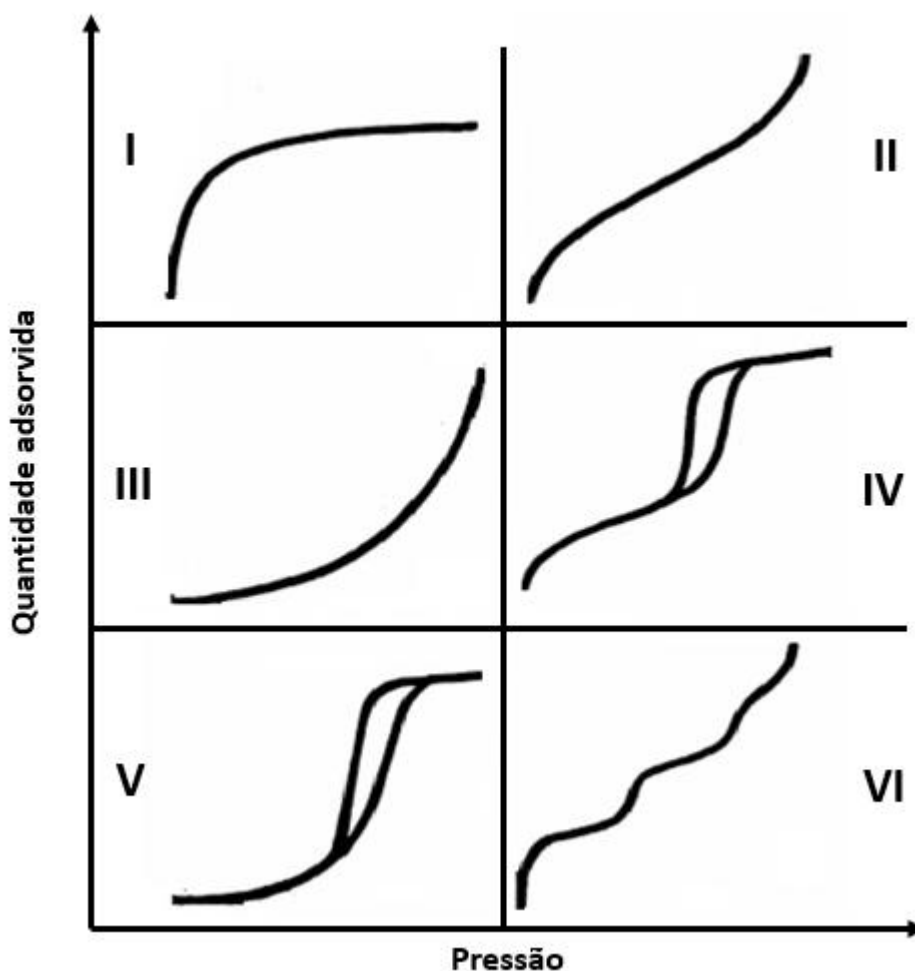


Figura 1 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.

A isoterma do tipo I é característica da adsorção de fluidos em sólidos microporosos. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos mesoporos, respectivamente. As isotermas do tipo III, V são características de sistemas em que moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Por último, a isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme (IUPAC, 1985).

De maneira geral, a maioria dos modelos matemáticos de isotermas de adsorção foram desenvolvidas de forma empírica, porém podem ser interpretadas utilizando argumentos termodinâmicos (TICIANELLI; GONZALES, 1998). Um dos modelos mais simples, a isoterma de adsorção de Langmuir, é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Nesse caso, o modelo assume que os sítios disponíveis para as moléculas adsorverem são energeticamente homogêneos. Adicionalmente, assume-se, também, que moléculas adsorvidas não interagem uma com a outra e que a adsorção ocorre em uma monocamada. Por último, é admitido que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (DO NASCIMENTO et al., 2014). A equação de Langmuir pode ser deduzida através de argumentos cinéticos ou termodinâmica estatística e é representada pela Equação 1. Em que q é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e q_{max} é a capacidade máxima de adsorção, K_L é uma constante do modelo e P é a pressão do sistema.

$$q = \frac{q_{max}K_L P}{1+K_L P} \quad (1).$$

O modelo de Langmuir é bastante simples e que consegue descrever bem as isotermas de tipo I, devido a sua característica de não formar múltiplas camadas. Entretanto, dadas as hipóteses assumidas pela equação de Langmuir, tal modelo falha na descrição da adsorção de fluidos em poros nanoporosos e em poros energeticamente heterogêneos. Tendo isso em mente, outros modelos foram desenvolvidos, por exemplo, os modelos de Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, entre outros. No entanto, a teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é a mais aplicada para sistemas de equilíbrio gás-sólido (FOO; HAMEED, 2010).

O modelo BET é uma extensão da teoria de Langmuir para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria assume que as forças envolvidas na fisissorção são parecidas com as forças de Van der Waals e que esse tipo de adsorção pode formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente (BRUNAUER et al., 1938). A equação que representa o modelo BET pode ser observada na Equação 2. Em que P_0 é a pressão de saturação do adsorvato, B é uma constante relacionada à energia de interação com a superfície e Q_{BET} é a capacidade máxima de adsorção na formação da monocamada. Em particular, através dos parâmetros da isoterma BET é possível obter informações importantes sobre o material poroso, como por exemplo a sua área específica e a estrutura porosa do material.

$$q_e = \frac{BPQ_{BET}}{(P_0 - P) \left[1 + (B-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (2)$$

Apesar das melhorias do modelo BET com relação ao modelo de Langmuir, ainda existem fenômenos que não conseguem ser previstos por nenhum desses modelos, um deles é a condensação capilar. Esse fenômeno ocorre em materiais mesoporosos quando há formação de múltiplas camadas que forma um menisco no interior do poro fazendo com que a pressão de vapor ali seja maior do que do lado exterior do poro. Devido a isso, a dessorção ocorre em uma pressão superior à pressão de adsorção. Entretanto, a equação de Kelvin possibilitou a análise desses fenômenos pela distribuição de tamanhos de mesoporos (SERMOUD, 2017).

A equação de Kelvin é derivada da equação de Young-Laplace que descreve a diferença de pressão entre o lado interno e externo de uma superfície curva. De acordo com Laplace, a curvatura da superfície produz um diferencial de pressão igual a $\frac{2\gamma}{R_c}$ como pode ser observada na Equação 3. Onde P_{int} é a pressão da fase interna e P_{ext} é a pressão da fase externa, γ é a tensão superficial da interface líquido-vapor e R_c é o raio da curvatura da superfície.

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R_c} \quad (3)$$

Para um sistema de uma substância pura no equilíbrio líquido-vapor, assumindo que a fase gasosa pode ser descrita por um modelo de gás ideal é possível escrever a Equação 4 ao se igualar o potencial químico das duas fases devido a condição de equilíbrio termodinâmico.

$$\ln \frac{P^{sat}}{P_0} = \frac{\bar{V}_L}{RT} (P_L - P_V) \quad (4)$$

Substituindo a Equação 3 na Equação 4, é possível escrever a equação de Kelvin como pode ser observada na Equação 5. Onde P^{sat} é a pressão de saturação abaixo da superfície curva, P_V é a pressão da fase vapor, P_L é a pressão da fase líquida, \bar{V}_L é o volume molar da fase líquida e P_0 é uma pressão de referência que normalmente é usada a pressão de saturação do líquido.

$$\ln \frac{P^{sat}}{P_0} = \frac{2\gamma \bar{V}_L}{R_c RT} \quad (5)$$

Entre os anos de 1945 e 1970, muitas técnicas foram desenvolvidas com base na equação de Kelvin para modelar o fenômeno de condensação capilar em mesoporos. A mais popular das baseadas na equação de Kelvin que é utilizada para modelar mesoporos é a técnica de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). Este método foi desenvolvido a fim de calcular a distribuição do volume de poros cilíndricos a partir de dados experimentais de isotermas de dessorção de gás nitrogênio (ROUQUEROL et al., 2014). Entretanto, o pressuposto do método BJH é de que o grau de confinamento não seja muito severo, ou seja, para sistemas mesoporosos. Em sistemas com alto confinamento, ou seja, quando o tamanho do poro é próximo ao tamanho da partícula do fluido, geralmente microporos, o limite termodinâmico já não é mais atendido. Adicionalmente, as partículas dos fluidos irão interagir com ambas as paredes do poro, o que irá acarretar a subestimação dos efeitos físicos pela equação de Kelvin (SEATON et al., 1989).

A discrepância entre os resultados gerados pela equação de Kelvin e os experimentos estimulou a procura de modelos capazes de descrever o comportamento dos fluidos em ambientes confinados, dando então origem aos modelos baseados em termodinâmica estatística e modelagem molecular, como por exemplo, a teoria do funcional da densidade.

Nos últimos anos houve um crescimento expressivo no uso de DFT aplicados a fluidos não homogêneos, como, por exemplo, os trabalhos de Sauer e Gross (2017), Wang et al. (2017) e Mairhofer et al. (2018). De maneira geral, um funcional é uma função real cujo domínio é um espaço de funções. Na física estatística, Bogoliubov (1946) é, frequentemente, creditado por introduzir as técnicas envolvendo esse tipo de formalismo. Conforme mencionado anteriormente, os métodos de funcionais de densidade se baseiam na ideia de que a energia de Helmholtz do fluido não homogêneo pode ser expressa como uma função da distribuição de densidade do fluido no espaço. Uma vez sabendo como descrever esse funcional, todas as propriedades termodinâmicas de interesse podem ser calculadas.

No contexto do formalismo funcional, os estudos com fluidos não homogêneos começaram com os trabalhos de Morita e Hiroike (1961), de Dominici (1962), Stillinger e Buff (1962) e Lebowitz e Percus (1963). Percus (1964) e Stell (1964) descreveram métodos funcionais para obter a estrutura de fluidos em fase volumar. Na mesma época, Hohenberg e Kohn (1964) usaram um princípio variacional para a energia do estado fundamental para mostrar que essa energia é um funcional único da densidade de elétrons. Particularmente, nos trabalhos de Ebner e Saam (1976) e de Yang et al. (1976) foi demonstrado que esses métodos poderiam ser aplicáveis a fluidos clássicos e que algumas aproximações úteis poderiam ser feitas utilizando funcionais adequados.

No contexto da teoria do funcional da densidade, a condição de equilíbrio é aquela em que o grande potencial seja mínimo. Dessa forma, dado o funcional que descreve o comportamento físico do sistema, o formalismo proveniente do cálculo variacional pode ser utilizado para determinar a distribuição da densidade na condição de equilíbrio que descreve a estrutura microscópica do fluido não homogêneo. No contexto da termodinâmica estatística, determinar exatamente o funcional da energia de Helmholtz é equivalente a calcular a função de partição para o fluido específico a ser estudado, entretanto é possível empregar métodos de diferenciação e integração funcional para obter resultados exatos para funções de correlação termodinâmicas de forma mais fácil e mais elegante do que os derivados por métodos que se concentram na função de partição diretamente. Outra vantagem de métodos funcionais é que, com as aproximações desenvolvidas para a energia de Helmholtz funcional, é possível fazer cálculos para uma ampla variedade de sistemas não homogêneos (EVANS, 2009).

Uma das principais vantagens da teoria do funcional da densidade clássica é que a energia de Helmholtz não depende do potencial externo que está sendo exercido no fluido e sim apenas ao tipo de potencial interatômico ou intermolecular do fluido em questão. Essa característica permite que o mesmo funcional possa ser utilizado para diversos sistemas de densidade não homogêneas, como por exemplo interfaces líquido-gás estabilizados por um campo gravitacional ou um fluido adsorvido sobre um substrato ou confinado em um capilar, contando que seja o mesmo fluido ou algum outro com interações semelhantes (EVANS, 1992).

Um dos principais desafios para quem trabalha com DFT é conseguir encontrar aproximações para o funcional da densidade de um determinado tipo de fluido que não possua um tempo computacional muito elevado e que o funcional seja suficientemente acurado para aplicação em uma ampla gama de sistemas e condições físicas. Durante os anos de 1980, foram desenvolvidas várias aproximações, como por exemplo a teoria da medida fundamental (FMT) desenvolvida por Rosenfeld (1989) que descreve a energia livre residual de esferas rígidas na forma de um funcional que depende da densidade.

Seaton et al. (1989) foram um dos primeiros a aplicar a teoria funcional da densidade para o estudo de isothermas de adsorção. Foi sugerido um método para tratar da adsorção de nitrogênio em material poroso de carbono com base na aproximação do campo médio local, utilizando o potencial de Lennard-Jones para descrever o termo repulsivo entre as moléculas do fluido (EVANS e TARAZONA, 1984). Esse modelo apresentou bons resultados ao descrever as moléculas do fluido mais afastadas da parede do poro, mas divergia próximo à parede (SEATON, N.A. et al, 1989).

Um grande avanço na metodologia foi feito por Lastoskie et al. (1993) que usaram a teoria do funcional da densidade não local (NLDFE) para estudar o mesmo caso de adsorção do nitrogênio. Os termos repulsivos das moléculas do fluido foram modelados por funções mais acuradas do que as de Lennard-Jones. Com isso, as dificuldades associadas às aproximações das interações de curto alcance nas regiões de proximidade das paredes do poro foram resolvidas.

Ravikovitch et al. (2001) desenvolveram um método para caracterização da distribuição de tamanho de poros de materiais de sílica nanoporosos por meio de isothermas de adsorção e dessorção utilizando o método NLDFE e obtiveram resultados coerentes com outras metodologias de cálculo de distribuição de tamanho de poro.

Entretanto, o método de NLDFT aproxima os poros por geometrias suaves, ou seja, não levam em conta suas imperfeições estruturais. Essas discrepâncias fazem com que as isotermas geradas possam exibir múltiplos degraus para pressões abaixo da região de condensação capilar, o que significaria que existe a formação de uma monocamada, seguida por duas, três ou mais camadas. A questão é que esse fenômeno não é observado experimentalmente em sólidos amorfos com poros que possuem uma superfície irregular. Portanto, foi desenvolvida uma abordagem conhecida como "Quenched Solids Density Functional Theory" (QSDFT) que leva em conta a rugosidade da superfície dos sólidos (LANDERS et al., 2013).

Em seu trabalho, Yu e Wu (2002) propuseram modificações na FMT utilizando a equação de estado de Carnahan-Starling para descrever fluidos de esferas rígidas. Essa mudança proporcionou uma maior acurácia na modelagem do perfil de densidade de sistemas não homogêneos de fluidos de esferas rígidas, quando comparado com simulações de Monte Carlo.

Peng e Yu (2008) desenvolveram um modelo modificado da contribuição atrativa, a qual foi escrita através de uma densidade ponderada de campo médio. Essa modificação foi importante para reproduzir melhor as propriedades volumares como o potencial químico, pressão, tensão superficial, entre outros.

Sauer e Gross (2017) propuseram um funcional da energia de Helmholtz baseado na equação de estado PC-SAFT. Esse novo funcional proporcionou que a DFT fosse usada para uma quantidade maiores de fluidos, uma vez que a equação PC-SAFT consegue prever interações mais complexas, como ponte de hidrogênio.

3. Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT fornece uma forma de determinar propriedades termodinâmicas de fluidos não homogêneos por meio da condição de equilíbrio, expressa em termos da distribuição de densidade que leva ao menor valor do grande potencial, a V , μ_i e T especificados. Em linhas gerais, essa teoria é baseada no fato de que o grande potencial (Ω) de um determinado fluido não homogêneo é descrita em termos da energia de Helmholtz (A) que, por sua vez, é um funcional da densidade como mostra a Equação 6. Em que $\rho_i(r)$ é densidade em função da posição da i -ésima espécie, Ω e A são funcionais de todas as densidades ρ_k do sistema não homogêneo, $V_i^{ext}(r)$ é o potencial externo que descreve interações entra as moléculas da i -ésima espécie na posição r com um campo externo e μ_i é o potencial químico da i -ésima espécie.

$$\Omega[\rho_k(r)] = A[\rho_k(r)] + \sum_i^{nc} \int \rho_i(r) \{V_i^{ext}(r) - \mu_i\} dr \quad (6)$$

Para o cálculo do potencial externo que é aplicado em um fluido em confinamento, é necessário definir, primeiramente, qual é a estrutura em que o fluido está confinado. No caso de estudos de adsorção, deve-se definir a geometria do poro a ser estudado. Em particular, para adsorventes de grafita, os poros são aproximados por uma geometria do tipo fenda (SEATON et al., 1989). Essa aproximação considera que a estrutura porosa do adsorvente é formada por um conjunto de lâminas paralelas de átomos ou moléculas, como pode ser observado na Figura 2. Com isso é possível admitir que o potencial só varia na direção da reta normal às lâminas, comumente chamada de direção z . Desta forma, é possível computar o potencial externo total causado pelas paredes do sólido com as moléculas do fluido pela Equação 7.

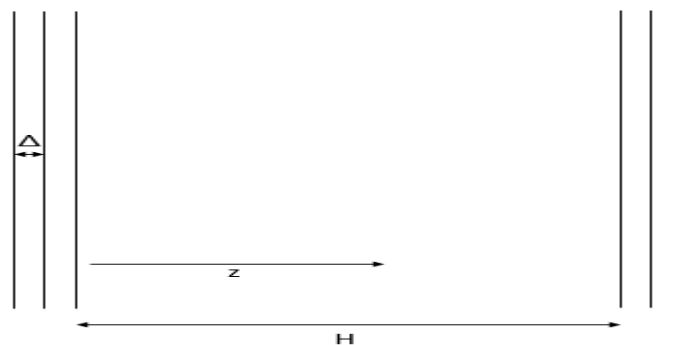


Figura 2 – Modelo de poro da grafita.

$$V_i^{ext}(z) = \phi_i^{ext}(z) + \phi_i^{ext}(H - z) \quad (7)$$

Na Equação 7, H é a largura do poro e z é a posição no interior do poro, considerando uma das paredes do poro fixada na posição $z = 0$. Por fim, ϕ_i^{ext} representa o potencial externo realizado por uma parede na molécula i e é conhecido como potencial de Steele e é representado pela Equação 8. Em que ϵ_i^{sf} e σ_i^{sf} são parâmetros de energia e raio efetivo da molécula i , respectivamente e são originados do modelo de Lennard-Jones para o par sólido-fluido, Δ representa a distância entre cada lâmina de átomos que constituem a parede do poro e ρ_s é a densidade de átomos que forma o material poroso.

$$\phi_i^{ext}(z) = 2\pi\rho_s\epsilon_i^{sf}\sigma_i^{sf}\Delta\left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4 - \left(\frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(z+0,61\Delta)^3}\right)\right] \quad (8)$$

Com relação ao potencial químico, a consideração que é feita para o cálculo da DFT é a de que o fluido em confinamento está em equilíbrio com o fluido da fase volumar. Então, conseqüentemente, os seus potenciais químicos devem ser iguais. Com base nisso, o potencial químico é calculado de forma consistente com o funcional da energia de Helmholtz escolhido para a análise do problema, de acordo com a Equação 9, e pode ser calculado apenas uma vez já que não tem nenhuma dependência com o potencial externo que o fluido sofre dentro do espaço confinado. Isto é,

$$\mu_i = \frac{\partial A_{b,i}}{\partial \rho_{b,i}} \quad (9)$$

Em que o sobrescrito b é relativo à fase volumar.

De forma geral, a energia livre de Helmholtz pode ser escrita em termos da soma das contribuições de gás ideal e residual, a qual modela o desvio da idealidade da interação fluido-fluido. Sendo assim, a energia livre de Helmholtz é escrita como

$$A[\rho_k(r)] = A^{gi}[\rho_k(r)] + A^{res}[\rho_k(r)] \quad (10)$$

Em que os sobrescritos gi e res representam a contribuição de gás ideal e a contribuição residual da energia, respectivamente. Nesse caso, a contribuição residual a energia livre de Helmholtz deve ser efetuada de acordo com o sistema de interesse. Em particular, para esse trabalho, a contribuição residual será representada pelas contribuições de esfera rígida e contribuições de atração dispersiva. Com isso, o

funcional é dado pela Equação 11. Em que os sobrescritos *hs* e *disp* representam as contribuições de esfera rígida e de atrações dispersivas, respectivamente.

$$A[\rho_k(r)] = A^{gi}[\rho_k(r)] + A^{hs}[\rho_k(r)] + A^{disp}[\rho_k(r)] \quad (11)$$

A energia funcional de Helmholtz de gás ideal pode ser obtida analiticamente através da termodinâmica estatística e é representada pela Equação 12, em que Λ representa o comprimento de onda térmico de de Broglie. (LANDERS et al., 2013).

$$A^{gi}[\rho_k(r)] = kT \int \rho(r) [\ln(\rho(r)\Lambda^3) - 1] dr \quad (12)$$

Por outro lado, diversas abordagens podem ser utilizadas para descrição do termo repulsivo de esferas rígidas, como, por exemplo, a aproximação de densidade local (LDA) demonstrada por Parr e Yang (1989) e a teoria da medida fundamental (FMT), originalmente proposta por Rosenfeld (1989) e modificada por Roth et al. (2010) e Yu e Wu (2002).

Neste trabalho, será usada a FMT modificada, uma vez que ela é capaz de descrever de forma bastante acurada o comportamento não homogêneo de sistemas de esferas rígidas. Nessa teoria, a termodinâmica e a estrutura do fluido, formado por esferas rígidas são baseadas nas medidas geométricas fundamentais, tais como volume e área superficial. Desta forma, a FMT descreve a energia livre residual na forma de um funcional (YU e WU, 2002).

$$\frac{A^{hs}[\rho_k(r)]}{kT} = \int \Phi[\rho_i^{(\alpha)}(r)] dr \quad (13)$$

Temos que, na Equação 12, Φ é a densidade da energia residual, que por sua vez depende apenas das densidades ponderadas $\rho_i^{(\alpha)}$, que são funções da distribuição da densidade e de uma função de ponderação ω (YU e WU, 2002).

Por sua vez, as densidades ponderadas $\rho_i^{(\alpha)}$ são representadas pela Equação 14. Em que $\omega_i^{(\alpha)}$ representam as funções de ponderação, que dependem das medidas geométricas da molécula *i*. Os termos $\omega_i^{(2)}$ e $\omega_i^{(3)}$ representam, respectivamente, a área superficial e o volume, enquanto que o termo $\omega_i^{(v2)}$ é responsável por caracterizar a variância da superfície da partícula *i* (YU e WU, 2002).

$$\rho_i^{(\alpha)}(r) = \int \rho_i(r') \omega_i^{(\alpha)}(r - r') dr' \quad (14)$$

A formulação original de Rosenfeld utiliza quatro funções de ponderação escalares e duas vetoriais. Entretanto, apenas três funções são linearmente independentes, sendo duas escalares e uma vetorial, como são apresentadas abaixo (YU e WU, 2002).

$$\omega_i^{(2)}(r) = \delta\left(\frac{\sigma_i}{2} - r\right) \quad (15)$$

$$\omega_i^{(3)}(r) = \theta\left(\frac{\sigma_i}{2} - r\right) \quad (16)$$

$$\bar{\omega}_i^{(v2)}(\bar{r}) = \frac{\bar{r}}{r} \delta\left(\frac{\sigma_i}{2} - r\right) \quad (17)$$

Sendo que δ é o operador delta de Dirac, θ é a função passo de Heaviside, σ_i é o diâmetro da molécula i de uma esfera rígida. As demais funções são proporcionais a essas três e são apresentadas abaixo.

$$\omega_i^{(0)}(r) = \frac{\omega_i^{(2)}(r)}{\pi\sigma_i^2} \quad (18)$$

$$\omega_i^{(1)}(r) = \frac{\omega_i^{(2)}(r)}{2\pi\sigma_i} \quad (19)$$

$$\bar{\omega}_i^{(v1)}(\bar{r}) = \frac{\bar{\omega}_i^{(v2)}(\bar{r})}{2\pi\sigma_i} \quad (20)$$

A densidade de energia residual ϕ depende de propriedades médias e de propriedades vetoriais e pode ser calculada por meio da Equação 21 utilizando a FMT (ROSENFELD, 1989).

$$\phi = -\rho_i^{(0)} \ln(1 - \rho_i^{(3)}) + \frac{\rho_i^{(1)} \rho_i^{(2)} - (\bar{\rho}_i^{(v1)} \cdot \bar{\rho}_i^{(v2)})}{1 - \rho_i^{(3)}} + \frac{\frac{\rho_i^{(2)^3}{3} - \rho_i^{(2)} (\bar{\rho}_i^{(v2)} \cdot \bar{\rho}_i^{(v2)})}{8\pi(1 - \rho_i^{(3)})^2}} \quad (21)$$

Adicionalmente, é possível dividir essa equação em um termo referente à contribuição dos termos escalares e em outro termo que evidencia as contribuições vetoriais, como exibido nas Equações 22 e 23, respectivamente.

$$\Phi_{escalar} = -\rho_i^{(0)} \ln(1 - \rho_i^{(3)}) + \frac{\rho_i^{(1)} \rho_i^{(2)}}{1 - \rho_i^{(3)}} + \frac{\rho_i^{(2)^3}}{24\pi(1 - \rho_i^{(3)})^2} \quad (22)$$

$$\Phi_{vetorial} = -\frac{(\bar{\rho}_i^{(v1)} \cdot \bar{\rho}_i^{(v2)})}{1 - \rho_i^{(3)}} - \frac{\rho_i^{(2)} (\bar{\rho}_i^{(v2)} \cdot \bar{\rho}_i^{(v2)})}{8\pi(1 - \rho_i^{(3)})^2} \quad (23)$$

A fim de melhorar o modelo FMT, Yu e Wu (2002) substituíram o termo escalar da densidade da energia residual por um termo derivado da equação de estado Carnahan-Starling, que descreve propriedades volumares de esferas rígidas de forma mais acurada, quando comparado com dados de simulação molecular. A nova equação pode ser observada abaixo, sendo que o sobrescrito *CS* representa a equação de estado Carnahan-Starling.

$$\Phi_{escalar}^{CS} = -\rho_i^{(0)} \ln(1 - \rho_i^{(3)}) + \frac{\rho_i^{(1)} \rho_i^{(2)}}{1 - \rho_i^{(3)}} + \left[\frac{1}{36\pi \rho_i^{(3)^2} \ln(1 - \rho_i^{(3)})} + \frac{1}{36\pi \rho_i^{(3)} (1 - \rho_i^{(3)})^2} \right] \rho_i^{(2)^3} \quad (24)$$

Como a parte escalar da densidade energética foi alterado, o termo vetorial também deve ser alterado para manter a consistência do método. Portanto, Yu e Wu (2002) propuseram a seguinte expressão.

$$\Phi_{vetorial}^{CS} = -\frac{(\bar{\rho}_i^{(v1)} \cdot \bar{\rho}_i^{(v2)})}{1 - \rho_i^{(3)}} + \left[\frac{\ln(1 - \rho_i^{(3)})}{12\pi \rho_i^{(3)^2} \ln(1 - \rho_i^{(3)})} + \frac{1}{12\pi \rho_i^{(3)} (1 - \rho_i^{(3)})^2} \right] \rho_i^{(2)} (\bar{\rho}_i^{(v2)} \cdot \bar{\rho}_i^{(v2)}) \quad (25)$$

A densidade da energia residual é calculada a partir da soma do termo escalar e vetorial.

Novamente, diversas aproximações podem ser utilizadas para o cálculo da contribuição das interações dispersivas. Uma aproximação utilizada frequentemente nos cálculos de DFT envolvendo sistemas confinados é conhecida como aproximação de campo médio, ou, *mean field theory*. Nesse caso, supõe-se que o efeito da interação entre as partículas do fluido e a parede do poro são mais relevantes que a interação fluido-fluido. Com isso, o termo atrativo do funcional da energia de Helmholtz pode ser escrito como:

$$\frac{A_{MF}^{disp}[\rho_k(r)]}{kT} = \frac{1}{2kT} \iint \rho(r) \rho(r') \phi_{LJ}^{att}(|r - r'|) dr dr' \quad (26)$$

Em particular, nesse trabalho, o potencial atrativo fluido-fluido (ϕ_{LJ}^{att}) é modelado como um potencial de Lennard-Jones truncado, conforme consta na Equação 27 abaixo.

$$\phi_{LJ}^{att} = \begin{cases} -4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6, & |r| \geq \sigma \\ 0, & |r| < \sigma \end{cases} \quad (27)$$

Apesar de ser uma aproximação bastante útil, em especial na descrição do comportamento de fluidos confinados em microporos, a sua utilização não é recomendada para descrever transição de fases em interfaces (EVANS, 1979). Tal fato se deve, principalmente, ao fato dessa aproximação desprezar os efeitos de estrutura introduzidos pela interação intermolecular, a qual é extremamente importante para descrição das interações em regiões interfaciais.

Outras formulações foram propostas na literatura com objetivo de descrever de forma mais acurada as interações dispersivas fluido-fluido, como por exemplo os trabalhos de Tang et al. (2006) e Peng e Yu (2008). Em particular, um termo representativo das atrações dispersivas da energia funcional de Helmholtz compatível com a equação de estado PC-SAFT foi proposta por Sauer e Gross (2017) e pode ser observado na Equação 28. Em que $\bar{\rho}$ é a densidade ponderada total e \tilde{a}^{disp} é a função de todas as densidades ponderadas na posição r definidas pelas Equações 29 e 30, respectivamente.

$$\frac{A_{PC}^{disp}[\rho_k]}{kT} = \int \bar{\rho}(r) \tilde{a}^{disp}(\bar{\rho}_k(r)) dr \quad (28)$$

$$\bar{\rho}(r) = \sum_j \bar{\rho}_j(r) \quad (29)$$

$$\tilde{a}^{disp}(\bar{\rho}_k(r)) = -2\pi\bar{\rho}(r)I_1(\bar{\eta}, \bar{m})\overline{m^2\epsilon\sigma^3} - \pi\bar{\rho}(r)\bar{m}C_1I_2(\bar{\eta}, \bar{m})\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} \quad (30)$$

Sendo I_1 e I_2 representados por:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m})\eta^i \quad (31)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m})\eta^i \quad (32)$$

E, ainda, a_i e b_i são os coeficientes dado por uma série com parâmetros universais, da forma:

$$a_i(\bar{m}) = l_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}}l_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}^2}l_{2i} \quad (33)$$

$$b_i(\bar{m}) = q_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}}q_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}^2}q_{2i} \quad (34)$$

Em que l e q são constantes universais da equação PC-SAFT e podem ser encontradas na Tabela 1 e \bar{m} é o número de segmentos médio do sistema dado pela Equação 35 .

Tabela 1 – Constantes universais da equação PC-SAFT.

i	l_{0i}	l_{1i}	l_{2i}	q_{0i}	q_{1i}	q_{2i}
0	0,9105631445	-0,3084016918	-0,0906148351	0,7240946941	-0,5755498075	0,0976883116
1	0,6361281449	0,1860531159	0,4527842806	2,2382791861	0,6995095521	-0,2557574982
2	2,6861347891	-2,5030047559	0,5962700728	-4,0025849485	3,8925673390	-9,1558561530
3	-26,547362491	21,419793629	-1,7241829131	-21,003576815	-17,215471648	20,642075974
4	97,759208784	-65,255885330	-4,1302112531	26,855641363	192,67226447	-38,804430052
5	-159,59154087	83,318680481	13,776631870	206,55133841	-161,82646165	93,626774077
6	91,297774084	-33,746922930	-8,6728470368	-355,60235612	-165,20769346	-29,666905585

Fonte: Gross e Sadowski (2001).

$$\bar{m} = \sum_i \bar{x}_i m_i \quad (35)$$

Sendo que m_i é o número de segmentos utilizado na equação de estado PC-SAFT e os termos $\overline{m^2 \epsilon \sigma^3}$, $\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}$ e C_1 são calculados pelas Equações 36 e 37, respectivamente.

$$\overline{m^2 \epsilon^n \sigma^3} = \sum_i \sum_j \bar{x}_i \bar{x}_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^n \sigma_{ij}^3 \quad (36)$$

$$C_1 = \left[1 + \bar{m} \frac{8\bar{\eta} - 2\bar{\eta}^2}{(1-\bar{\eta})^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\bar{\eta} - 27\bar{\eta}^2 + 12\bar{\eta}^3 - 2\bar{\eta}^4}{[(1-\bar{\eta})(2-\bar{\eta})]^2} \right]^{-1} \quad (37)$$

Sendo $\bar{\eta}$ um parâmetro conhecido como fração de empacotamento e \bar{x} a fração molar. Esses parâmetros são definidos localmente pelas seguintes equações

$$\bar{\eta} = \frac{\pi}{6} \sum_i \bar{\rho}_i(r) m_i d_i^3 \quad (38)$$

$$\bar{x}_i = \frac{\bar{\rho}_i(r)}{\bar{\rho}(r)} \quad (39)$$

Os parâmetros σ_{ij} e ϵ_{ij} são obtidos pela regra de combinação de Lorentz-Berthelot, utilizando o diâmetro de segmento e o poço potencial de substâncias puras da equação PC-SAFT, respectivamente.

Como nesse caso, o termo dispersivo envolve parte de uma equação de estado volumar, foi necessário utilizada a mesma formulação de densidades ponderadas utilizada para o termo de esfera rígida. A função de ponderação é definida pela Equação 40. Sendo que d_i é o diâmetro efetivo de colisão dependente da temperatura que é necessariamente menor que o diâmetro de esfera dura, θ representa o operador do passo de Heaviside e ψ é um parâmetro universal. Com isso, substituindo a Equação 40 na Equação 14, temos a equação da densidade ponderada utilizada.

$$w_i(r) = \frac{\theta[\psi d_i - r]}{\int \theta[\psi d_i - |r'|] dr'} \quad (40)$$

$$\bar{\rho}_i(r) = \frac{3}{4\pi\psi^3 d_i^3} \int \rho_i(r') \theta(\psi d_i - |r - r'|) dr' \quad (41)$$

3.1. Princípios do cálculo variacional

Dada a formulação que iremos utilizar para descrição da energia livre de Helmholtz, resta averiguar como o procedimento de minimização do grande potencial será efetuado. As ferramentas matemáticas aplicadas no cálculo de funções de variáveis reais não podem ser diretamente aplicadas, uma vez que o grande potencial possui domínio no espaço de funções reais. Nesse caso é preciso aplicar os conceitos do cálculo variacional, o qual tem como objetivo determinar máximos ou mínimos de funcionais.

Para exemplificar o procedimento de cálculo variacional, podemos utilizar o caso mais simples de todos que consiste em encontrar entre todas as curvas continuamente diferenciáveis $y(x)$ que passam pelos pontos fixos (x_1, y_1) e (x_2, y_2) aquela que minimiza o funcional J , definido pela Equação 42, em que f é uma função real conhecida.

$$J[y(x)] = \int_{x_1}^{x_2} f(y(x), y'(x), x) dx \quad (42)$$

Nesse caso, a fim de encontrar a curva que minimiza J , utiliza-se um artifício que reduz o problema ao de achar pontos extremos de uma função real de um variável real. Seja $y(x)$ a função procurada que minimiza J e considerando uma curva vizinha $\bar{y}(x)$ definida pela Equação 43. Em que ϵ é um parâmetro real arbitrário e $\eta(x)$ é uma função continuamente diferenciável que se anula em $x = x_1$ e $x = x_2$, como poder ser observado na Figura 3.

$$\bar{y}(x) = y(x) + \epsilon\eta(x) \quad (43).$$

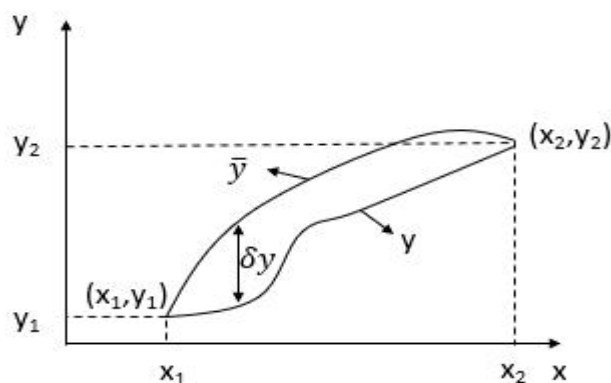


Figura 3 – Variação de uma curva conforme efetuado pela equação 43.

Substituindo então y por \bar{y} na Equação 42, temos uma função de ϵ dada pela Equação 44.

$$J[\bar{y}] = \int_{x_1}^{x_2} f(\bar{y}(x), \bar{y}'(x), x) dx = \Phi(\epsilon) \quad (44)$$

Podemos observar agora que como a curva $y(x)$ fornece um extremo de J por hipótese, a função $\Phi(\epsilon)$ deve passar por um extremo para $\epsilon = 0$. Portanto uma condição necessária para que $y(x)$ extremize J é dada pela Equação 45.

$$\left(\frac{d\Phi}{d\epsilon}\right)_{\epsilon=0} = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial \bar{y}} \frac{\partial \bar{y}}{\partial \epsilon} + \frac{\partial f}{\partial \bar{y}'} \frac{\partial \bar{y}'}{\partial \epsilon}\right)_{\epsilon=0} dx = 0 \quad (45)$$

Pela definição de \bar{y} , pode-se reescrever a Equação 45, substituindo $\partial \bar{y} / \partial \epsilon$ e $\partial \bar{y}' / \partial \epsilon$, obtendo a como mostra a Equação 46.

$$\left(\frac{d\Phi}{d\epsilon}\right)_{\epsilon=0} = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial \bar{y}} \eta + \frac{\partial f}{\partial \bar{y}'} \eta'\right) dx = 0 \quad (46)$$

Como a Equação 46 é verdadeira para um η arbitrário, se for possível colocar essa equação em função apenas de η será interessante. Essa eliminação pode ser feita por meio de uma integração por partes como pode ser visto no segundo termo da Equação 46, levando à Equação 47.

$$\left(\frac{d\Phi}{d\epsilon}\right)_{\epsilon=0} = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial \bar{y}} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial \bar{y}'}\right)\right) \eta dx = 0 \quad (47)$$

Com isso, dado a arbitrariedade da função η , conclui-se que o integrando da Equação 47 deve ser sempre nulo. Dessa forma obtêm-se a conhecida equação de Euler-Lagrange.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y'} \right) \right) = 0 \quad (48)$$

A Equação 48 é uma condição necessária para a existência de um extremo. Isto é, seja $y(x)$ uma função que minimiza o funcional expresso pela Equação 42, então a equação de Euler-Lagrange (Equação 48) deve ser satisfeita.

Adicionalmente, a análise matemática desenvolvida pode ser utilizada para definir matematicamente o conceito de derivada funcional. Seja um funcional definido pela Equação 42, então a derivada funcional em relação a $f(x)$ é definida através de

$$\left(\frac{d}{d\epsilon} J[f + \epsilon\eta] \right)_{\epsilon=0} = \int \eta(x) \frac{\delta J}{\delta f(x)} dx \quad (49)$$

com

$$\frac{\delta J}{\delta f(x)} = \left(\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y'} \right) \right) \quad (50)$$

Dessa forma, podemos concluir que se $y(x)$ é ponto estacionário do funcional definido pela Equação 42, então como condição necessária de estacionariedade, a derivada funcional deve ser nula.

Procedendo de forma análoga, se J é uma função de N funções reais, como por exemplo N distribuições de densidade, a derivada funcional é definida como uma extensão como visto na Equação 51.

$$\left(\frac{d}{d\epsilon} J[f_1 + \epsilon\sigma_1, \dots, f_N + \epsilon\sigma_N] \right)_{\epsilon=0} = \int \sum_{k=1}^N \sigma_k(x) \frac{\delta J}{\delta f_k(x)} dx \quad (51)$$

Sendo

$$\frac{\delta J}{\delta f_k(x)} = \left(\frac{\partial f}{\partial y_k} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y'_k} \right) \right) \quad (52)$$

Das definições acima postuladas, derivam-se todas as regras práticas de diferenciação funcional comumente empregadas. Em particular, é possível mostrar que a derivada funcional possui propriedades similares às derivadas de funções reais usuais, como por exemplo regra da soma, produto e regra da cadeia.

3.2. Cálculo da DFT

Conforme mencionado, para um sistema com temperatura, volume e potenciais químicos fixos, a condição de equilíbrio termodinâmico é expressa através do mínimo do grande potencial. Conforme visto na seção anterior, essa condição pode ser expressa matematicamente pela Equação 53.

$$\frac{\delta\Omega[\rho_k]}{\delta\rho_j(r')} = 0 \quad (53)$$

Aplicando a condição de equilíbrio à Equação 6 e assumindo que a energia livre de Helmholtz possa ser repartida em contribuição ideal e residual, a exemplo do que foi feito anteriormente, é possível deduzir

$$\rho_i(r') = \rho_{b,i} \exp \left[\frac{\mu_i^{res}}{kT} - \frac{\delta A^{res}[\rho_k]}{\delta\rho_i(r')} - \frac{V_j^{ext}(r')}{kT} \right] \quad (54)$$

dessa forma, a condição de mínimo do grande potencial pode ser reduzida a resolução do conjunto de equações não lineares expressa pela Equação 54, de onde pode-se obter a distribuição de densidade do fluido no interior de um poro.

4. Metodologia Numérica

Conforme visto na seção anterior, no formalismo da DFT, a distribuição de densidade de um fluido não homogêneo, pode ser prontamente obtida por meio da resolução de um conjunto de equações não-lineares. Entretanto, dada a complexidade típica das formulações funcionais envolvidas para maioria dos casos de interesse, o problema em questão não é possível de se resolver analiticamente. Dessa forma, é necessário a aplicação de métodos numéricos para a obtenção de resultados. Nessa seção serão discutidas as técnicas numéricas empregadas no processo de solução da Equação 54, bem como utilizadas para obtenção das isotermas de adsorção.

4.1. Método de Topliss

Conforme mencionado anteriormente, o volume, a temperatura e o potencial químico do componente no reservatório volumar devem ser especificados como primeiro passo para gerar isotermas de adsorção por meio da DFT. Experimentalmente, entretanto, a pressão do reservatório volumar é especificada. Dessa forma, faz-se necessário calcular o potencial químico do componente para uma dada pressão e temperatura do reservatório. Para isso, uma equação de estado consistente com a formulação da DFT para o fluido não homogêneo é utilizada para a fase volumar e, dado um valor de pressão, a densidade do reservatório é calculada.

Neste trabalho, foram utilizadas as equações de Carnahan-Starling e PC-SAFT, com algumas modificações, para o cálculo das propriedades do reservatório. No caso da equação de Carnahan-Starling, foi adicionado um termo relativo a atrações dispersivas compatível com o utilizado na modelagem de campo médio da DFT. No caso da PC-SAFT, foram utilizados apenas os termos de esfera rígida e de atrações dispersivas, sendo removidos os termos de cadeia rígida e associativo presentes no trabalho de Gross e Sadowski (2001). As equações de Carnahan-Starling com o termo atrativo e PC-SAFT podem ser observadas nas Equações 56 e 57, respectivamente.

$$\frac{PV}{kT} = \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3} + \frac{8\pi\rho\sigma^3\epsilon\left(\frac{\sigma^3}{rc^3}-1\right)}{3kT} \quad (55)$$

$$\frac{A}{kT} = \frac{A^{gi}}{kT} + \frac{A^{hs}}{kT} + \frac{A^{disp}}{kT} \quad (56)$$

Sendo

$$\eta = \frac{\pi \sigma^3}{6 V} \quad (57)$$

$$\frac{A^{hs}}{kT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (58)$$

$$\frac{A^{disp}}{kT} = 2\pi\rho m^2 I_1 \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 - \pi\rho m^3 C_1 I_2 \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (59)$$

Em que os ζ_n são dados pela Equação 60 e rc é conhecido como uma distância limite em que, acima dela, o potencial não é tem mais nenhum efeito sobre os átomos ou moléculas do fluido. Usualmente, é utilizado o valor dado para esse parâmetro é de $rc = 5\sigma$.

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{ncomp} x_i m_i d_i^n \quad (60)$$

Todos os outros termos da Equação 59 são apresentados no Capítulo 3.

Lembrando que a equação PC-SAFT pode ser expressa em termos de pressão realizando a seguinte operação.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P \quad (61)$$

As equações de estado normalmente possuem mais de um valor de densidade para o mesmo valor de pressão, caso ao contrário, não seria capaz de prever transições de fase. Entretanto, se a temperatura de operação for maior que a temperatura crítica, a mudança de fase não acontece e, com isso, só existe um valor de densidade associado a cada valor de pressão. Essa diferença pode ser observada na Figura 4. Como estratégia numérica, nesse trabalho, foi utilizado o método de Topliss et al. (1988) para determinação a densidade da fase volumar. O algoritmo geral desse método é resumido na Figura 5.

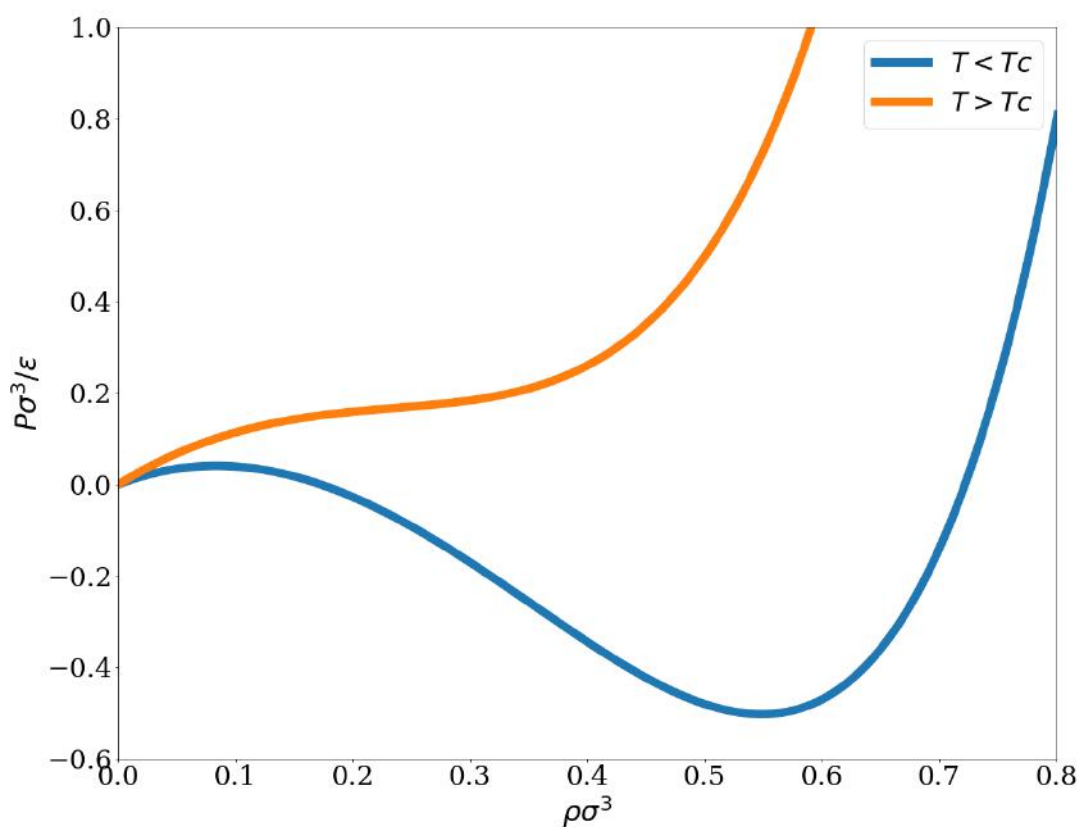


Figura 4 – Comportamento da pressão com relação à densidade em temperaturas abaixo e acima da temperatura crítica.

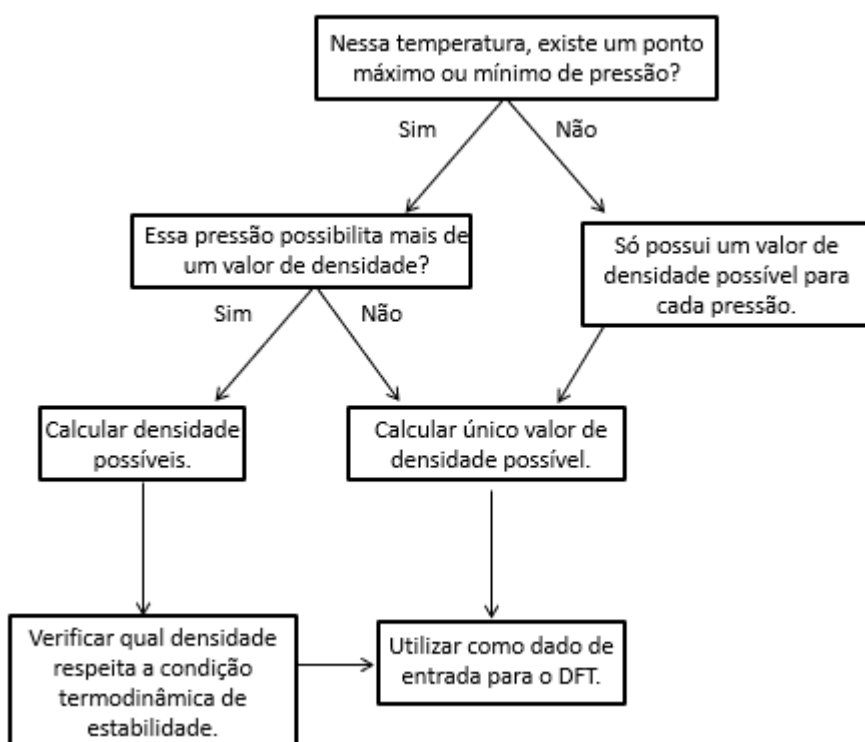


Figura 5 – Método de Topliss utilizado no trabalho.

A primeira etapa do referido método consiste em verificar se, para uma dada temperatura, existe ponto de máximo ou mínimo de pressão. Para isso, primeiramente, é calculado a derivada da pressão com relação à densidade para aquela dada temperatura com base na equação de estado escolhida. Após isso, é necessário verificar qual é o valor mínimo dessa derivada dentro do intervalo possível de valores de densidade. Caso o valor mínimo seja positivo, significa que em nenhum momento essa derivada passa pelo zero, ou seja, o valor da pressão em função da densidade não possui extremos, então ela só possui um valor de densidade possível para cada pressão. Essa verificação é efetuada numericamente através do método da seção áurea.

De forma geral, o método da seção áurea é utilizado para resolver problemas de otimização envolvendo funções de uma variável real e apresentam apenas um extremo global em um intervalo $[a, b]$ conhecido. Este intervalo é conhecido como intervalo de incerteza, uma vez que não se sabe a localização exata do ponto de ótimo. A ideia desse método numérico é diminuir o intervalo de incerteza de forma iterativa e, a uma taxa igual a razão áurea, até que o critério de convergência seja satisfeito (ROSA, 2016).

Uma vez verificado que, para uma dada temperatura, só existe um valor de densidade para cada valor de pressão, a densidade pode ser calculada pela utilização de um método numérico conveniente, dando como estimativa inicial qualquer valor de densidade com sentido físico. Nesse trabalho, foi utilizado o método de Newton-Raphson.

Caso o valor mínimo da derivada da pressão com relação à densidade seja negativo, então em algum momento essa derivada passa pelo zero e com isso o valor da pressão em função da densidade possui extremos. Portanto, deve-se analisar se a pressão especificada possibilita mais de um valor de densidade. Novamente então é utilizado o método da seção áurea. Entretanto, dessa vez, o método é usado para determinar quais são os valores mínimos e máximos de pressão possível para o sistema.

Em posse dos valores máximo e mínimo da pressão, verifica-se se a pressão que está sendo utilizado como dado de entrada naquele momento é maior que o valor máximo da pressão ou menor que o valor mínimo. Caso uma dessas afirmações seja verdadeira, significa que essa pressão leva a apenas um valor de densidade, uma vez que ela já está na parte puramente crescente da função. Sendo assim, o método de Newton-Raphson pode ser utilizado diretamente com apenas uma estimativa inicial. Caso as duas afirmações sejam falsas, então existem mais de um valor de densidade possível para a pressão especificada. Com base nisso, são calculados então os valores possíveis pelo método de Newton-Raphson e é verificado qual das densidades respeita a condição de termodinâmica estabilidade, ou seja, qual leva a um menor de energia de Gibbs.

Nesse trabalho, o método de Topliss foi utilizado para resolução das equações volumares consistentes com as duas aproximações dispersivas, isto é, aproximação de campo médio e PC-SAFT, através da utilização de uma rotina computacional desenvolvida em FORTRAN.

4.2. Método de cálculo da DFT

Tendo sido especificado o potencial químico do reservatório vular, a Equação 54 pode ser resolvida por método numérico. Para isso, o interior do poro foi discretizado em uma malha regular de espaçamento $0,01\sigma$. Como estratégia de solução da equação não-linear, o método de Picard foi utilizado. As integrações numéricas foram efetuadas pelo método do trapézio.

Após determinarmos a distribuição do fluido no interior do poro, a densidade adsorvida média para as respectivas pressão e temperatura especificadas pode ser obtida pela integração

$$\langle \rho \rangle(P, T) = \frac{1}{H} \int_0^H \rho(z) dz \quad (62)$$

4.3. Sistema estudado

O sistema estudado foi de adsorção de argônio em poros de grafita com dois tamanhos diferentes, em diferentes temperaturas e utilizando dois modelos distintos de DFT.

Os tamanhos de poros escolhidos foram 0,7 nm, 2,0 nm e 3,3 nm para ser possível observar a transição entre microporo e mesoporo. As temperaturas utilizadas neste estudo foram 87,4K, que representa a temperatura de ebulição do argônio a 1 atm, 100K e 120K, que são temperaturas em que o argônio se encontra totalmente no estado gasoso, a 1 atm. Por fim, foram utilizados modelos de DFT que consideram apenas aproximação do funcional da energia de Helmholtz para interações entre esferas rígidas, tendo como base a equação de estado de Carnahan-Starling e outra aproximação considerando também as interações dispersivas da equação de estado PC-SAFT.

Todos os parâmetros necessários para a análise relativos ao poro e ao argônio podem ser encontradas nas tabelas a seguir, Tabela 2 e Tabela 3. Os parâmetros relativos à equação de estado PC-SAFT são expostos por Gross e Sadowski (2001).

Tabela 2 - Parâmetros relativo ao poro de grafita para análise de DFT.

Parâmetro	Valor
Tamanhos do poro	0,7 nm
	2,0 nm
	3,3 nm
$\frac{\epsilon_i^{sf}}{k}$	55 K
σ_i^{sf}	3,35 Å
Δ	3,35 Å

Fonte: Landers et al. (2013).

Tabela 3 - Parâmetros do argônio para análise de DFT.

Modelo	ϵ/k	σ	T
Campo Médio	118,05 K	3,305 Å	87,4 K
			100 K
			120 K
PC-SAFT	122,23 K	3,478 Å	87,4 K
			100 K
			120 K

Fonte: Landers et al. (2013) e Gross e Sadowski (2001).

5. Resultados

Após realizar toda a metodologia, é possível obter os perfis de densidade no interior do poro e as isotermas de adsorção. Com isso, pode-se verificar algumas propriedades importantes do sistema estudado e observar como os diferentes modelos de DFT interferem no resultado final.

A distribuição de densidade foi analisada para a maior pressão estudada, no caso, 1 atm. O eixo y dos gráficos apresentados representa a densidade relativa adsorvida e o eixo X representa a razão entre o tamanho do poro e o tamanho da molécula estudada.

No caso das isotermas de adsorção, o eixo y dos gráficos representa a densidade relativa média adsorvida e o eixo X representa a razão entre a pressão e uma pressão de referência P_0 que, nos casos estudados, é igual a 1 atm.

5.1. Campo Médio

Observando os perfis de densidade para os 3 diferentes tamanhos de poro e para as 3 diferentes temperaturas, é possível verificar, por meio da Figura 6, que no poro de 0,7 nm ($\frac{H}{\sigma} = 2$), a distribuição de densidade se concentra apenas no centro do poro, que é a região onde a presença do potencial repulsivo não é verificado. As duas paredes do poro exercem o mesmo potencial repulsivo, empurrando o fluido para o centro do poro. O efeito de confinamento é grande e as forças repulsivas dominam. Também é possível observar que, quanto maior a temperatura do sistema, menor é a densidade adsorvida. Esse resultado é, a princípio, esperado para todas as isotermas de gases em sólidos. Devido aos efeitos entrópicos, o aumento da temperatura deve desfavorecer a adsorção. Outra forma de ver, como a adsorção é um processo exotérmico, o aumento de temperatura de desfavorecer a adsorção.

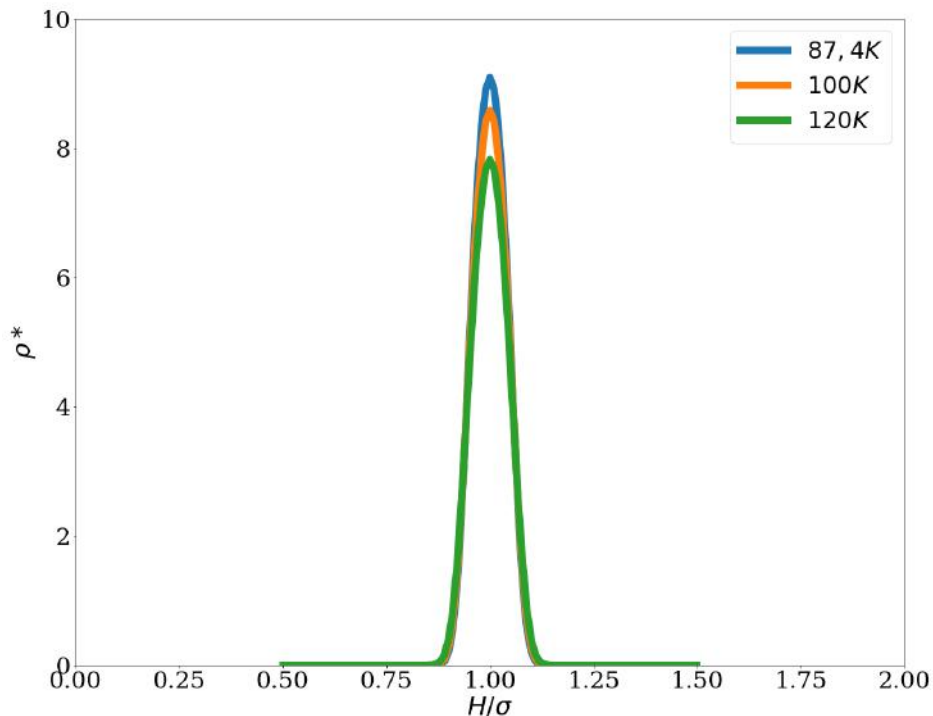


Figura 6 – Perfis de densidade em poro de 0,7 nm utilizando o modelo de Campo Médio para diferentes temperaturas, a 1 atm.

Na Figura 7, que representa o poro de 2,0 nm ($\frac{H}{\sigma} = 6$), é possível observar que diferente do poro de 0,7 nm, a densidade se distribui ao longo de todo o poro. Neste caso, existe uma concentração maior mais próximo da parede e concentrações menores distribuídas no meio do poro. A posição em que esses picos se formam é determinado por um balanço entre a parcela repulsiva e atrativa do potencial externo. Quando o tamanho do poro é muito pequeno, a contribuição repulsiva é muito maior do que a contribuição atrativa em praticamente toda a extensão do poro. Porém, em $\frac{H}{\sigma} = 1$, o fluido sofre uma atração da parede que faz com que seja formado o pico de densidade. À medida que o tamanho do poro vai aumentando, a atração nesse ponto continua a mesma, formando o pico novamente. Entretanto, devido a existência de um potencial repulsivo de esfera rígida entre as moléculas do próprio fluido, depois de certa densidade nesse ponto, o fluido começa a se espalhar para o centro do poro de modo a ficar em uma região em que o balanço entre os potenciais seja favorável. É verificado, como esperado, o mesmo comportamento da densidade média adsorvida com a temperatura, o aumento de temperatura desfavorece a adsorção.

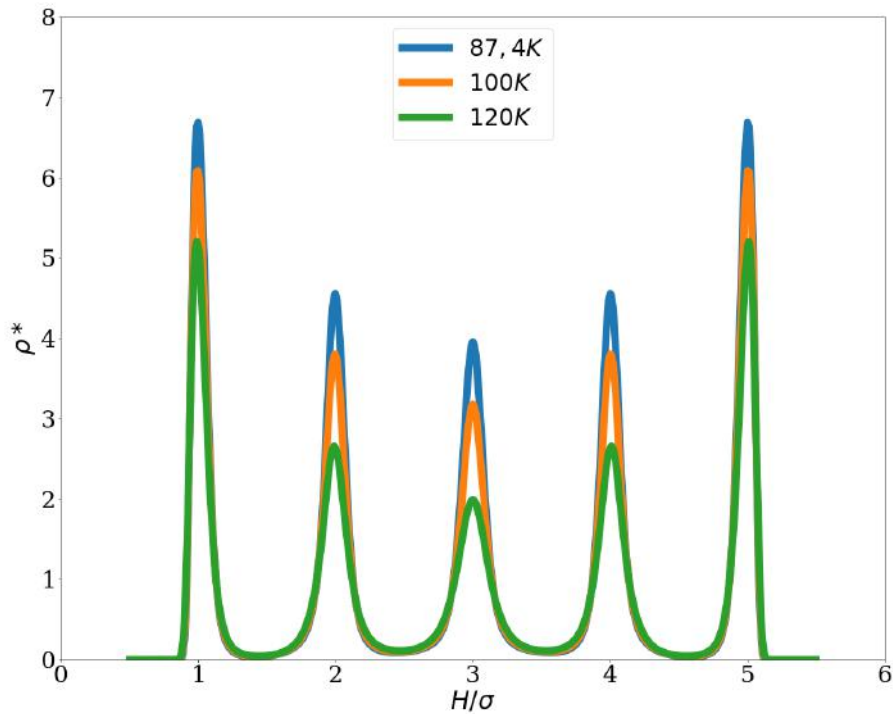


Figura 7 – Perfis de densidade em poro de 2,0 nm utilizando o modelo de Campo Médio para diferentes temperaturas, a 1 atm.

Na Figura 8, que representa o poro de 3,3 nm ($\frac{H}{\sigma} = 10$), é possível observar um comportamento bastante parecido com o caso anterior com relação à distribuição de densidade ao longo do poro e ao comportamento do sistema com o aumento da temperatura. Porém, é verificado que a distribuição de densidade do sistema com temperatura de 120K se concentra, quase que exclusivamente, próximo da parede, ou seja, a probabilidade de encontrar argônio no centro do poro é praticamente zero, a 120K e 1 atm.

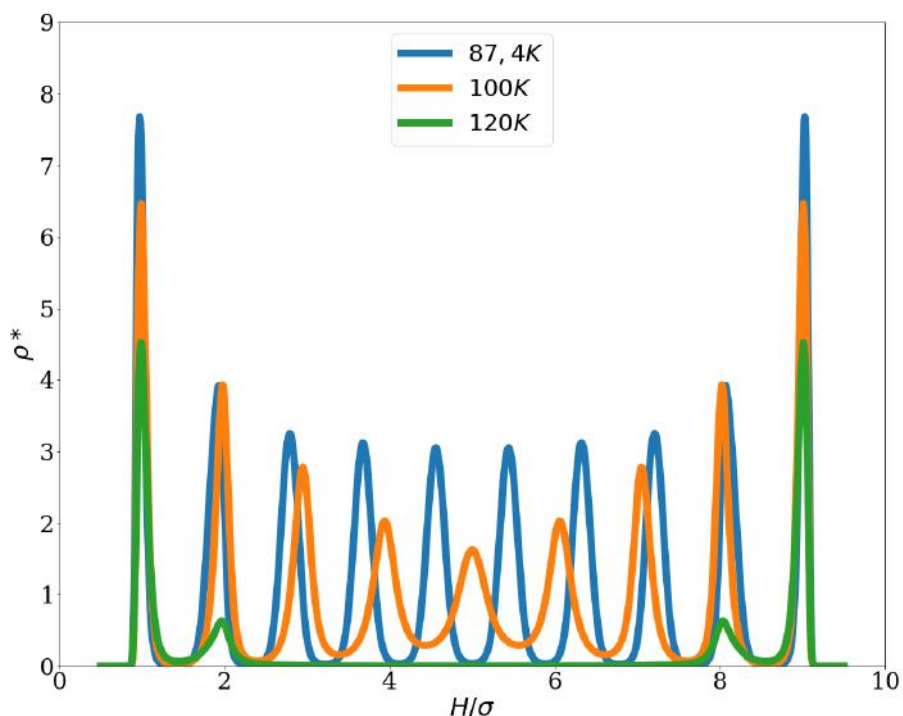


Figura 8 – Perfis de densidade em poro de 3,3 nm utilizando o modelo de Campo Médio para diferentes temperaturas, a 1 atm.

Com base nos perfis de densidade calculados em diferentes pressões volumares (de 0 até 1 atm) foi possível construir isotermas de adsorção para cada um dos sistemas abordados acima. Naturalmente, as isotermas possuem características que refletem os comportamentos que foram discutidos nos perfis de densidade.

É possível observar na Figura 9 as isotermas obtidas em poros de 0,7 nm nas três temperaturas. É possível verificar que quanto maior a temperatura do sistema, menor é a densidade média adsorvida no poro devido aos efeitos entrópicos ou devido ao fato que o processo de adsorção seja exotérmico, como observado na literatura (DO NASCIMENTO et al., 2014). Além disso, é possível verificar que todas as isotermas são do tipo I, uma vez que o poro analisado é um microporo, de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1985).

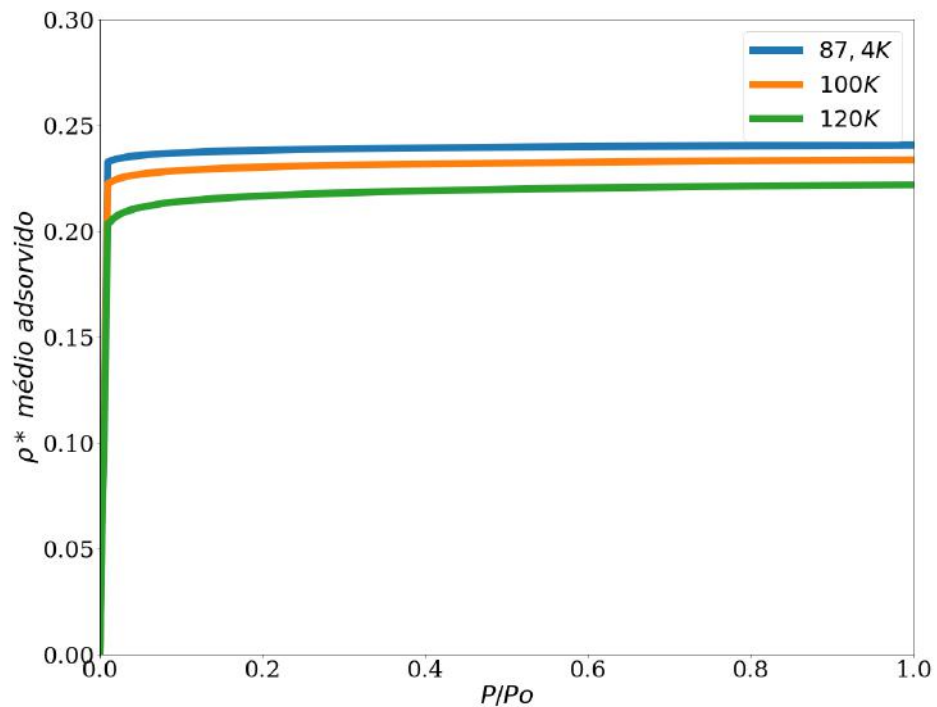


Figura 9 – Diferentes isoterma em poros de 0,7 nm utilizando o modelo de Campo Médio.

Na Figura 10, que representa as isoterma obtidas em poros de 2,0 nm, é verificado o mesmo efeito da temperatura discutida anteriormente. Entretanto, observam-se degraus nas isoterma de 100K e 120K que representam a formação de múltiplas camadas no interior do poro (isoterma do tipo IV), uma vez que o poro analisado é um mesoporo, sendo coerente com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1985). No caso da isoterma de 87,4 K, é possível observar um formato semelhante às isoterma de tipo I, o que não era esperado para esse tamanho de poro.

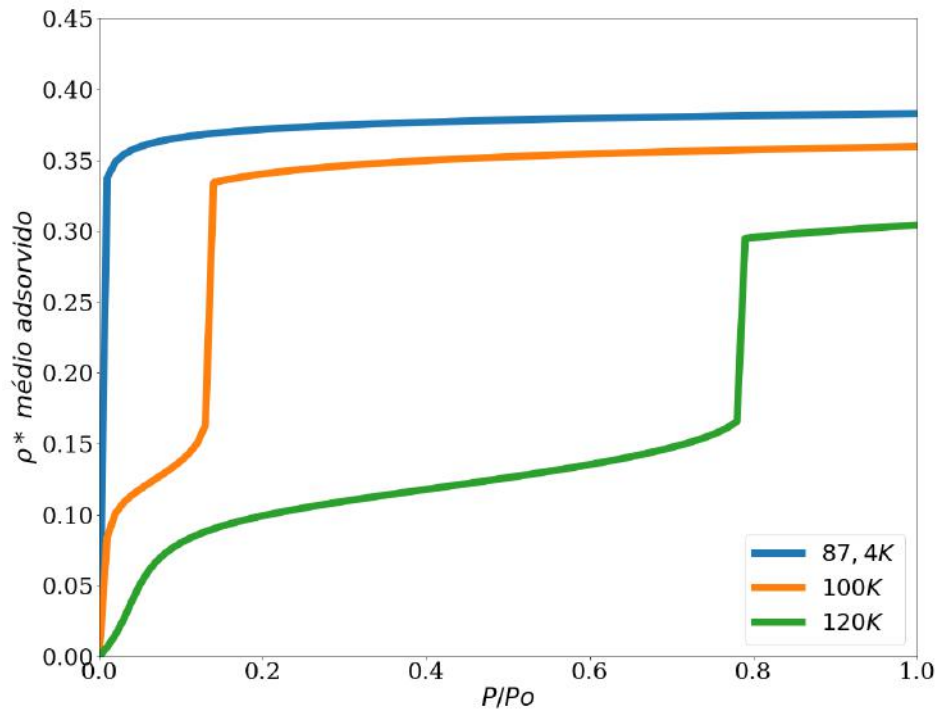


Figura 10 – Diferentes isotermas em poros de 2,0 nm utilizando o modelo de Campo Médio.

Quando as isotermas obtidas em poros de 3,3 nm são observados na Figura 11, novamente é verificado a mesma relação de temperatura discutida nos outros casos. Neste caso, como o tamanho do poro é maior, a isoterma de 87,4K já apresenta formação de múltiplas camadas representada pelos degraus, assim como a isoterma de 100K. Entretanto, como discutido anteriormente, o perfil de densidade deste tamanho de poro a 120K não se distribuiu no interior do poro, ficando retido apenas próximo da parede. Como consequência, a isoterma de adsorção não apresentou fase densa (densidade média alta) dentro do poro, pelo menos no intervalo de pressão estudado.

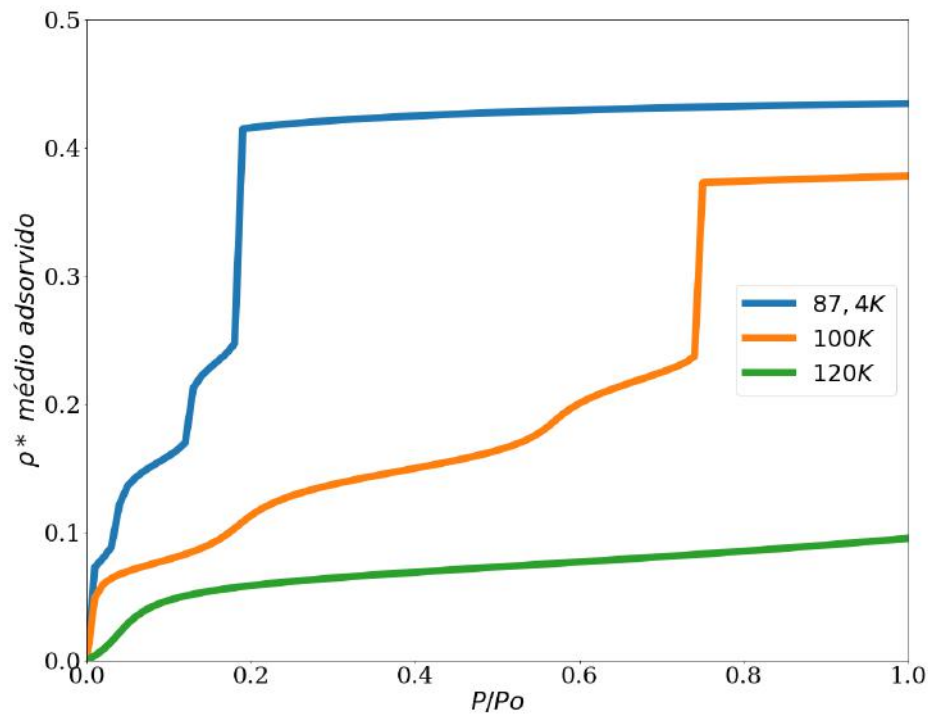


Figura 11 – Diferentes isotermas em poros de 3,3 nm utilizando o modelo de Campo Médio.

No que diz respeito a relação dos diferentes tamanhos de poro e a densidade média adsorvida, é verificada nas figuras a seguir, Figura 12 e Figura 13 que, independente da temperatura, o maior tamanho de poro sempre consegue adsorver uma quantidade maior de fluido em pressões mais elevadas, simplesmente por motivo de espaço disponível. No caso da Figura 14, isso não é observado pelo mesmo motivo discutido anteriormente sobre o perfil de densidade média no poro de 3,3 nm na temperatura de 120K, em que na pressão máxima analisada (1 atm) ainda não tinha ocorrido a saturação da isoterma.

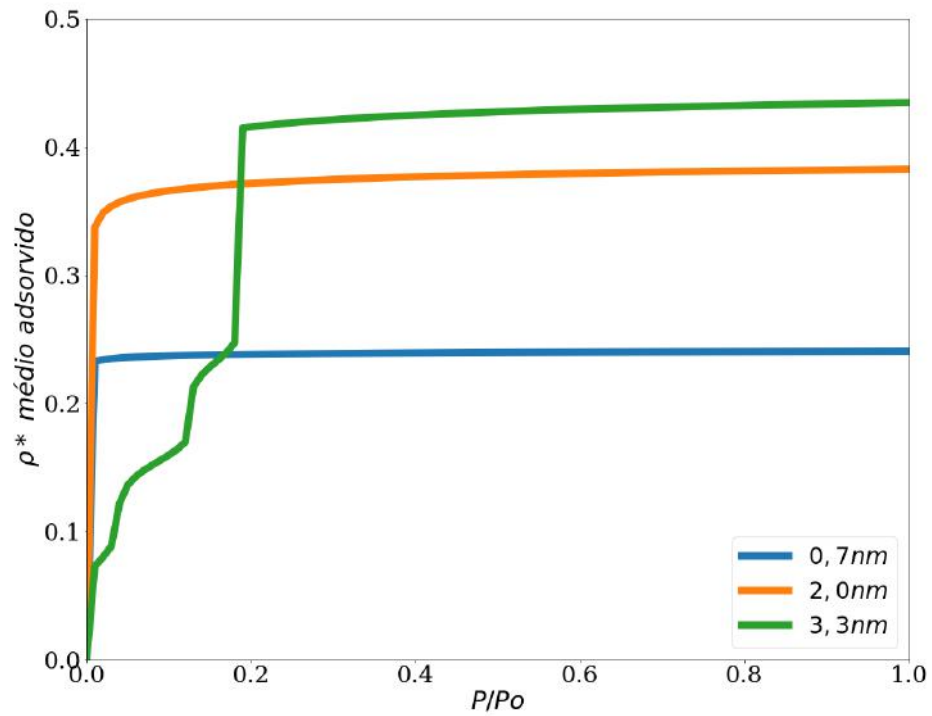


Figura 12 – Isotherma a 87,4 K utilizando o modelo de Campo Médio em diferentes tamanhos de poro.

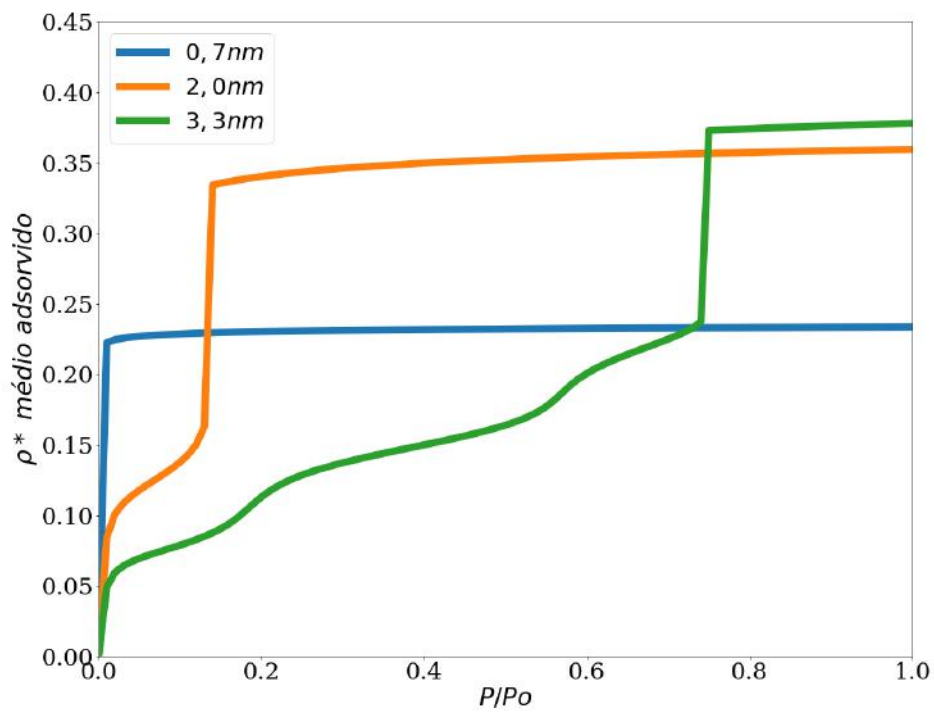


Figura 13 – Isotherma a 100 K utilizando o modelo de Campo Médio em diferentes tamanhos de poro.

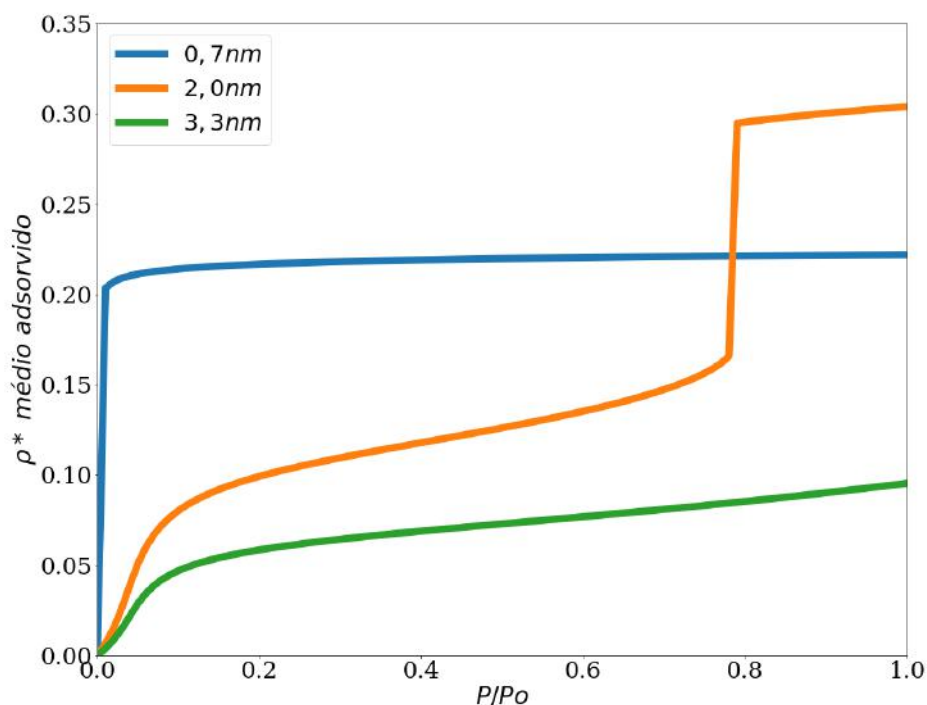


Figura 14 – Isoterma a 120 K utilizando o modelo de Campo Médio em diferentes tamanhos de poro.

5.2. PC-SAFT

A Figura 15 mostra que, para o poro de 0,7 nm ($\frac{H}{\sigma} = 2$), a distribuição de densidade em diferentes temperaturas obtida pelo modelo PC-SAFT são bem parecidas entre si e o fluido se concentra totalmente na parte central do poro. O motivo desse fenômeno é o mesmo já discutido no Item 5.1, em que as duas paredes do poro exercem forças repulsivas empurrando o fluido para o centro do poro. A dependência inversamente proporcional da densidade com a temperatura é novamente verificada quando se observa que quanto maior a temperatura do sistema, menor a densidade adsorvida pelo poro.

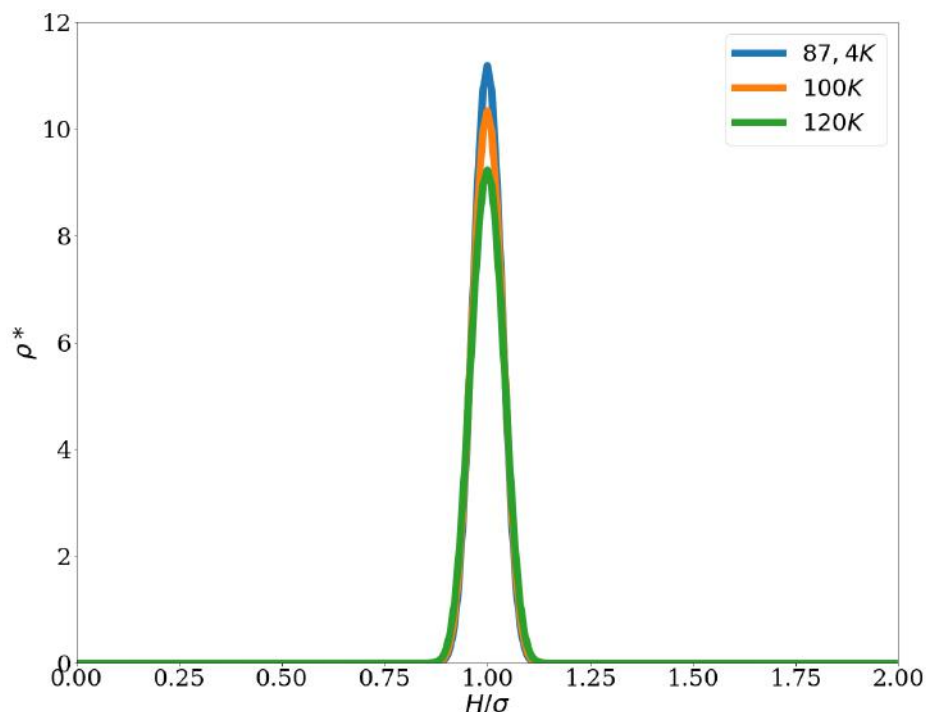


Figura 15 – Perfis de densidade em poro de 0,7 nm utilizando o modelo PC-SAFT para diferentes temperaturas, a 1 atm.

Por meio da Figura 16, é possível observar a distribuição de densidade em diferentes temperaturas do poro de 2.0 nm ($\frac{H}{\sigma} = 6$) utilizando o modelo PC-SAFT. Verifica-se que, para as temperaturas de 87,4K e 100K, o fluido se distribui melhor dentro do poro devido ao maior espaço disponível. Entretanto, a distribuição de densidade a 120K mostra que o fluido se concentra preferencialmente na região mais próxima da parede, ou seja, o fluido não se distribui para dentro do poro. Isso acontece provavelmente porque, nessa temperatura e pressão, a densidade média é pequena e as forças dominantes são as atrativas com as paredes do poro. Como esperado, é possível verificar a dependência da densidade média com a temperatura, já discutida no item anterior.

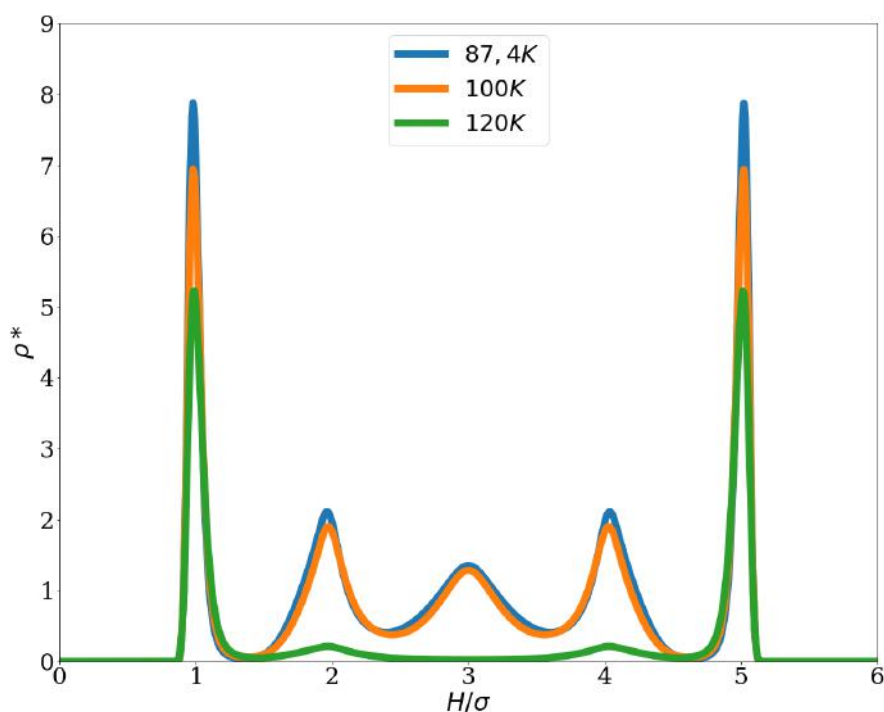


Figura 16 – Perfis de densidade em poro de 2,0 nm utilizando o modelo PC-SAFT para diferentes temperaturas, a 1 atm.

É possível verificar, na Figura 17, o perfil de densidade em diferentes temperaturas do modelo PC-SAFT em poro de 3,3 nm ($\frac{H}{\sigma} = 10$). Observa-se que a distribuição de densidade do sistema a 87,4K segue o padrão estudado até o momento. Entretanto, para a isoterma de 100K e 120K, percebe-se que o fluido se concentra majoritariamente na região mais próxima à parede e não consegue se distribuir pelas partes mais internas do poro, provavelmente pelo mesmo motivo apresentado no caso da distribuição de densidade do poro de 2,0 nm a 120K.

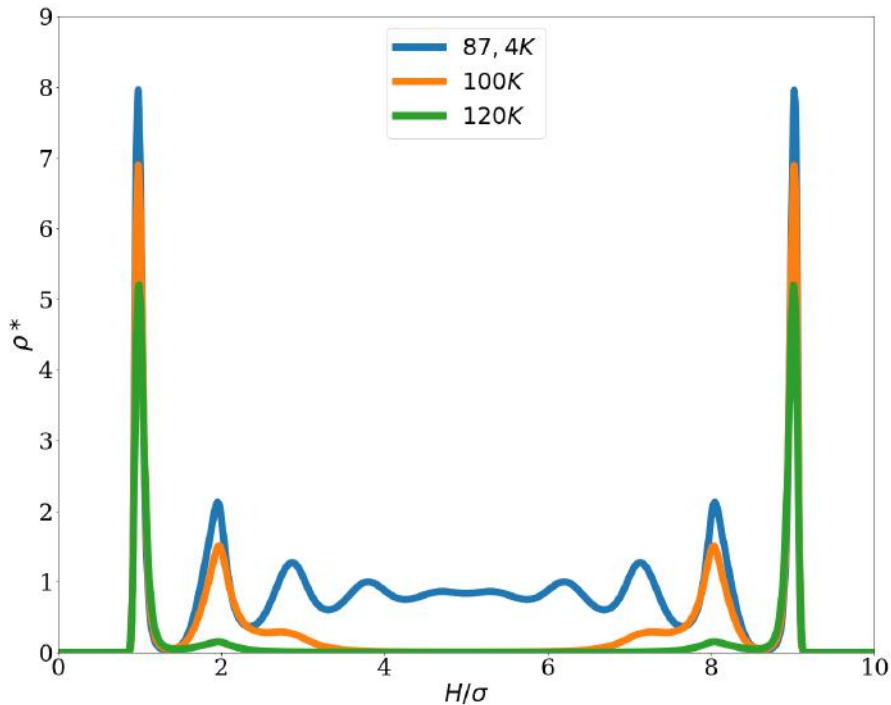


Figura 17 – Perfis de densidade em poro de 3,3 nm utilizando o modelo PC-SAFT para diferentes temperaturas, a 1 atm.

Com base nos perfis de densidade, foram construídas isotermas de adsorção para cada um dos sistemas abordados acima. É importante ressaltar que as isotermas possuem características que refletem os comportamentos que foram discutidos nos perfis de densidade.

Observa-se, na Figura 18, a representação de isotermas obtidas pelo modelo PC-SAFT em poros de 0,7 nm nas três temperaturas estudadas. Percebe-se que quanto maior a temperatura do sistema, menor é a densidade média adsorvida no poro devido a relação entre a densidade e a temperatura já mencionada. Além disso, é possível verificar que todas as isotermas são do tipo I, uma vez que o poro analisado é um microporo.

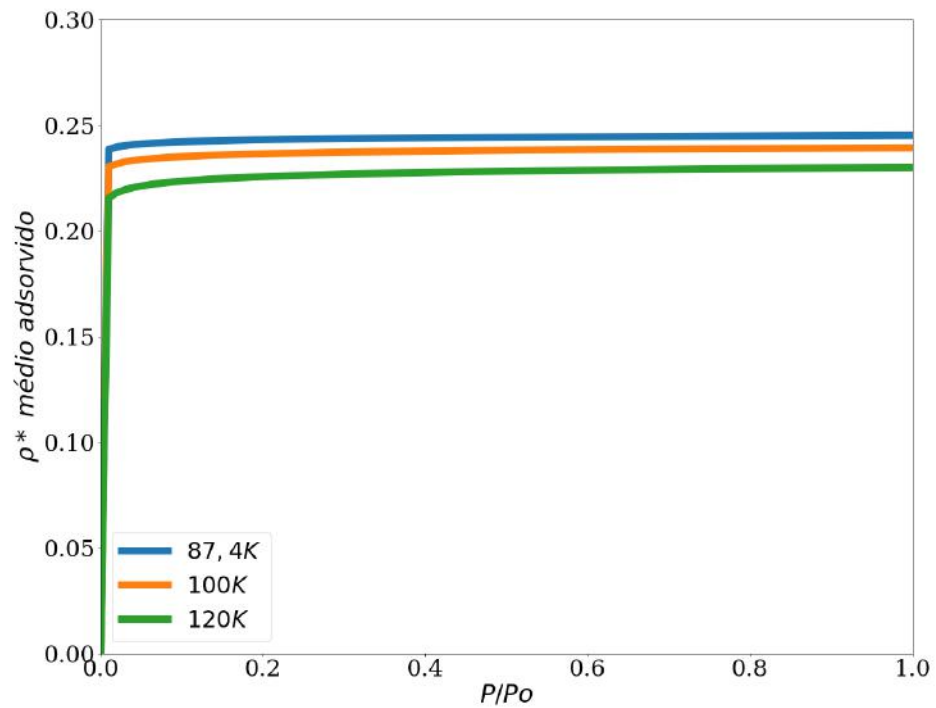


Figura 18 – Diferentes isothermas em poros de 0,7 nm utilizando o modelo PC-SAFT.

A Figura 19 exibe as isothermas obtidas em poros de 2,0 nm. É possível observar que a mesma relação de temperatura discutida anteriormente é válida. Entretanto, observa-se degraus nas isothermas de 87,4K e 100K que representam a formação de múltiplas camadas no interior do poro (isothermas do tipo IV), uma vez que o poro analisado é um mesoporo. No caso da isoterma de 120K, não foi possível analisar de forma mais concreta já que essa combinação de tamanho de poro e temperatura teve a adsorção prejudicada devido as condições do sistema.

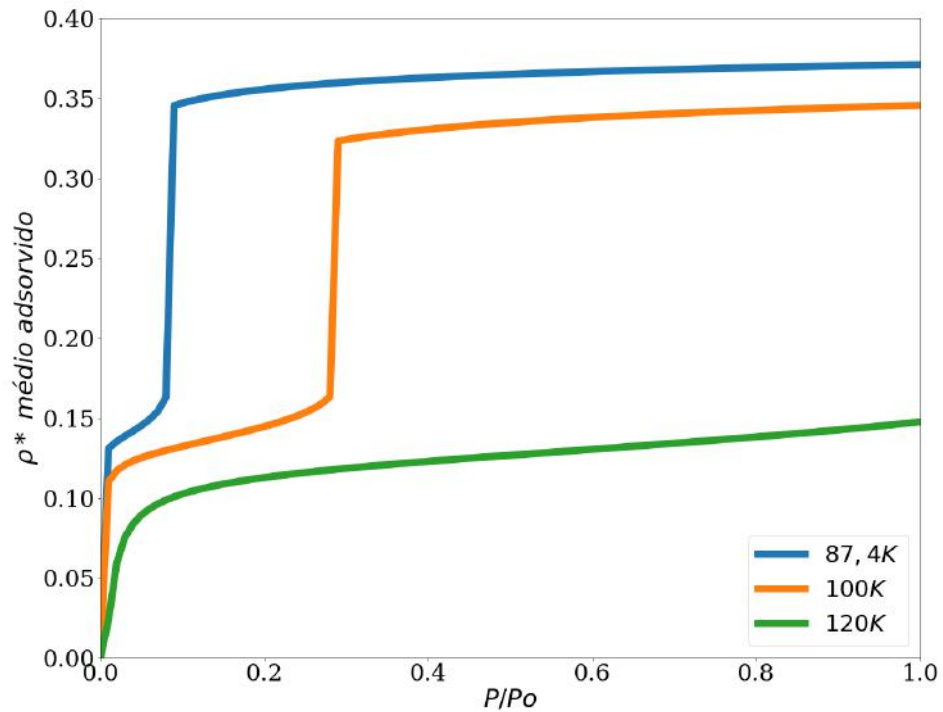


Figura 19 – Diferentes isothermas em poros de 2,0 nm utilizando o modelo PC-SAFT.

Com relação as isothermas obtidas em poros de 3,3 nm que são observados na Figura 20, novamente é verificado a mesma relação de temperatura discutida nos outros casos. A isoterma de 87,4K apresenta formação de múltiplas camadas representada pelos degraus, assim como no caso anterior, porém nas isothermas de 100K e 120K não foi possível verificar as mesmas características por não terem alcançado a saturação.

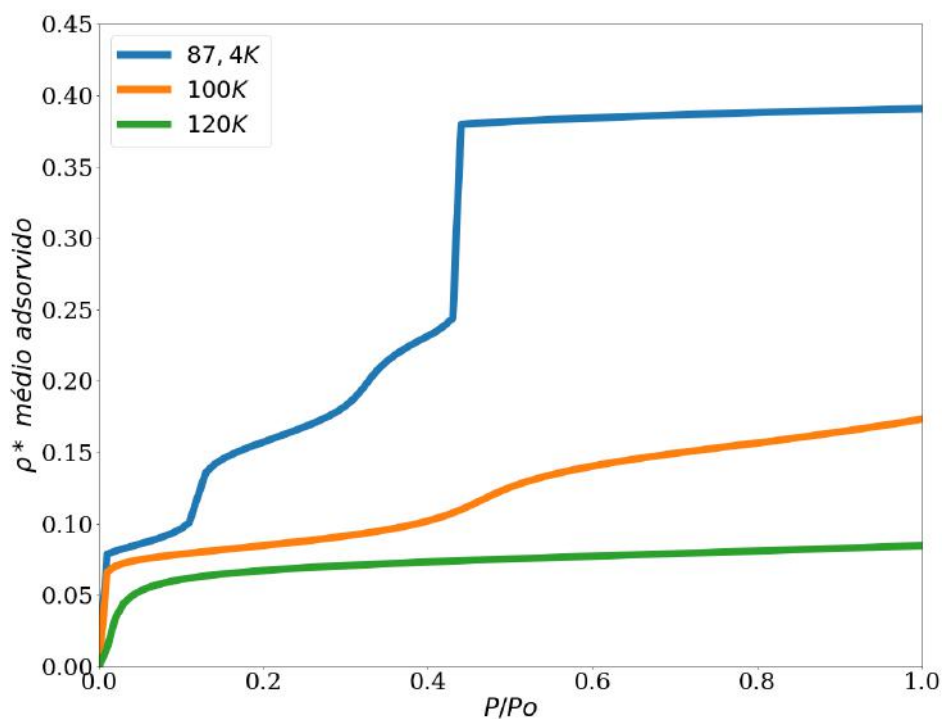


Figura 20 – Diferentes isotermas em poros de 3,3 nm utilizando o modelo PC-SAFT.

Adicionalmente, verifica-se por meio da Figura 21 que, independente da temperatura, o maior tamanho de poro sempre consegue adsorver uma quantidade maior de fluido em pressões elevadas. No caso das figuras a seguir, Figura 22 e Figura 23, isso não é observado pelo mesmo motivo discutido anteriormente sobre a não saturação do poro nas condições analisadas.

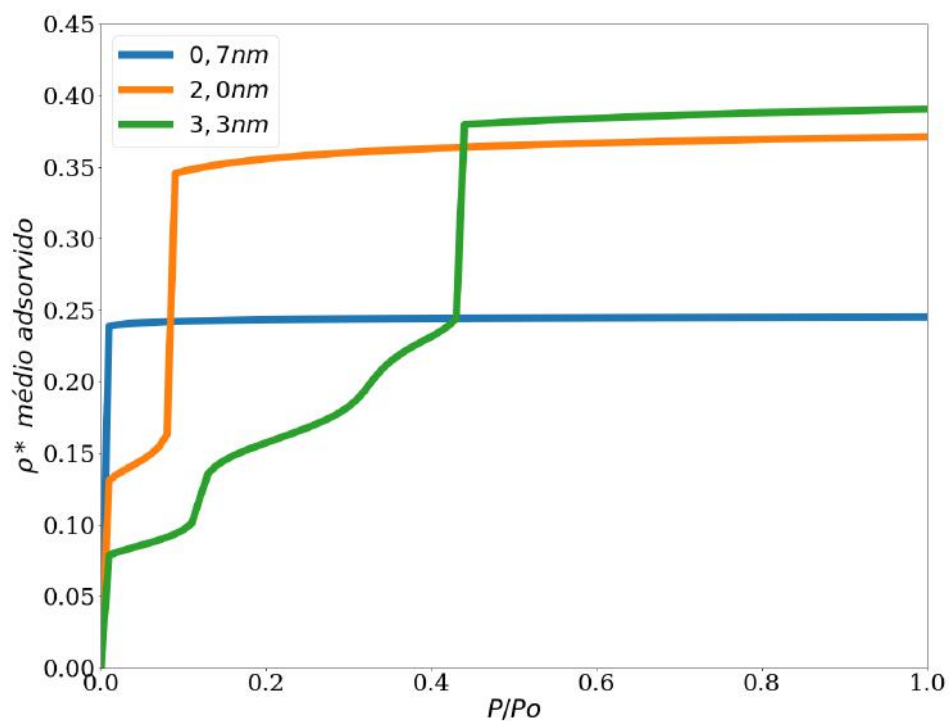


Figura 21 – Isotermas a 87,4 K utilizando o modelo PC-SAFT em diferentes tamanhos de poro.

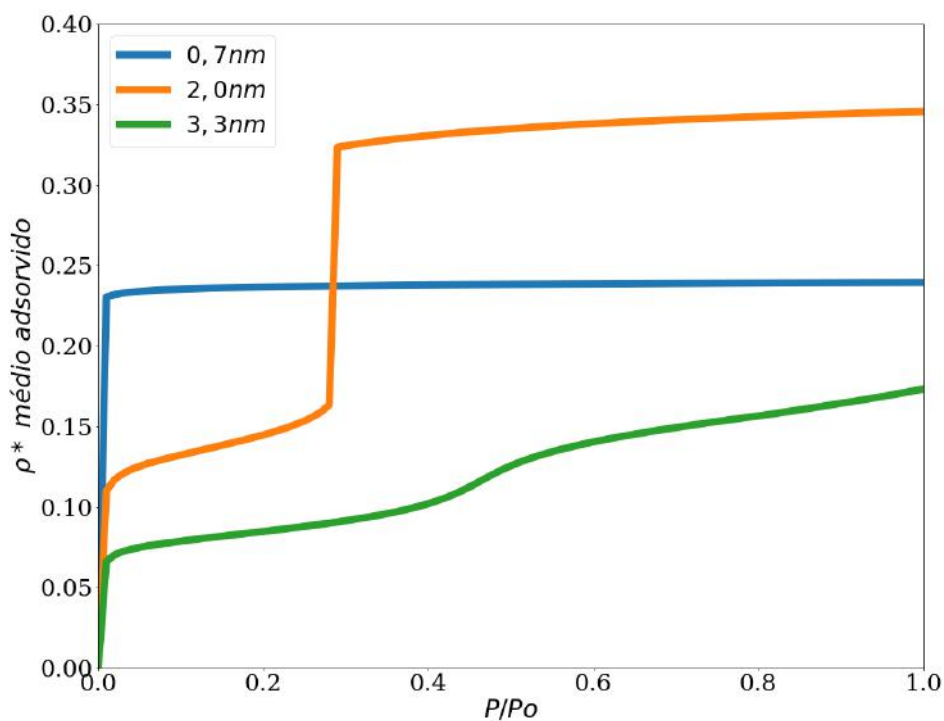


Figura 22 – Isotermas a 100 K utilizando o modelo de PC-SAFT em diferentes tamanhos de poro.

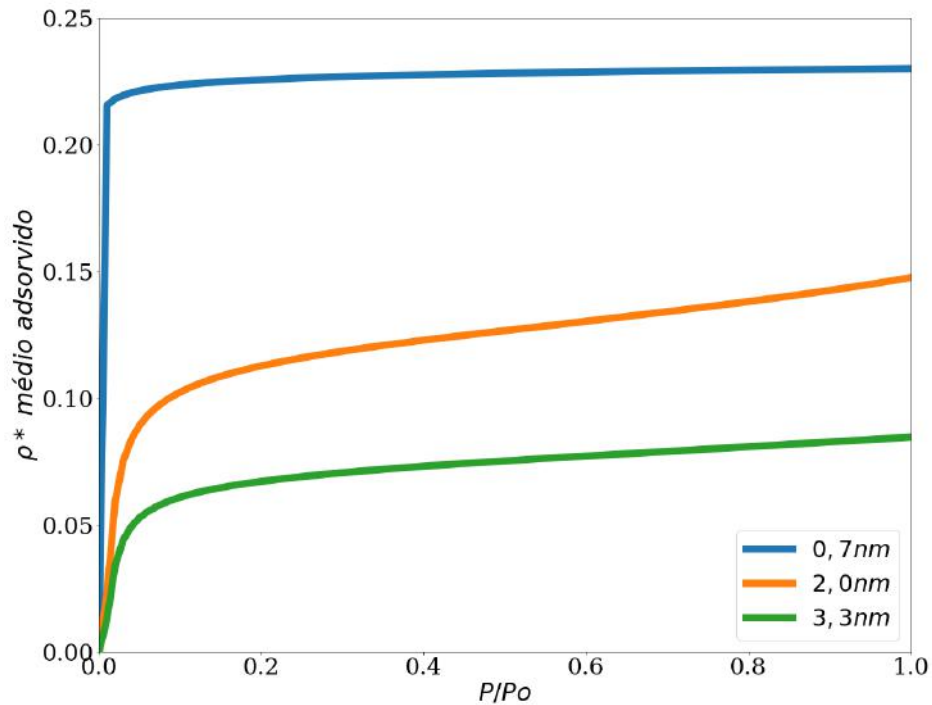


Figura 23 – Isotermas a 120 K utilizando o modelo PC-SAFT em diferentes tamanhos de poro.

5.3. Campo Médio x PC-SAFT

Verifica-se nas Figura 24, Figura 25 e Figura 26 que, ao comparar as distribuições de densidades obtidas pelos modelos de Campo Médio e PC-SAFT para o poro de 0,7 nm, os resultados são semelhantes. Esse é um resultado esperado uma vez que o potencial externo nos dois modelos é igual e quanto menor o tamanho do poro, maior a influência do potencial de parede e menor a influência do funcional da energia de Helmholtz.

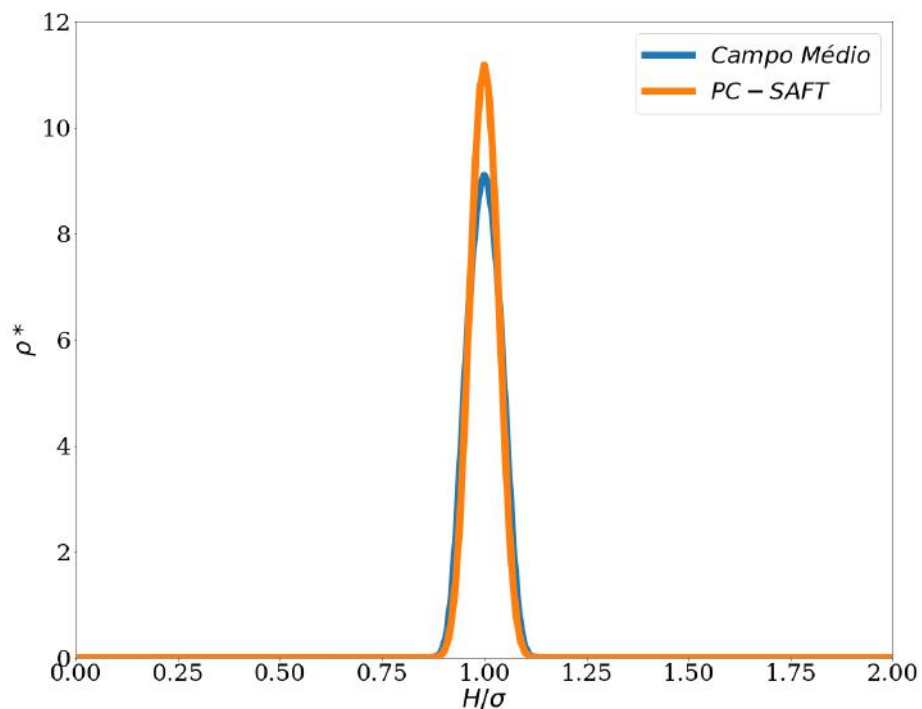


Figura 24 – Perfis de densidade em poro de 0,7 nm a 87,4K utilizando diferentes modelos de DFT a 1 atm.

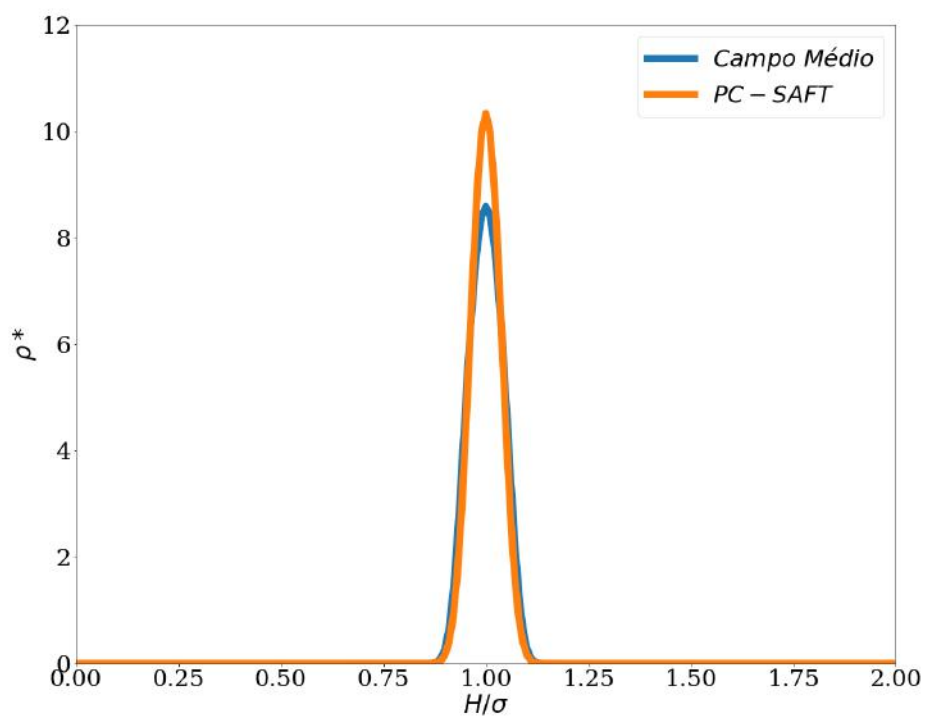


Figura 25 – Perfis de densidade em poro de 0,7 nm a 100K utilizando diferentes modelos de DFT a 1 atm.

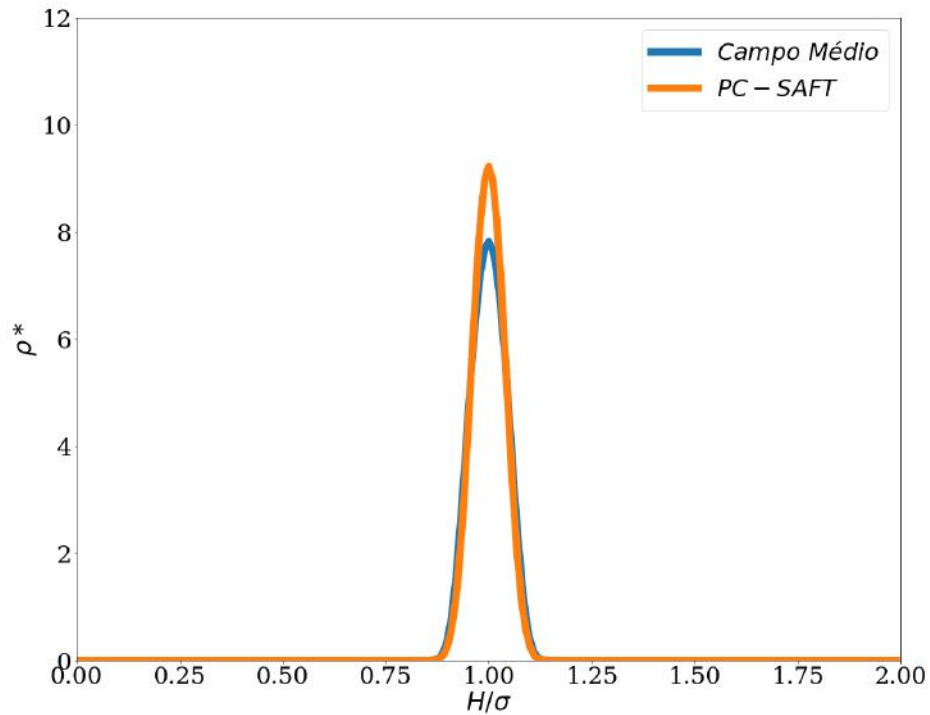


Figura 26 – Perfis de densidade em poro de 0,7 nm a 120K utilizando diferentes modelos de DFT a 1 atm.

Uma vez que o tamanho do poro aumenta, a influência do funcional da energia de Helmholtz começa a aumentar e a do potencial de parede a diminuir devido à relação entre as interações atrativas e repulsivas entre o fluido e a parede. Nas Figura 27, Figura 28 e Figura 29 é possível observar que a distribuição de densidade dos dois modelos para o poro de 2,0 nm já diferem um pouco um do outro. Apesar da localização dos picos serem os mesmos, observa-se que a distribuição PC-SAFT é mais suave que a de Campo médio e, no caso da distribuição do modelo de Campo Médio para a temperatura de 120K, o fluido se distribui totalmente ao longo do poro enquanto para a distribuição do modelo PC-SAFT isso não acontece.

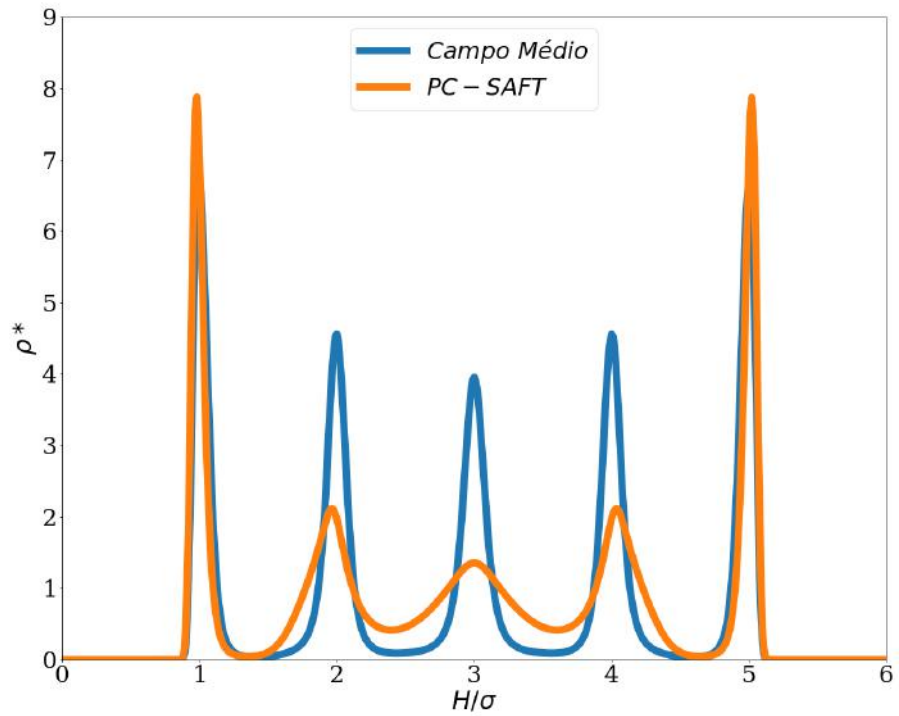


Figura 27 – Perfis de densidade em poro de 2,0 nm a 87,4K utilizando diferentes modelos de DFT a 1 atm.

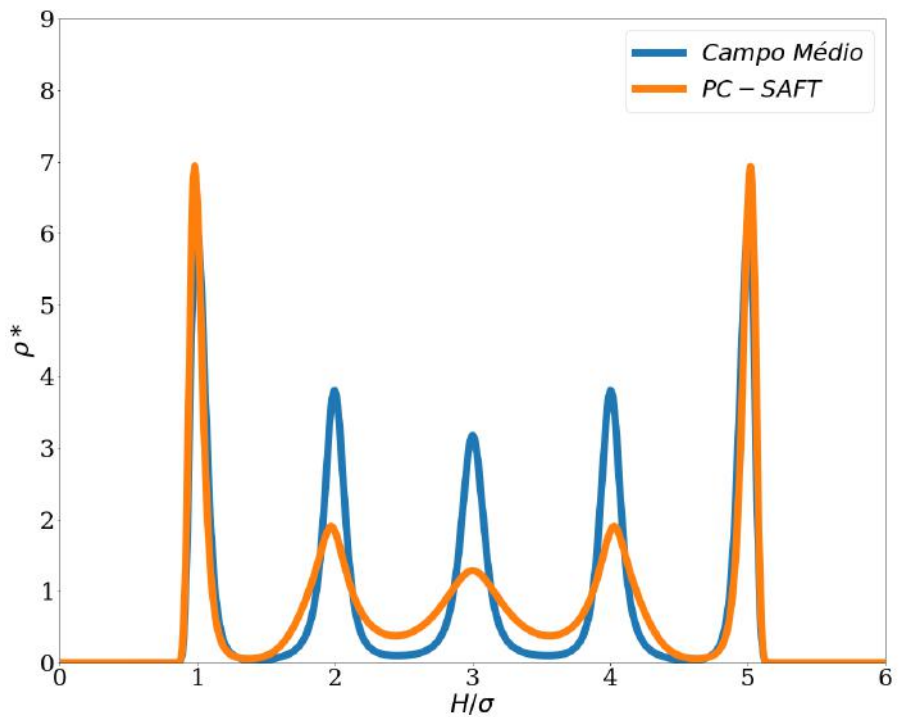


Figura 28 – Perfis de densidade em poro de 2,0 nm a 100K utilizando diferentes modelos de DFT a 1 atm.

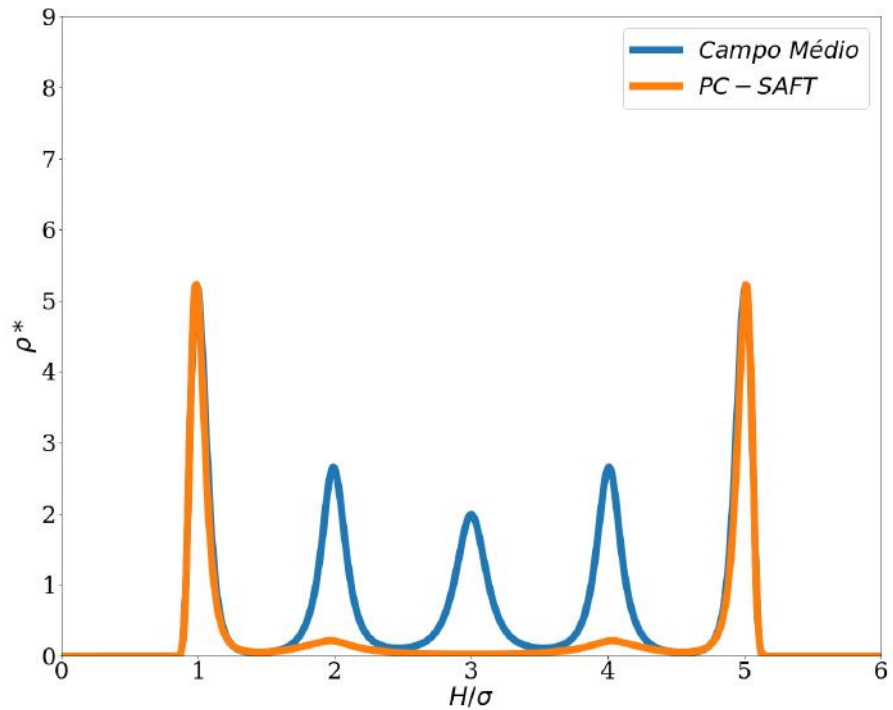


Figura 29 – Perfis de densidade em poro de 2,0 nm a 120K utilizando diferentes modelos de DFT a 1 atm.

No maior tamanho de poro exibido nas Figura 30, Figura 31 e Figura 32 já é possível verificar um comportamento diferente na isoterma de 100K em que no caso do Campo Médio o fluido se distribui totalmente pelo poro e no caso do PC-SAFT não. Nesta situação, as isotermas de 120K já se comportam de forma semelhante e as de 87K não muda seu comportamento.

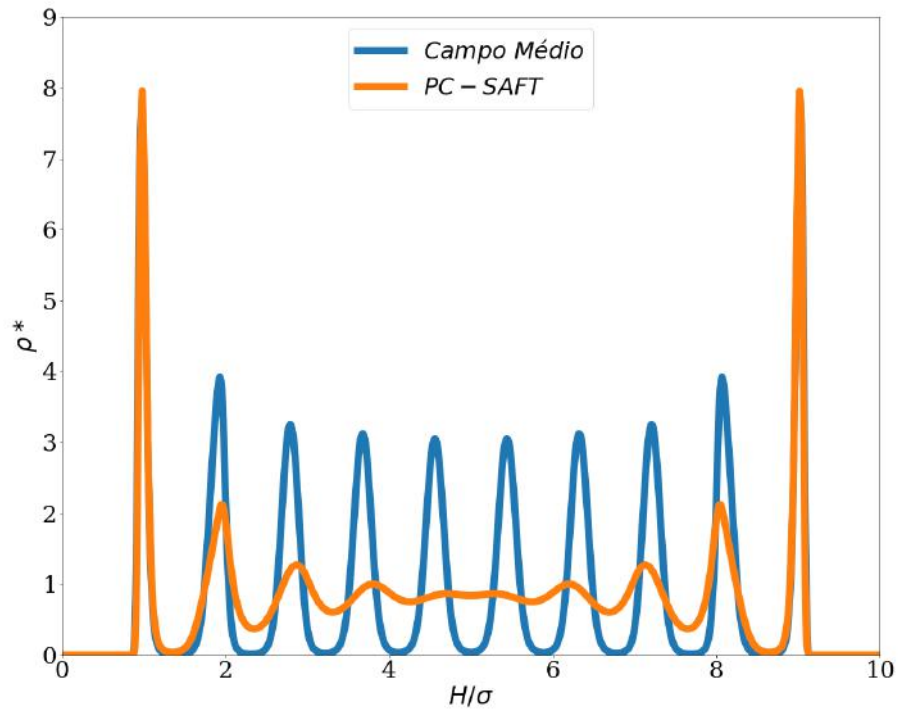


Figura 30 – Perfis de densidade em poro de 3,3 nm a 87,4K utilizando diferentes modelos de DFT, a 1atm.

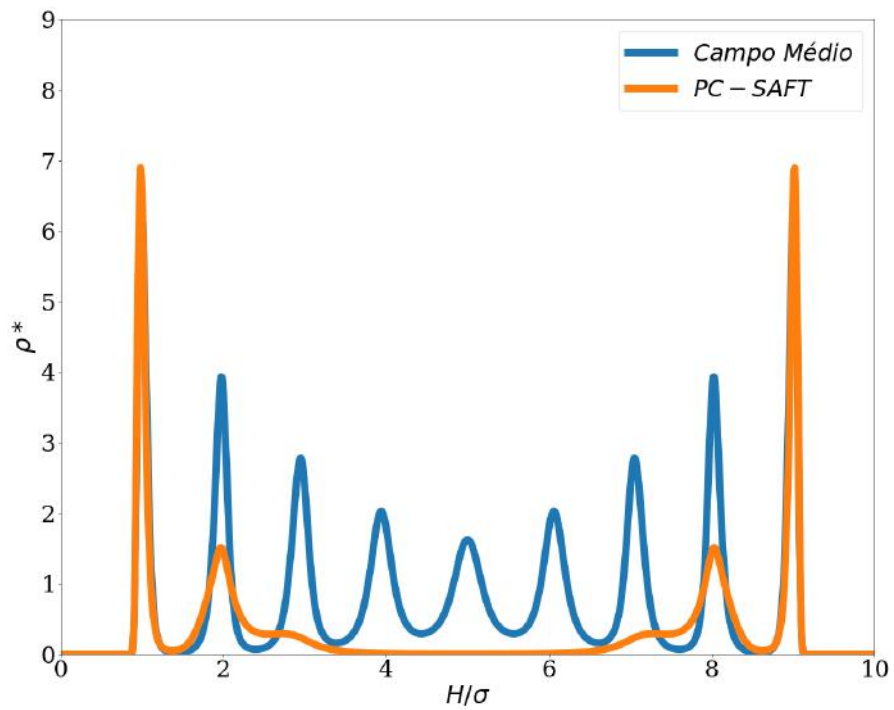


Figura 31 – Perfis de densidade em poro de 3,3 nm a 100K utilizando diferentes modelos de DFT, a 1atm.

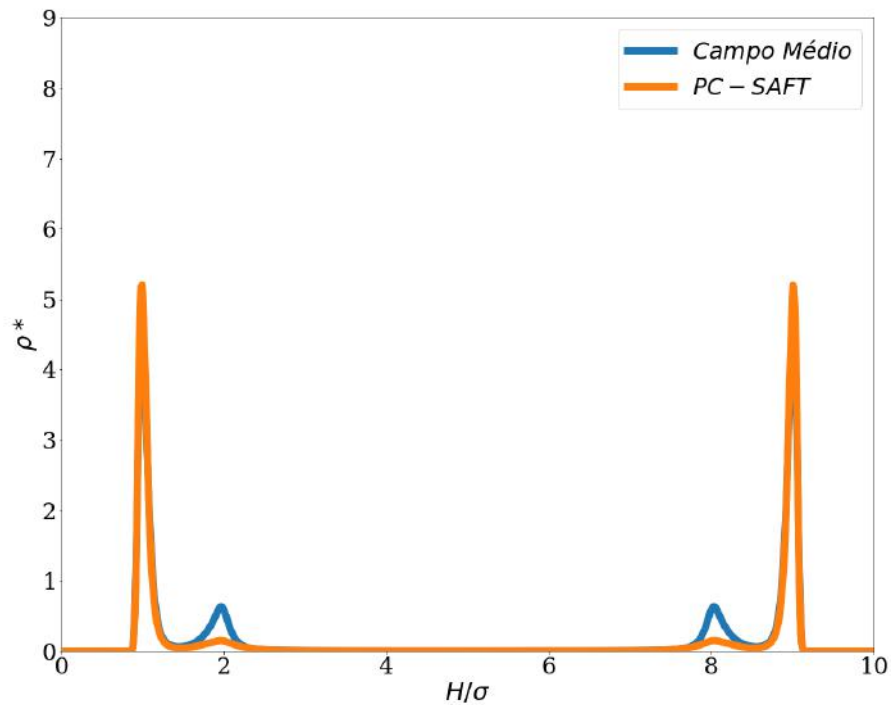


Figura 32 – Perfis de densidade em poro de 3,3 nm a 120K utilizando diferentes modelos de DFT, a 1atm.

Como para o menor tamanho de poro não houve muita diferença entre a distribuição de densidade dos dois modelos, é de esperar que não haja diferença entre as isotermas de adsorção e é isso que é observado nas Figura 33, Figura 34 e Figura 35. Ambas as isotermas são isotermas do tipo I, como esperado, saturam na mesma pressão e chegam a valores de densidade médio adsorvida muito semelhantes.

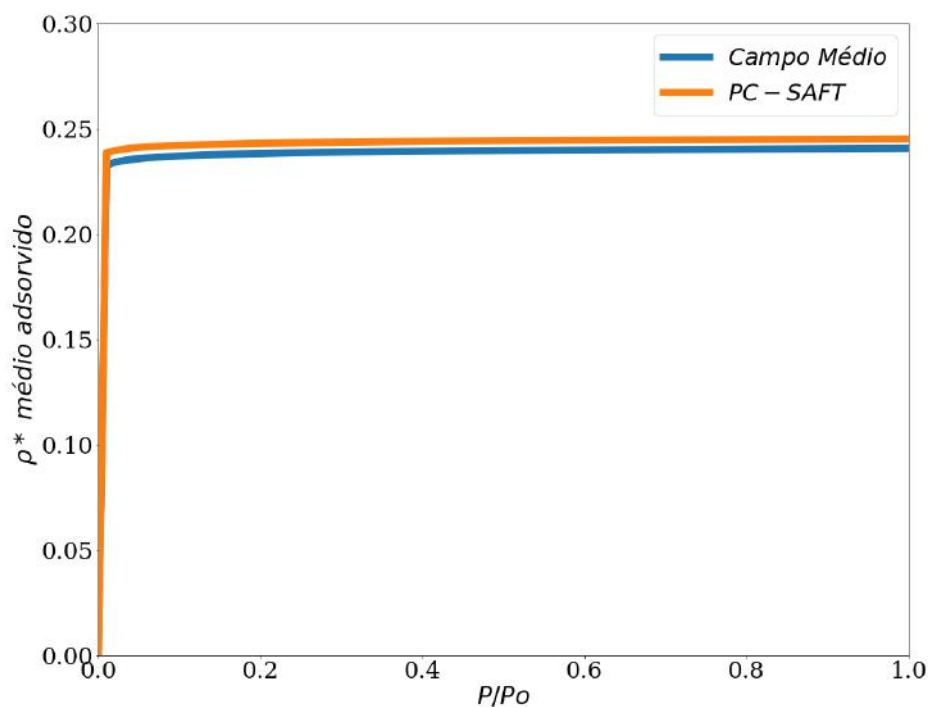


Figura 33 – Isotermas a 87,4K em poro de 0,7 nm utilizando diferentes modelos de DFT.

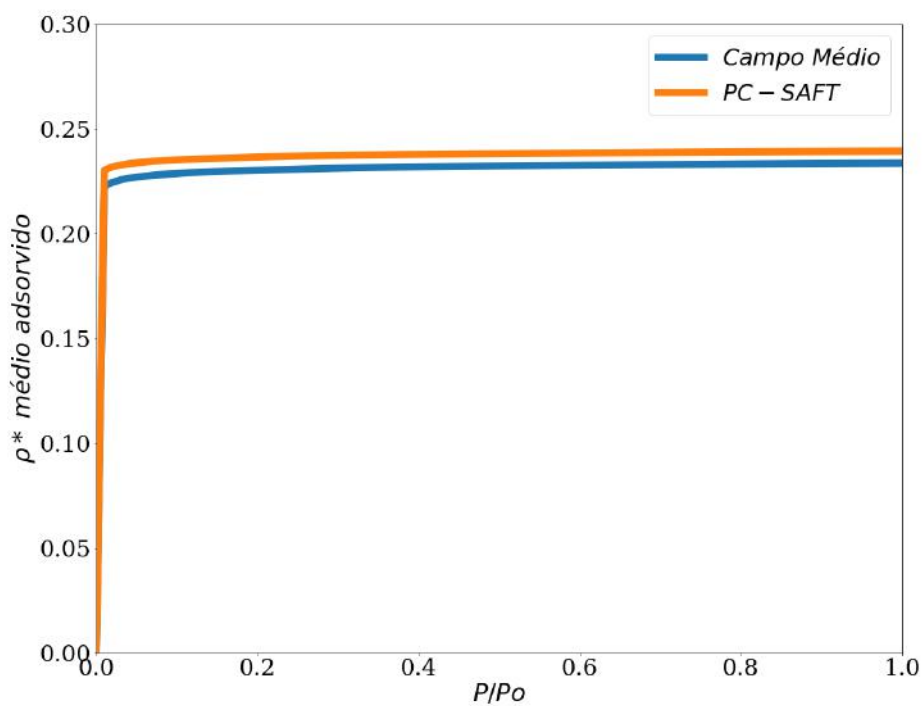


Figura 34 – Isotermas a 100K em poro de 0,7 nm utilizando diferentes modelos de DFT.

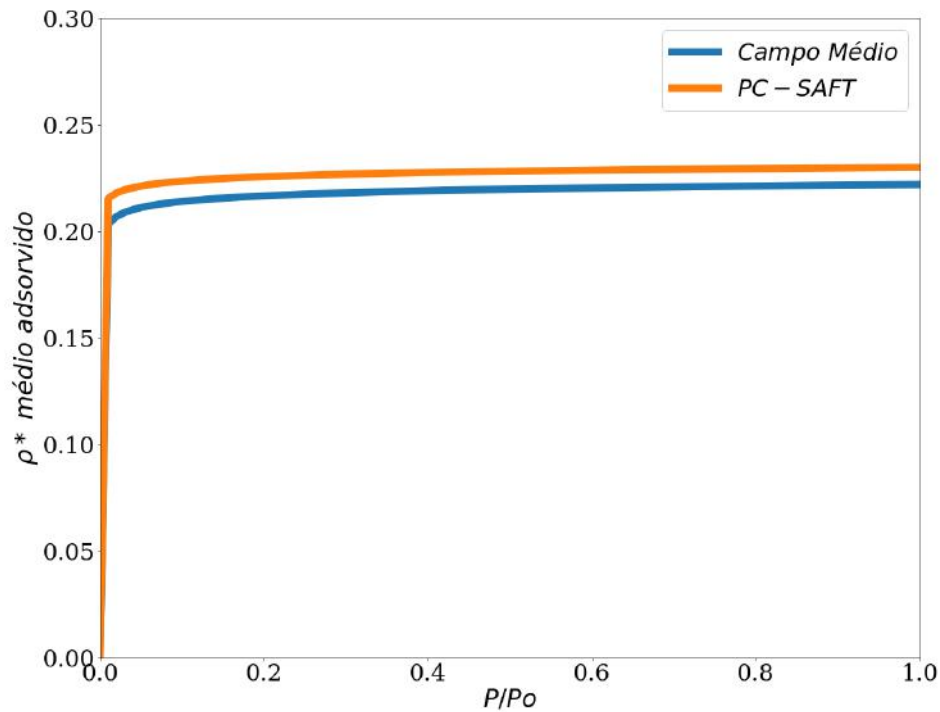


Figura 35 – Isotermas a 120K em poro de 0,7 nm utilizando diferentes modelos de DFT.

Para o caso das isotermas em poro de 2,0 nm, começa-se a observar as diferenças entre os dois modelos. A Figura 36 mostra que nas isotermas a 87,4K, já é possível observar os degraus que representam a formação de múltiplas camadas que acontece em mesoporos e já deveriam aparecer para o poro de 2,0 nm, mas não estavam aparecendo no modelo do Campo Médio. É possível observar que, de forma geral, as isotermas de PC-SAFT saturam em pressões maiores que as das isotermas de Campo Médio. Por causa disso, provavelmente, não foi possível verificar os degraus da isoterma de Campo Médio, uma vez que estes estariam em regiões de muito baixa pressão.

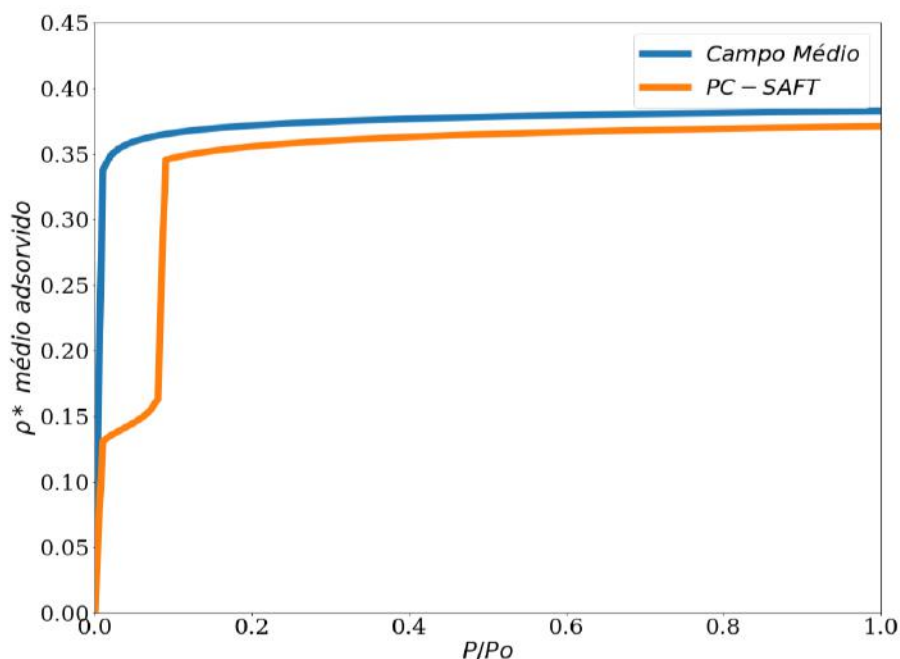


Figura 36 – Isothermas a 87,4K em poro de 2,0 nm utilizando diferentes modelos de DFT.

Na Figura 37, é possível observar que o comportamento das isothermas a 100K, em poro de 2,0 nm, é qualitativamente similares, embora deslocadas as pressões em que acontecem as transições de fases dentro do poro. As capacidades máximas de adsorção são, quantitativamente bem similares para os dois modelos.

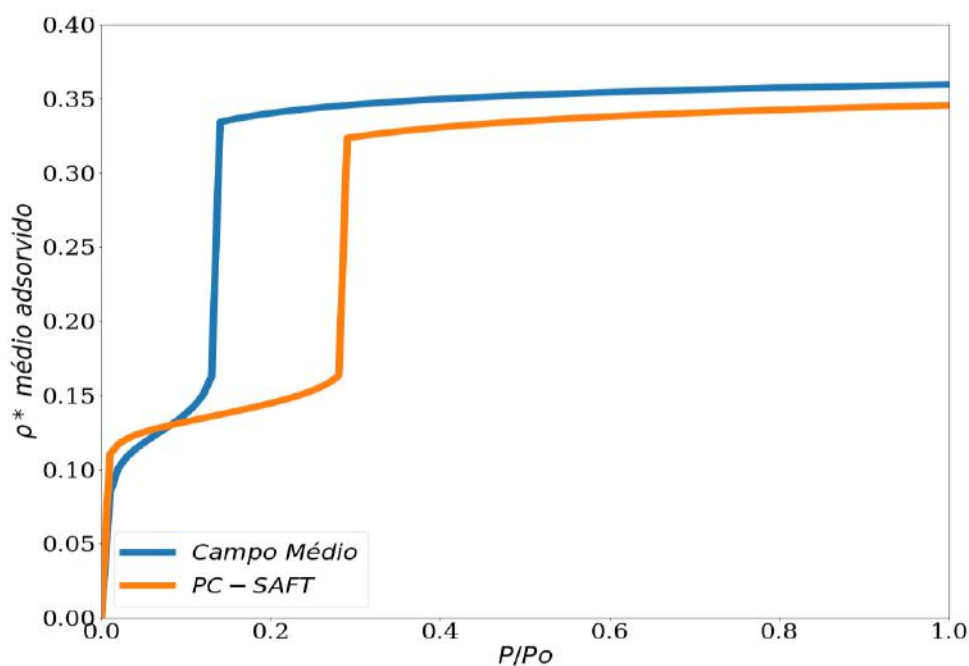


Figura 37 – Isothermas a 100K em poro de 2,0 nm utilizando diferentes modelos de DFT.

A Figura 38 mostra as isotermas a 120K, em poro de 2,0 nm, diferem bastante, uma vez que o argônio se distribuiu completamente no interior do poro para o modelo de Campo Médio, enquanto que no modelo PC-SAFT isso não aconteceu.

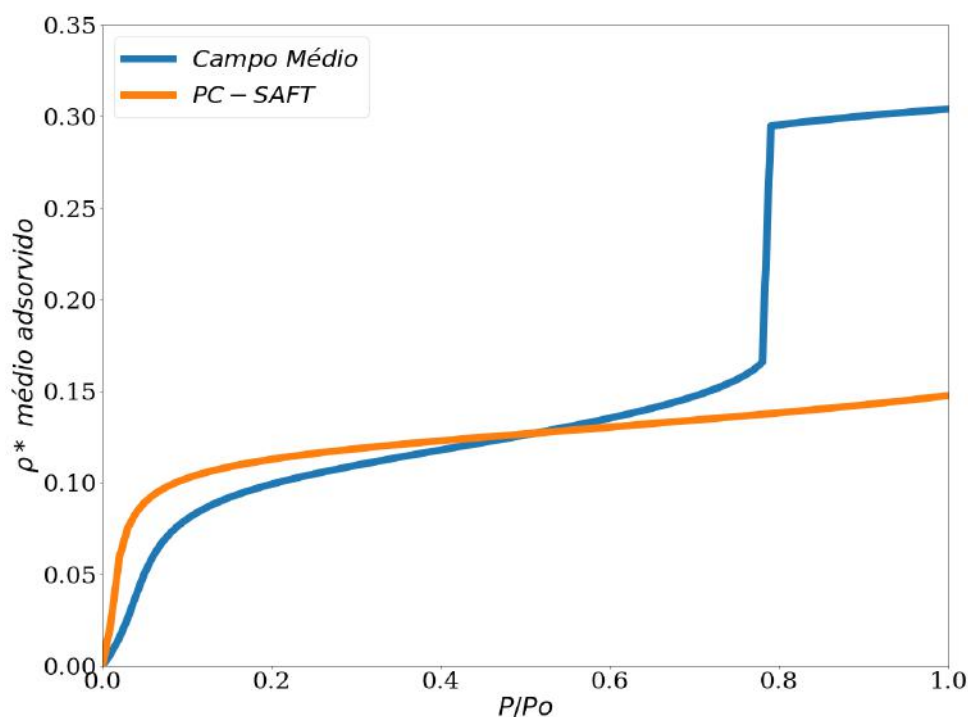


Figura 38 – Isotermas a 120K em poro de 2,0 nm utilizando diferentes modelos de DFT.

Para o maior tamanho de poro, foi possível observar nas figuras, Figura 39, Figura 40 e Figura 41, as mesmas diferenças discutidas anteriormente. No caso da Figura 39, que mostra as isotermas a 87,4K, a principal diferença está nas pressões de saturação entre os dois modelos. No caso da Figura 40, a principal diferença foi o comportamento da distribuição de densidade entre os dois modelos. Já no caso da Figura 41, o comportamento é similar, devido a importância da interação atrativa entre molécula do fluido e a parede do poro.

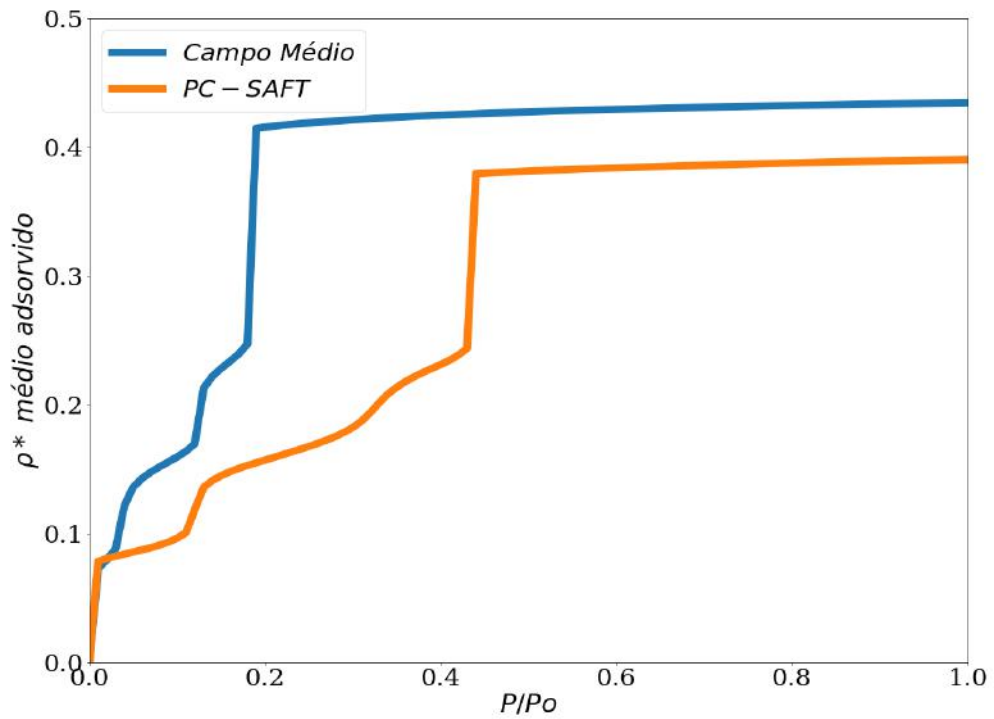


Figura 39 – Isothermas a 87,4K em poro de 3,3 nm utilizando diferentes modelos de DFT.

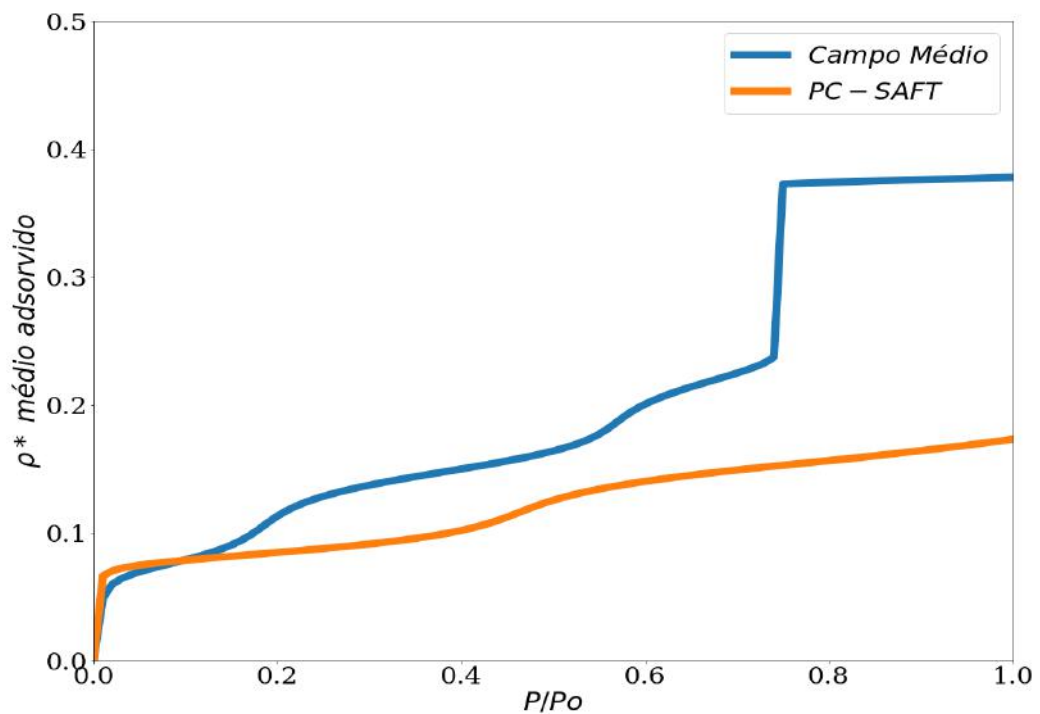


Figura 40 – Isothermas a 100K em poro de 3,3 nm utilizando diferentes modelos de DFT.

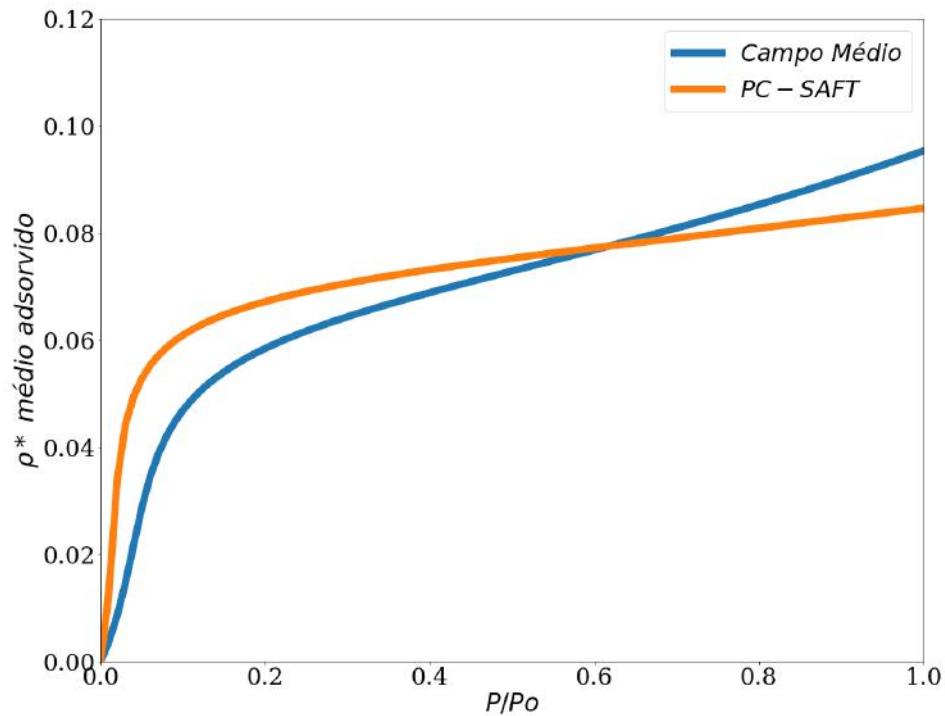


Figura 41 – Isotermas a 120K em poro de 3,3 nm utilizando diferentes modelos de DFT.

É perceptível e esperado diferenças de comportamento entre os modelos uma vez que as interações dispersivas molécula-molécula contabilizadas pelo modelo PC-SAFT são mais acuradas. Como essas forças são mais importantes em mesoporos, as diferenças entre os dois modelos devem ser acentuadas.

6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste trabalho, foi utilizado a teoria do funcional da densidade (DFT) para estudar a termodinâmica de fluidos confinados, mais especificamente a adsorção de argônio em micro e mesoporos de grafita. Esse estudo teve como objetivo geral gerar diferentes isotermas de adsorção utilizando duas formulações funcionais da energia de Helmholtz distintas e, como isso, observar diferenças e semelhanças entre os dois modelos.

A primeira formulação funcional considera a contribuição de esfera rígida consistente com a equação de Carnahan-Starling, juntamente com a contribuição dispersiva associada à teoria de campo médio com o potencial de Lennard-Jones. Já na segunda formulação, o termo dispersivo é baseado na equação de estado PC-SAFT. Para ambas formulações, o potencial externo foi calculado utilizando o potencial de Steele que aproxima os poros de adsorção por uma geometria tipo fenda regular. As isotermas foram obtidas usando cálculos grande canônicos, em que T , V e potencial químico do adsorvato (argônio) são especificados, sendo o potencial químico do argônio dentro do poro igual ao do argônio da fase volumar.

Como estratégia numérica, para determinar a densidade volumar que será usada como parâmetro de entrada da metodologia, foi necessário utilizar o método de Topliss. Determinado os parâmetros de entrada do problema, o interior do poro foi discretizado em uma malha regular de espaçamento $0,01 \sigma$ e o sistema de equações não lineares foi resolvido utilizando o método de Picard, efetuando as integrações numéricas através do método do trapézio. Por fim, a densidade média adsorvida foi determinada utilizando uma integral média no tamanho do poro.

Após todo o procedimento realizado foi possível gerar as isotermas de adsorção do argônio utilizando os dois modelos de energia de Helmholtz para diferentes temperaturas e tamanhos de poro, sendo possível, então, observar que o comportamento das isotermas nas diferentes situações estão de acordo com os resultados apresentados na literatura. Mostra-se que quanto maior a temperatura, menor é a quantidade adsorvida devido à natureza do processo ser exotérmico. Esse resultado, embora esperado, confirma a consistência dos resultados. Mostra-se também que, quanto maior o tamanho do poro maior é a quantidade adsorvida por uma questão, simplesmente, de aumento de capacidade.

Além disso, foi averiguado o impacto da utilização de duas formulações da contribuição dispersiva nas isotermas e nos perfis de densidade apresentados. Nesse caso, foi possível verificar que, quanto menor o tamanho do poro, menor a diferença entre os dois modelos, uma vez que o potencial externo, que é modelado da mesma forma nos dois casos, tem uma influência muito maior do que a da contribuição dispersiva funcional da energia de Helmholtz. Entretanto, ao aumentar o tamanho do poro é possível observar diferenças apreciáveis entre os dois modelos. A principal diferença observada na isoterma de adsorção decorre da diferença da pressão de saturação (pressão externa que acontece a transição de fases no interior do poro) em cada uma das formulações. O modelo PC-SAFT apresenta uma pressão de saturação maior do que a do modelo de Campo Médio. Dessa forma, para uma determinada temperatura e pressão não há distribuição completa do fluido no interior do poro e no modelo de Campo Médio para a mesma temperatura e pressão a distribuição completa do fluido acontece. Essas diferenças observadas nos mesoporos eram esperadas devido ao fato de a contribuição dispersiva do modelo PC-SAFT descrever mais acuradamente as interações molécula-molécula, quando comparado com o modelo de campo médio.

Portanto, é verificado nesse trabalho que a DFT apresenta resultados coerentes com a literatura ao descrever sistemas não homogêneos, como o de fluidos confinados. Foi concluído, também, que a descrição acurada das contribuições dispersivas é importante para a descrição das propriedades interfaciais. Logo é recomendável que se use uma teoria mais robusta, como, por exemplo, a PC-SAFT, para se obter resultados mais acurados dos fenômenos em que as características de heterogeneidade do fluido são relevantes. Outro aspecto a ser abordado, é que essa técnica pode ser estendida para outras interfaces fluido-sólido e líquido-vapor. Com isso, seria possível estudar casos envolvendo outros fenômenos interfaciais como, por exemplo, as tensões interfaciais e superficiais. Essas são sugestões para trabalho futuro.

7. Referências bibliográficas

- ATKINS, Peter William. **Físico-Química**. 6ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- BARBOSA, Gabriel Duarte. **Modelagem termodinâmica de fluidos confinados via equações de estado cúbicas estendidas**. 2018. 125 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- BOGOLIUBOV, N. N. **Kinetic Equations**. Journal of Physics - URSS, 1946. v. 10, n. 256, p. 246.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. Journal of the American Chemical Society, 1938. v. 60, n. 1, p. 309–319.
- DE DOMINICIS, Cyrano. **Variational formulations of equilibrium statistical mechanics**. Journal of Mathematical Physics, 1962.
- DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; e colab. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Editora UFC, 2014.
- EBNER, C. e SAAM, W. F. e STROUD, D. **Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces**. Physical Review A, 1976.
- EVANS, R. e TARAZONA, P. **Theory of condensation in narrow capillaries**. Physical Review Letters, 1984.
- EVANS, Robert. **Density functional theory for inhomogeneous fluids I: Simple fluids in equilibrium**. 2009.
- EVANS, Robert. in **Fundamentals of Inhomogeneous fluids (ed Henderson, D.)**. 1992.
- FOO, K. Y. e HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems**. Chemical Engineering Journal. 2010
- GROSS, Joachim e SADOWSKI, Gabriele. **Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules**. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001.
- HOHENBERG, P. e KOHN, W. **Inhomogeneous electron gas**. Physical Review, 1964.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** Pure & Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

LANDERS, John e GOR, Gennady Yu e NEIMARK, Alexander V. **Density functional theory methods for characterization of porous materials.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 437, p. 3–32, 2013.

LASTOSKIE, Christian e GUBBINS, Keith E. e QUIRKE, Nicholas. **Pore size distribution analysis of microporous carbons: A density functional theory approach.** Journal of Physical Chemistry, 1993.

LEBOWITZ, J. L. e PERCUS, J. K. **Statistical thermodynamics of nonuniform fluids.** Journal of Mathematical Physics, 1963.

LEMOS, Nivaldo A. **Mecânica analítica.** 2ª ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

MAIRHOFER, Jonas et al. **A classical density functional theory for vapor-liquid interfaces consistent with the heterosegmented group-contribution perturbed-chain polar statistical associating fluid theory.** Fluid Phase Equilibria, 2018.

MCQUARRIE, D.A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: a molecular approach.** California: University Science Book, 1997.

MORITA, Tohru e HIROIKE, Kazuo. **A New Approach to the Theory of Classical Fluids. III.** Progress of Theoretical Physics, 1961.

PARR, R.G., YANG, W. **Density-functional Theory of Atoms and Molecules.** Oxford University Press, New York, 1989.

PENG, Bo e YU, Yang Xin. **A density functional theory with a mean-field weight function: Applications to surface tension, adsorption, and phase transition of a lennard-jones fluid in a slit-like pore.** Journal of Physical Chemistry B, 2008.

PERCUS, J. K. in **The equilibrium theory of classical fluids (ed H. L Frisch e J.L. Lebowitz).** New York, 1964.

RAVIKOVITCH, P. I. et al. **Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores.** Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, 2001. v. 64, n. 1, p. 1–20.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and diffusion in nanoporous materials**. 2ª ed. New York: Taylor and Francis Group, LLC, 2007.

ROSA, Adriana Carvalho. **Uma introdução à problemas de otimização utilizando o método da seção áurea e algoritmos genéticos**. 2016. 93 f. Universidade Federal de Goiás, 2016.

ROTH, Roland. **Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures: A review**. Journal of Physics Condensed Matter, 2010.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by powders and porous solids**. 2014.

ROSENFELD, Y. **Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing**. Physical Review Letters, 1989. v. 63, n. 9, p. 980–983.

SAAM, W. F. e EBNER, C. **Density-functional theory of classical systems**. Physical Review A, 1976.

SAUER, E; GROSS, J. **Classical density functional theory for liquid-fluid interfaces and confined systems: A functional for the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory equation of state**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 56, n. 14, p. 4119–4135, 2017.

SEATON, N. A.; WALTON, J. P. R. B.; QUIRKE, N. **A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements**. Carbon, 1989. v. 27, n. 6, p. 853–861.

SERMOUD, V. M. **Reconstrução da distribuição de tamanhos de poros por adsorção**. 2017. 132 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.s

STELL, G. in **The equilibrium theory of classical fluids** (ed H. L Frisch e J.L. Lebowitz). New York, 1964.

STILLINGER, F. H.; BTTFE, F. P. **Equilibrium statistical mechanics of inhomogeneous fluids**. The Journal of Chemical Physics, 1962.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1998.

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

WANG, Le et al. **Modeling micelle formation and interfacial properties with iSAFT classical density functional theory.** The Journal of Chemical Physics, 2017.

YANG, A. J. M.; FLEMING, P. D.; GIBBS, J. H. **Molecular theory of surface tension.** The Journal of Chemical Physics, 1976.

YU, Yang Xin e WU, Jianzhong. **Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory.** Journal of Chemical Physics, v. 117, n. 22, p. 10156–10164, 2002.