

Comportamento de Fase do Modelo Primitivo Restrito para Eletrólitos Simples Confinados num Meio Poroso

LEONARDO PINHEIRO¹; ALEXANDRE DIEHL²

¹UFPEL- lp.fisica@gmail.com

²Alexandre Diehl – diehl@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Muitos estudos tem sido feitos para sistemas confinados, já que é comum encontrar sistemas em confinamento, seja pela presença, por exemplo, de nanoestruturas ou meios porosos. A matriz porosa pode causar alterações em muitas propriedades da solução. Efeitos como transições termodinâmicas e estruturais, fenômenos de difusão, mudança nos valores críticos, mostram-se fortemente afetados para soluções confinadas quando comparados a sistemas fora do confinamento.

Como Grandis, Gallo e Rovere [1, 2] verificaram em alguns de seus estudos para fluidos do tipo Lennard-Jones, o diagrama de fase desses sistemas é modificado pela matriz porosa, sofrendo alteração em seus valores críticos de densidade, potencial químico e temperatura, sendo esta menor quando comparada ao fluido não confinado. Há observação também de uma transição de um líquido menos denso para um com alta densidade, embora essa transição adicional possa ser apenas um artifício da matriz porosa utilizada, ou seja, não ser uma propriedade do fluido propriamente dito, como verificado por Page e Monson [3].

O estudo do comportamento de sistemas iônicos, tratado neste trabalho, tem como motivação o grande interesse recentemente despertado por tais soluções, devido a sua gama de aplicações industriais, nos ramos alimentícios e de produtos de consumo em geral. Tais sistemas também estão presentes em diversos processos, dentre outros é possível destacar o tratamento de água e a extração de petróleo. Neste, temos o exemplo típico de um sistema confinado em meio poroso.

Mesmo com essa vasta aplicação, tais sistemas ainda não possuem, de forma clara, um bom entendimento e uma boa descrição física.

2. METODOLOGIA

Utilizando simulação computacional, um sistema iônico é o foco de análise. Através do método de Monte Carlo, simulamos um fluido descrito pelo ensemble grande canônico. Para isso, fazemos uma varredura sobre o espaço de configuração da solução. Neste método, faz-se movimentos diversos nas partículas do fluido como: remoção, inserção, pequenos deslocamentos ou troca de identidade. Tais movimentos são realizados de forma aleatória e não precisam ter realidade física, o objetivo é encontrar a configuração termalizada ou equilibrada do sistema.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O sistema em estudo é composto por partículas que pertencem ao fluido, sendo todas elas carregadas, cada uma com carga de $+q$ ou $-q$, e partículas da matriz porosa, com carga nula. A carga total do sistema é sempre nula e a interação eletrostática entre as partículas é descrita pelo potencial de coulomb. O potencial de curto alcance é descrito por um potencial do tipo caroço duro. Assim, podemos descrever essas interações através da expressão

$$U_{ij} = \begin{cases} +\infty & r_{ij} < \sigma \\ \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} & r_{ij} \geq \sigma \end{cases}$$

onde σ é o diâmetro comum para todas as partículas do sistema.

A porosidade P do sistema é inversamente proporcional ao número de partículas N da matriz porosa presente no caixa de volume V e dada por

$$P = 1 - \eta$$

onde η pode ser expresso como

$$\eta = \frac{\pi N}{6 V} \sigma^3$$

ou seja, é fração de volume ocupado pela matriz porosa.

Com relação à utilização de partículas fixas no sistema para representar a matriz porosa, tal método só é eficaz quando o número de partículas do meio poroso é pequena e tais partículas são colocadas de forma aleatória na caixa de simulação.

Outro fator importante é o de que para um mesmo valor de L é utilizada sempre uma mesma matriz porosa, ou seja, a matriz porosa só é modificada apenas quando precisamos alterar o valor de L ou P .

O sistema simulado possui condições de contorno periódicas, Figura 1.

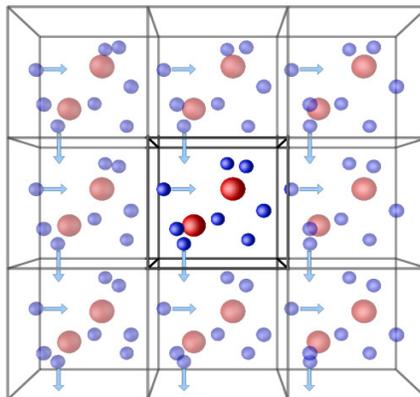


Figura 1: Caixa cúbica principal de simulação e suas cópias. As partículas das cópias realizam exatamente o movimento de sua correspondente na caixa principal.

Todas as distâncias são medidas em relação ao diâmetro σ e as energias em função do módulo da energia de contato entre duas cargas.

As simulações foram realizadas para $L = 15\sigma$ e $L = 18\sigma$ com porosidade de $P = 0,99$ e $P = 0,98$ para cada valor de L . Através da realização de simulações na região crítica de cada sistema é possível estimar os valores críticos de temperatura T , densidade ρ , potencial químico μ , dentre outras propriedades, utilizando a técnica de repesagem de multihistogramas [4].

Os valores críticos da temperatura e da densidade para o sistema fora do confinamento encontrados na literatura são $T = 0,04933$ e $\rho = 0,075$ [5], este e outros valores estão listados na Tabela 1, onde essas são estimativas para sistemas simulados.

Lado (σ)	Porosidade	Temperatura Crítica	Densidade Crítica	Potencial Químico Crítico
-	1,0	0,04933	0,075	-
15	0,99	0,048568	0,07368	-1,33353
15	0,98	0,04722	0,069967	-1,32403
18	0,99	0,048092	0,06993	-1,33351
18	0,98	0,047096	0,06747	-1,32392

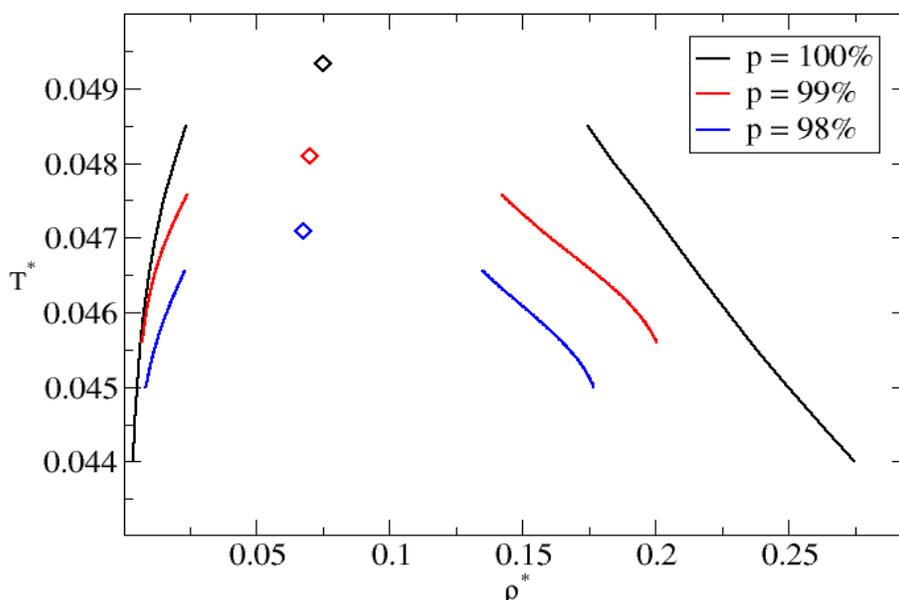


Tabela 1: Valores críticos para alguns sistemas em função da porosidade e do lado da caixa cúbica de simulação.

Figura 2: Diagrama de fase e seus pontos críticos para diferentes valores de porosidade do sistema com $L = 18\sigma$. A curva preta representa o sistema não confinado. Os valores de temperatura e densidade no gráfico são adimensionais.

Utilizando os valores críticos estimados, pode-se verificar que a medida que a matriz porosa vai sofrendo uma diminuição em sua porosidade, o sistema confinado sofre redução dos valores críticos de temperatura e densidade em relação ao fluido fora do confinamento, Figura 2. Observar-se também uma grande mudança em todo o diagrama de fase.

4. CONCLUSÕES

Através da análise de sistemas confinados na matriz porosa, nota-se diminuição nos valores de densidade e temperatura críticas. Em contrapartida o valor do potencial químico crítico cresce a medida que a porosidade diminui. Também não há evidência de transição líquido-líquido para os valores de L simulados.

Acredita-se que a diminuição do espaço efetivo devido a presença das partículas da matriz porosa, faz com que as cargas do fluido aproximem-se mais sofrendo interações mais facilmente e, desta forma, as transições de fase ocorram a temperaturas mais baixas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DE GRANDIS, V. GALLO, P. ROVERE, M. The phase diagram of confined fluids. *Journal of Molecular Liquids*, v. **134**, 90-93, 2007.
- [2] DE GRANDIS, V. GALLO, P. ROVERE, M. Liquid-Liquid coexistence in the phase diagram of a fluid confined in fractal porous materials. *Europhys. Lett.*, v.**75**, n.6, p.901-907,2006
- [3] PAGE, K. S. MONSON, P. A. Monte Carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in a disordered porous material. *Physical Review E*, v.**54**, n.6, p.6557-6564, 1996.
- [4] CHEONG, D. W. **Phase Behavior of Ionic Systems by Monte Carlo Simulations**. Abril, 2006. Tese (Doutorado) – Princeton University.
- [5] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Simulations of Phase Transitions in Ionic Systems. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, p. S3207-13. , 2005.