

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASE DE UM ELETRÓLITO SIMÉTRICO CONFINADO EM UMA MATRIZ POROSA

HENRIQUE CERON DA SILVEIRA<sup>1</sup>; ALEXANDRE DIEHL<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas 1 – dasilveirahc@gmail.com*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas – diehl1964@gmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas iônicos confinados tem se intensificado nos últimos anos, devido a sua grande variedade de aplicações e ao avanço da tecnologia na construção de materiais em escalas nanométricas. Estes sistemas, quando confinados em um meio poroso, têm uma aplicação vasta no ramo de computadores e na biomedicina, por exemplo.

Mesmo fluidos mais comuns, como a água, apresentam comportamento incomum, se comparado a condições de bulk (termodinâmicas). Enquanto no bulk os parâmetros são bem definidos e o comportamento é conhecido, para sistemas confinados não se tem as mesmas definições e muito ainda precisa ser feito para chegar a conclusões mais amplas.

Experimentos com fluidos adsorvidos em materiais porosos têm mostrado que o diagrama de fase é fortemente afetado pela presença do meio poroso.

Dada a dificuldade de reproduzir experimentalmente um meio poroso nesta escala, a abordagem computacional torna-se a principal ferramenta para o estudo, visto que facilita muito na construção dos sistemas.

Neste trabalho, analisamos e reunimos o conhecimento de que se tem atualmente sobre um eletrólito simétrico 1:1, ou seja, que possui a mesma quantidade de carga elétrica positiva e carga elétrica negativa, definido através do chamado modelo primitivo restrito, confinado em um meio poroso. O fluido em questão é um gás de Coulomb, que leva esse nome devido ao fato de que a interação das partículas do gás é do tipo Coulomb, uma interação de longo alcance.

### 2. METODOLOGIA

Para a realização do estudo dirigido, foi analisada a dissertação de mestrado do PINHEIRO, L. (2013), bem como os artigos do GELB, L.D.; GUBBINS, K.E.; RADHAKRISHNAN, R.; SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M. (1999); DE GRANDIS, V. P.; GALLO, P.; ROVERE, M. (2004) e DE GRANDIS, V. P.; GALLO, P.; ROVERE, M. (2006).

Como já falado, o modelo utilizado para a modelagem do eletrólito é o modelo primitivo restrito, onde temos uma solução de  $2N$  esferas rígidas e  $N$  cargas  $+q$  e  $N$  cargas  $-q$ , onde  $|q| = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C (no SI) é o módulo da carga elétrica, que garante o sistema neutro.

Como já dito, o potencial de interação entre os íons da solução é do tipo coulombiano, e é dado por

$$U_{ij}^C = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1)$$

onde todas as cargas têm o mesmo diâmetro  $\sigma$ , e estão mergulhadas em um solvente com constante dielétrica  $\varepsilon$  vezes a constante dielétrica  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$  do vácuo.

Além disso, para evitar a superposição destes íons na caixa de simulação, é inserido um potencial de caroço duro

$$U_{ij}^C = \begin{cases} +\infty, & r_{ij} < \sigma, \\ 0, & r_{ij} \geq \sigma, \end{cases} \quad (2)$$

sendo  $r_{ij} = |\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|$ .

Também são usadas, a fim de evitar valores pequenos, como da carga elétrica e do diâmetro, as variáveis reduzidas, no modelo primitivo restrito. Para isto, utilizamos a energia eletrostática de contato  $E_0$  como a unidade de energia, e o diâmetro  $\sigma$  como unidade de comprimento. Assim, a energia, a temperatura e a densidade total reduzidas ficam definidas como

$$U_{ij}^* = \frac{U_{ij}}{E_0}, \quad T^* = \frac{K_B T}{E_0}, \quad \rho^* = \frac{2N}{V} \sigma^3, \quad (3)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman e

$$E_0 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\sigma} \quad (4)$$

com volume  $V = L^3$ , sendo  $L$  o lado da caixa.

A energia potencial eletrostática é calculada pelo Método das Somas de Ewald num espaço de Simulação Discretizado [4].

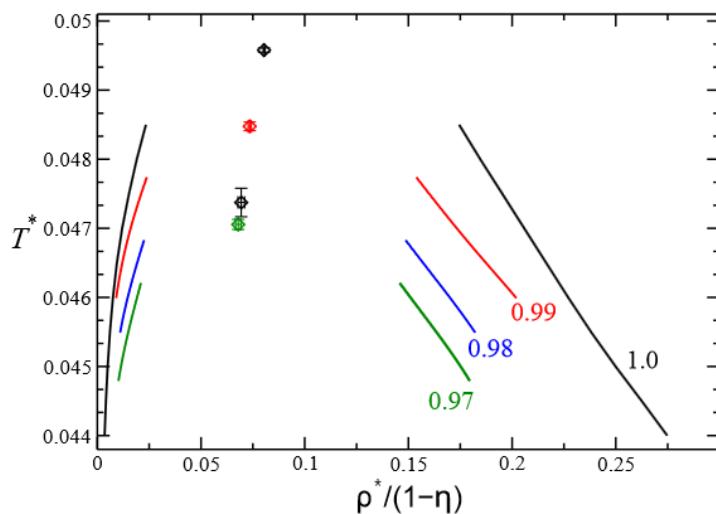
A matriz porosa é composta por  $N_e$  esferas rígidas de diâmetro  $\sigma$ , igual ao utilizado para o diâmetro das cargas elétricas positivas e negativas do fluido. Além disso, as partículas que compõem a estrutura são neutras, e não interagem com o fluido.

As simulações computacionais utilizadas para obtenção dos resultados são baseadas em simulação Monte Carlo no ensemble grande canônico.

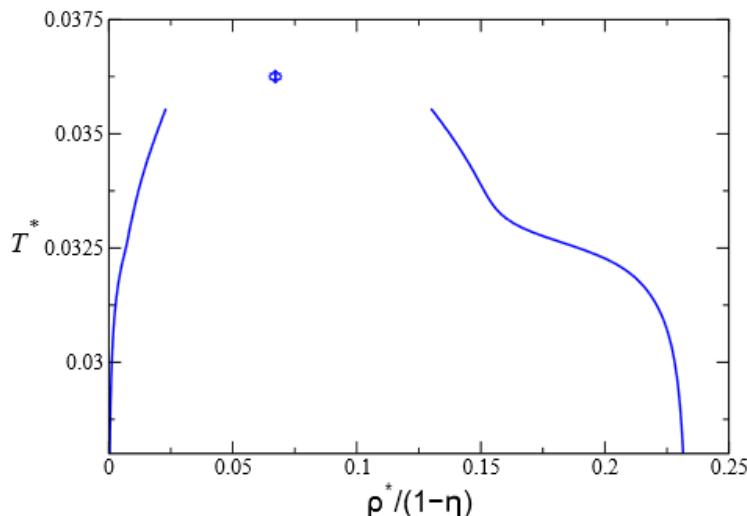
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

À medida que os espaços que definem a matriz porosa são inseridos no volume disponível, a curva de coexistência gás-líquido estreita-se com respectiva redução dos valores de densidade e temperatura críticos, que têm a redução mais acentuada.

Na região de alta porosidade, somente transições do tipo gás-líquido são encontradas. Já na região de baixa porosidade, além da separação gás-líquido, em regiões de baixa densidade, evidências de uma segunda separação fluido-fluido em regiões de densidade intermediária. Também foram encontradas estruturas altamente organizadas e grandes aglomerados de cargas positivas e negativas.



**Figura 1** Figura retirada da referência [4], representação gráfica das curvas de coexistência gás-líquido para regiões de altas porosidades, para a caixa de simulação com lado  $L^*=15$ .



**Figura 2** Figura retirada da referência [4], representação gráfica das curvas de coexistência para baixas porosidades.  $P = 0.90$ .

#### 4. CONCLUSÕES

Estudamos os trabalhos envolvendo fluidos confinados, e mais especificamente uma revisão sobre um eletrólito confinado em uma matriz porosa. Fica claro que, o meio poroso interfere diretamente no comportamento de fase do eletrólito confinado, alterando as transições de fase, e reduzindo os valores de densidade e temperatura críticos, à medida que as esferas da matriz são inseridas no volume disponível.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GELB, L. D.; GUBBINS, K. E.; RADHAKRISHNAN, R.; SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M. **Phase separation in confined systems.** Rep. Prog. Phys., v.62, p. 1573, 1999
- [2] DE GRANDIS, V. P.; GALLO, P.; ROVERE, M. **Computer simulation of the phase diagram for a fluid confined in a fractal and disordered porous material.** Phys. Rev. E, v.70, p. 061505, 2004.
- [3] DE GRANDIS, V. P.; GALLO, P.; ROVERE, M. **Liquid-liquid coexistence in the phase diagram of a fluid confined in fractal porous materials.** Europhys. Lett., v.75, p. 901, 2006
- [4] PINHEIRO, L. **Estudo do Comportamento de Fase do Modelo Primitivo Restrito para Eletrólitos Simples Confinados num Meio Poroso.** 2013. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Pelotas.