

ADSORÇÃO EM MICROPOROS: UM ESTUDO POR SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO NO ENSEMBLE GRAND CANÔNICO

Léo Degrève

Grupo de Simulação Molecular - Departamento de Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo - 14040-901 - Ribeirão Preto - SP

The structure of a high density liquid (reduced density 0.8) of hard sphere molecules confined in hard wall cylindrical pores is studied by grand canonical ensemble Monte Carlo simulations. The radii of the pores lie between 1 and 10 molecular radii. We analyze the structure of the adsorbed liquid directly as a function of the pore radius/molecular diameter ratio.

Keywords: confined liquid; grand canonical ensemble Monte Carlo simulations; adsorption.

I. INTRODUÇÃO

A importância das interfaces líquido-sólido em aplicações tais como purificação de líquidos, catálise heterogênea, transporte em membranas, bioquímica, tecnologia química, petroquímica, etc torna cada vez mais importante o entendimento de fenômenos que ocorrem em sistemas confinados tais como microporos ou zeolitas. Desde muito, é bem conhecido que as propriedades da matéria em interfaces diferem das propriedades do seio das fases¹. Os primeiros estudos foram concentrados nas propriedades curiosas de filmes finos como os fenômenos de interferência, os círculos de Newton, ou mecânicas como capilaridade que parecia desafiar as leis da gravidade. Logo se reconheceu que as forças coesivas na interface eram responsáveis pela ascensão (ou depressão) capilar. A curvatura da superfície da interface e as forças coesivas definem o valor da ascensão capilar. Portanto as forças coesivas devem ser essencialmente de curto alcance e atuar entre as camadas dos dois meios imediatamente em contato. De um outro lado, pode ser observado também que o seio desses meios tem uma contribuição no fenômeno superficial, o que é geralmente rotulada como tensão superficial. Esta tensão nada mais é senão a resultante das forças atrativas, que atuam entre as moléculas na fase condensada, apresentando um componente não nulo na região interfacial anisotrópica. Outras observações imediatas são o aumento da pressão de vapor das gotas de líquido em função do aumento da curvatura da interface e as adsorções positivas ou negativas observadas nestas interfaces como naquelas formadas por moléculas do tipo surfactante.

Do ponto de vista microscópico e portanto mecânico-estatístico, as propriedades de sistemas nas regiões interfaciais podem ser descritas através da dependência da concentração local em função da energia potencial das moléculas, resultando também em variações de entropia. De modo geral, os perfis de concentração permitem a obtenção das propriedades de equilíbrio nas interfaces²⁻⁶. Por exemplo, um problema importante é a obtenção do perfil da força entre macro-partículas coloidais que determina a estabilidade da suspensão coloidal com todas as consequências práticas, tecnológicas e teóricas inerentes a estes sistemas⁷⁻¹⁰.

Os modelos do estado líquido são complexos e as teorias que os tratam não são ainda capazes de desenvolvimentos exatos a partir dos modelos^{1,13-16}, dificultando comparações com dados experimentais visto que as discrepâncias podem ser originadas pelos modelos ou pelas próprias aproximações inerentes à aplicação das teorias. As experiências em computadores, ou simulações, permitem superar estas dúvidas já

que as técnicas de simulação são exatas, no sentido que elas tratam exatamente o modelo. Neste caso qualquer discrepância entre teoria e experiência é devida exclusivamente as aproximações usadas no desenvolvimento da teoria. Definir o modelo de um sistema significa determinar de que maneira os seus diversos constituintes interagem entre si. Se o sistema for constituído somente por uma coleção de moléculas, modelo será sinônimo de potencial de interação intermolecular.

As interações entre as moléculas são governadas por dois fatores principais: as interações atrativas e as repulsivas. As interações atrativas são responsáveis pela formação das fases condensadas enquanto que as interações repulsivas são responsáveis pela maioria das propriedades de equilíbrio e de não equilíbrio. É claro que estas interações são os maiores responsáveis mas não os únicos por estas propriedades, e as repulsões são fundamentais e devem ser consideradas como mais importantes. Por exemplo, o He apresenta um potencial de interação intermolecular quase que exclusivamente repulsivo quando não nulo. A fim de descrever as fases condensadas e as interfaces deve-se dispor de bons modelos para os potenciais de interação que devem enfatizar a parte repulsiva do potencial e, quando mais sofisticados, conter também a parte atrativa. O modelo de potencial de interação intermolecular mais simples é conhecido como potencial de esfera rígida: ele é nulo para distâncias de separação igual ou maior que o diâmetro das moléculas e infinito para separações menores: nenhuma sobreposição é possível.

A condição termodinâmica de equilíbrio, o mínimo da energia livre, depende do balanço entre um termo entrópico e a soma das energias intramoleculares, intermoleculares e cinética, estes últimos termos constituindo a energia interna. Os sistemas formados por moléculas esféricas e rígidas tem o seu equilíbrio, ou seja a sua estrutura estável, determinada exclusivamente por critérios entrópicos, desde que não se considere as energias cinéticas. Este modelo será usado para estudar a estrutura de um líquido em poros cilíndricos rígidos pela técnica de simulação Monte Carlo (MC) no ensemble grand canônico (MCGC).

II. O MÉTODO DE MONTE CARLO

Os métodos de simulação computacionais são adequados para a obtenção das informações desejadas seja a respeito da validade de deduções teóricas, seja na avaliação da representatividade de modelos, ou ainda na obtenção de informações experimentais por outro método. São chamadas técnicas de simulação a amostragem de estados canônicos que podem ser usados no cálculo de propriedade médias, seja pela média

no tempo ao longo da trajetória do sistema no espaço das fases (simulações dinâmicas), seja pela média obtida de configurações aleatoriamente amostradas no espaço das fases (simulações do tipo Monte Carlo, MC)^{11,13-16}. As vantagens destas técnicas são: perfeito conhecimento dos sistemas em estudo (ou seja o modelo físico ou químico está perfeitamente definido), tratamento exato do moledo e acesso a muitas informações incluindo algumas não acessíveis experimentalmente²⁻⁸. Numa simulação o sistema descrito por um modelo preciso é formado por um número de moléculas fixo ou não. Este sistema ocupa um volume definido do espaço: recursos tais como condições de fronteiras periódicas permitem alcançar o limite termodinâmico de um sistema de extensão infinita formado por um número infinito de moléculas que mantem a sua densidade constante e finita^{15,17}. Uma ampla amostragem de estados representativos permite calcular as propriedades desejadas.

Muitas das propriedades de equilíbrio são fornecidas pelos métodos de simulação na forma de médias de temperaturas, energia, concentração, etc. A média $\langle X \rangle$ da propriedade X pode ser calculada a partir de n observações pela relação.

$$\langle X \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (II.1)$$

onde X_i é a i ésima observação, ou pela sua média no tempo:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} X(t) dt \quad (II.2)$$

se $X(t)$ for o valor observado da quantidade X no instante t e se τ for o tempo total de observação.

As médias são calculadas em simulação pela técnica da dinâmica molecular^{15,18-23} através da equação (II.2) enquanto que MC o faz de acordo com a equação (II.1). A média de X é, na expressão estatística da equação (II.1), para um sistema de N moléculas, uma função das coordenadas r das N moléculas:

$$\langle X \rangle = \frac{\int X(r^N) e^{-\beta V_N(r^N)} dr^N}{\int e^{-\beta V_N(r^N)} dr^N} \quad (II.3)$$

onde $\beta = \frac{1}{kT}$, k a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema, r^N o produto dos vetores posição, e $V_N(r^N)$ a energia potencial das N moléculas.

Sendo n o número de observações, a equação (II.3) se transforma em:

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n X_i e^{-\beta V_{N,i}}}{\sum_{i=1}^n e^{-\beta V_{N,i}}} \quad (II.4)$$

onde $V_{N,i}$ é energia potencial total do sistema de N moléculas na i ésima observação.

A aplicação direta da equação (II.4) não seria eficiente se as n observações fossem realizadas sobre qualquer amostragem dos estados possíveis do sistema em estudo. De fato, todos os sistemas físico-químicos apresentam estados mais prováveis e outros menos prováveis: não se tem notícia de se ter observado que um gás não tenha assumido a forma do recipiente que o contem. Apesar de tal observação ser possível, a probabilidade para que uma fase gasosa não assuma a forma do recipiente é tão pequena que o fato nunca foi observado. Portanto o cálculo por amostragem do valor médio de uma propriedade será mais eficiente se for realizado por meio de uma larga amostragem, de preferência restrita aos estados

mais prováveis, ou seja, deve-se procurar amostrar principalmente as regiões, mais densas do espaço das fases que representam todos os estados possíveis do sistema. Isso é realizado na prática através de uma amostragem preferencial tomando-se como critério a distribuição de Boltzmann que ensina que a probabilidade $P_{\text{Boltz},N}(i)$ para que o sistema de N moléculas exista no estado i é:

$$P_{\text{Boltz},N}(i) = \frac{p(N, i)}{\sum_{j=1}^L p(N, j)} \quad (II.5)$$

onde L é o número de estados possíveis e

$$p(N, i) = e^{-\beta V_N(i)} \quad (II.6)$$

Para um número finito n de observações, o valor médio da propriedade X é aproximado para:

$$\langle X \rangle \cong \sum_{i=1}^n X_i \cdot P_{\text{Boltz},N}(i) \quad (II.7)$$

A amostragem preferencial é então realizada usando a distribuição de Boltzmann de acordo com a probabilidade $p(N, j)$ para o estado j . Isto permite reescrever a equação (II.7) da seguinte maneira:

$$\langle X \rangle \cong \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (II.8)$$

e estabelecer que durante a simulação de Monte Carlo de um sistema formado por N moléculas em um volume v a temperatura T , as configurações, ou seja os estados gerados são aceitos com a probabilidade $p(N, i)$: as condições para que o estado e_2 substitua o estado e_1 são:

- i) $\Delta V < 0$
- ii) $\Delta V > 0$, e_2 substitui e_1 se $e^{-\beta \Delta V} > rnd$

onde $\Delta V \equiv V_N(e_2) - V_N(e_1)$ e rnd um número aleatoriamente amostrado numa distribuição uniforme entre 0 e 1.

Por exemplo, seja um sistema constituído por moléculas rígidas e esféricas de diâmetro D : se a distância entre os centros de duas moléculas quaisquer for inferior a D , a energia potencial se torna infinita e nenhuma das condições i ou ii pode ser preenchida. Neste caso a configuração tentativa será rejeitada. No caso de sistemas de moléculas rígidas, as configurações possíveis são somente aquelas onde não há sobreposição de moléculas. Para moléculas esféricas, esta condição se reduz a: a distância entre os centros de quaisquer duas moléculas é maior ou igual a D .

Esta técnica pode ser aplicada a sistemas homogêneos visto que a densidade $\frac{N}{v}$ é conhecida e uniforme. Entretanto quando os efeitos de superfícies tornam a densidade do líquido não uniforme, a mesma técnica somente pode ser usada se a importância dos efeitos de superfície forem tornados desprezíveis pelo emprego de sistemas muitos extensos^{7-9,17}. Quando isso não for possível usa-se a técnica de simulação de Monte Carlo no ensemble grand canônico^{23,24}.

III. SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO NO ENSEMBLE GRAND CANÔNICO

Os perfis de concentração variam muito nas interfaces, mas o líquido presente nestas regiões está em equilíbrio com

a fase homogênea. Por exemplo, o fluido adsorvido sobre uma zeolita está em equilíbrio com o líquido homogêneo. O equilíbrio termodinâmico entre duas fases, ou entre diversas regiões de um sistema é expresso por três condições de equilíbrios térmico, mecânico e químico. Este último expressa-se pela constância do potencial químico de cada componente no sistema todo, isto é:

$$\mu_a^i = \mu_a^2 \quad (\text{III.9})$$

onde μ_a^i denota o potencial químico da substância a na fase i .

O potencial químico é a expressão termodinâmica generalizada da concentração:

$$\mu_a^i = \mu_a^{i,*}(T) + kT \ln(\gamma_a^i \cdot C_a^i) \quad (\text{III.10})$$

onde $\mu_a^{i,*}$ é o potencial químico padrão, γ_a^i o coeficiente de atividade e C_a^i a concentração.

Visto que o potencial químico é a expressão termodinâmica generalizada da concentração, as equações (III.9) e (III.10) asseguram que regiões diferentes de um mesmo sistema estejam em equilíbrio. Entretanto estas duas equações não asseguram que as concentrações sejam constantes de modo que o procedimento de simulação no ensemble μ, v, T , simulações Monte Carlo Grand Canônico (MCGC), aplicada a sistemas não-homogêneos baseia-se na procura da concentração local que corresponde a um determinado potencial químico. A determinação da concentração local é realizada por uma seqüência de tentativas de criação ou de destruição de moléculas. Se o sistema contiver N moléculas, uma tentativa de criação de uma molécula será aceita se:

$$\frac{1}{1 + \frac{N+1}{z v} \cdot \exp[\beta(V_{N+1} - V_N)]} \geq rnd \quad (\text{III.11})$$

enquanto que uma tentativa de destruição o será se:

$$\frac{1}{1 + \frac{z v}{N} \cdot \exp[\beta(V_{N-1} - V_N)]} \geq rnd \quad (\text{III.12})$$

onde z é a atividade absoluta:

$$z = \frac{e^{-\beta\mu}}{\Lambda} \quad (\text{III.13})$$

com o comprimento de De Broglie, $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$, h é a constante de Planck e m a massa da molécula.

No caso de sistemas de moléculas rígidas, as equações (III.11) e (III.12) se reduzem a:

$$\frac{1}{1 + \frac{N+1}{z v}} \geq rnd \quad (\text{III.14})$$

e:

$$\frac{1}{1 + \frac{z v}{N}} \geq rnd \quad (\text{III.15})$$

com:

$$z = \rho e^{\beta\mu^{ex}} \quad (\text{III.16})$$

onde ρ é a densidade numérica média do fluido homogêneo em equilíbrio com o sistema e μ^{ex} o potencial químico de excesso. Uma boa expressão de μ^{ex} é²⁵:

$$\beta\mu^{ex} \equiv \eta \frac{8 - 9\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (\text{III.17})$$

com $\eta = \frac{\pi}{6}\rho$.

A equação (III.17) é uma boa aproximação para moléculas rígidas mas por um procedimento inverso as equações (III.11), (III.12) ou (III.14), (III.15) podem ser usadas para determinação do potencial químico²⁶. Para tal, precisa-se manter a concentração constante e determinar qual é o potencial químico que a manterá constante. As simulações MCGC envolvem tanto simulações de MC como o procedimento de criação-destruição: a um ou mais ciclos completos MC são intercaladas uma ou mais tentativas de criação-destruição de moléculas. A convergência para números iguais de criação e destruição bem sucedidas de moléculas, ou seja para um número de moléculas constante é um dos critérios de aceitação das condições experimentais. Em cada problema as condições precisas de simulação devem ser determinadas.

IV. APLICAÇÃO A ESTRUTURA DE UM LÍQUIDO EM MICROPOROS

Simulações MCGC foram usadas para determinar os perfis de concentração de um líquido confinado em poros de raios R , sendo que as paredes dos poros são também rígidas. O modelo de líquido usado é o fluido de moléculas esféricas e rígidas. Um sistema de N moléculas rígidas em um volume v apresenta somente fatores entrópicos relacionados com o seu diâmetro, de modo que a expressão adequada da concentração é o número de moléculas por unidade de volume, ρ_{red} , calculado tomando-se como base o diâmetro da molécula: $\rho_{red} = \frac{N}{v} D^3$. Do mesmo modo o raio dos poros

será expressado em números de diâmetros moleculares $\frac{R}{D}$.

As condições experimentais escolhidas são $\rho_{red} = 0.8$ e $R = 1.0, 1.25, 1.5, 2.5, 5.0$ e $10.0D$. Estas condições corresponderiam a uma hipotética molécula de raio 0.29 nm que formaria um líquido de concentração $C_0 = 55$ M, e a diâmetros dos poros de $0.29, 0.3625, 0.435, 0.725, 1.45$ e 2.9 nm. O valor $D = 0.29$ nm pode ser obtido a partir do co-volume da água gasosa ($3.05 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{2\pi}{3} 6.02252 \cdot 10^{23} D^3$). O nosso modelo, nesta aplicação, descreve portanto um líquido confinado em equilíbrio com a sua fase homogênea tendo praticamente a mesma densidade numérica que a água nas condições normais de pressão e temperatura.

As condições de simulações assim como resultados gerais estão reunidos na tabela I. O número de ciclos de cálculo foi fixado em 10^5 para todas as condições. A densidade usada é elevada, isto é, a probabilidade para se encontrar uma posição possível para a molécula a ser criada é pequena: a razão do número de tentativas de criação bem sucedidas pelo número total de tentativas está no intervalo de $0.40 \cdot 10^{-4}$ ($R = 10.0D$) a $0.27 \cdot 10^{-4}$ ($R = D$). Visto que foram realizadas para cada condição experimental 10^9 tentativas de criar ou de destruir uma molécula, o número de tentativas bem sucedidas é somente de $40,152$ a $26,585$. Estes números, assim como os números médios de moléculas, $\langle N \rangle$, indicam que técnicas simulacionais de alta eficiência devem ser empregadas para manter os tempos de CPU em limites aceitáveis¹⁷. A condição mais crítica ($R = 10D$, $\langle N \rangle = 3,078$)

Tabela 1. Raio do poros, R , número médio de moléculas, $\langle N \rangle$, variância de $\langle N \rangle$ (parênteses), concentração média, $\langle C \rangle$, no contato com a parede e no eixo do poro, $C(0.5D)$ e $C(R)$ respectivamente. Comprimento dos poros: $12.0D$, $\rho_{red} = 0.8$, $\mu^{ex} = 10.153 \text{ kT}$, $C_0 = 55M$. Número de ciclos MCGC: 10^5 , número de tentativas de criação-destruição: 10^9 .

$\frac{D}{R}$	$\langle N \rangle$	$\langle C \rangle$	$C(0.5D)$	$C(R)$
1.0	20.70(0.96)	37.75	1083	3.2
1.25	38.74(1.37)	45.25	671	0.02
1.5	62.83(2.37)	50.95	798	1545
2.5	177.17(2.77)	51.70	520	347
5.0	747.70(5.35)	54.53	442	43
10.0	3078.05(11.31)	56.17	410	56

necessitou, para 100,000 ciclos de cálculo e 20,000 ciclos iniciais descartados, de pouco menos de 30,000 s em uma máquina de 26 MFlops.

Os resultados mais importantes são expressos pelos perfis de concentração, geralmente reduzida, isto é, pela razão da concentração dividida pela concentração do líquido homogêneo em equilíbrio com o fluido confinado. À concentração reduzida dá-se o nome de função de distribuição, $g(r)$. No presente caso, tem-se a concentração reduzida do par [parede do poro]-[molécula]. É mais conveniente expressar em unidades D a distância de uma posição considerada até a parede. Portanto tem-se:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_{red}} \quad (\text{IV.18})$$

$$= \frac{N(r)}{\delta v(r)} \cdot \frac{1}{\rho_{red}} \cdot \frac{1}{n_{ciclos}} \quad (\text{IV.19})$$

onde $N(r)$ é o número de vezes que moléculas foram encontradas numa distância incluída entre r e $r+dr$, isto é, no volume $\delta v(r)$, durante os n_{ciclos} da simulação.

Dividindo-se os termos da equação (IV.19) pelo número de Avogrado e por D^3 , obtém-se:

$$C(r) = g(r) \cdot C_0 \quad (\text{IV.20})$$

A equação (IV.20) fornece diretamente a concentração local, ou seja, a concentração do líquido como uma função de r . As funções de distribuição são mostradas nas figuras 1 a 6. Semelhanças com dados da literatura²⁴ são facilmente identificadas apesar dos presentes resultados terem sido obtidos à uma densidade maior. Usando o mesmo exemplo anterior de um líquido de concentração $C_0 = 55 M$ na fase homogênea, obtém-se as concentrações médias, as do líquido adsorvido em contato com a parede e a concentração sobre o eixo do poro, que é a região mais afastada da parede. Estes dados são também agrupados na tabela 1.

V. DISCUSSÃO

Como é fácil de se prever, as condições mais rigorosas de adsorção são aquelas observadas nos poros de menor diâmetro. A explicação é clara: se o raio do poro for da ordem do diâmetro molecular, as moléculas rígidas tem pouca liberdade para localizarem-se e pouca liberdade de movimentação. Isso resulta no perfil de concentração média da figura 7 onde os efeitos de repulsão estérica são evidentes para os R menores. O mesmo é confirmado pela figura 8 que fornece o valor da concentração do líquido ao contato da parede do poro em função do universo de R . Estas duas figuras assim como as figuras 1 a 6 mostram claramente que

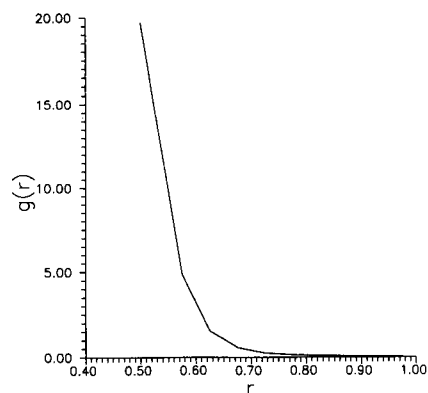


Figura 1. Concentração reduzida, $g(r)$, de um líquido formado por moléculas rígidas e esféricas confinado em um poro de raio 1.0 diâmetro molecular em função da distância (dada em diâmetros moleculares), r , até a parede. Potencial químico de excesso = 10.153 kT .

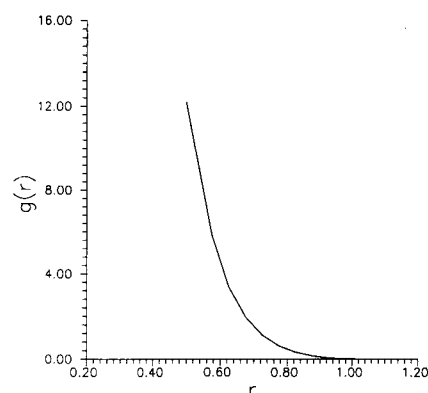


Figura 2. Idem à figura 1 com o raio do poro igual a 1.25 diâmetros moleculares.

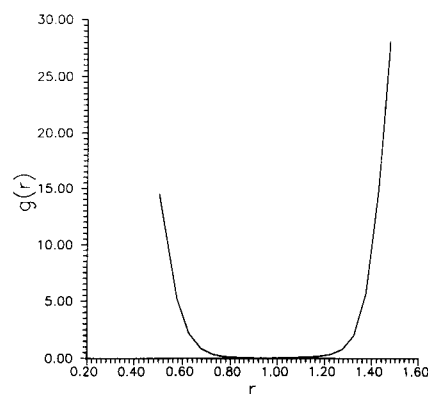


Figura 3. Idem à figura 1 com o raio do poro igual a 1.5 diâmetros moleculares.

o líquido acomoda-se e organiza-se dentro do poro formando primeiramente uma camada adsorvida diretamente sobre a parede. A medida que R crescer, há a tendência de se formarem mais camadas de adsorção na forma de multicamadas. Para o menor valor de R , $R = D$, as moléculas do líquido só podem formar uma monocamada com o centro das moléculas localizadas entre $r = 0.5$ e $r = 1.0D$ e segundo a figura 1, a tendência é não ocupar a região central do poro resultando em um empacotamento mais denso. O mesmo

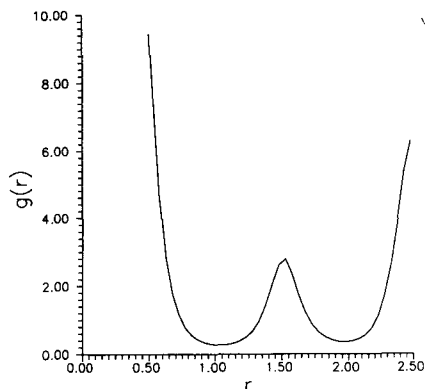


Figura 4. Idem à figura 1 com o raio do poro igual a 2.5 diâmetros moleculares.

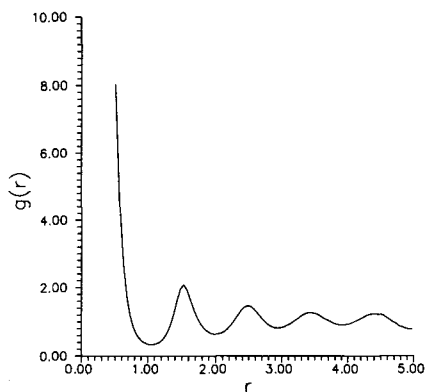


Figura 5. Idem à figura 1 com o raio do poro igual a 5.0 diâmetros moleculares.

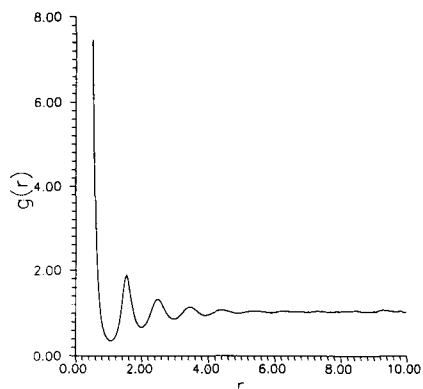


Figura 6. Idem à figura 1 com o raio do poro igual a 10.0 diâmetros moleculares.

fenômeno se repete a medida que R crescer como é mostrado na figura 2. Quando R atinge o valor $1.5D$, há a possibilidade para aglutinar três moléculas perpendicularmente ao eixo do poro. A presença de uma molécula sobre o eixo é muito clara na figura 3: a concentração em $r = 1.5D$ é até maior que a concentração de contato na parede. Convém ressaltar entretanto que este pico corresponde de fato a um número de moléculas menor que o número de moléculas adsorvidas em $r = 0.5D$ visto $\delta v(r)$ diminuir com o aumento de r . Por exemplo, $\frac{\delta v(0.5)}{\delta v(R)} = 39$ se $dr=0.05$. A figura 4 apresenta a concentração reduzida para o caso $R = 2.5D$: a

organização em camadas sucessivas é novamente clara assim como a alta concentração na região do eixo do poro que é possível visto que $2R$ é um número ímpar de diâmetros moleculares. A perda de correlação especial demonstrada pela diminuição das concentrações locais é própria das fases líquidas. As figuras 5 e 6 mostram que a organização local vai se perdendo a medida que o raio do poro aumenta e que regiões cada vez mais afastadas das interfaces são examinadas. A grande distância das paredes, como na região central do poro de raio $10D$, a concentração torna-se igual a C_0 como pode ser visto na tabela I. Nesta tabela, os desvios em relação a $C_0 = 55M$ são devidos à aproximação da equação (III.17). Portanto a figura 6 mostra ao mesmo tempo a região interfacial e o líquido homogêneo estando ambas em equilíbrio.

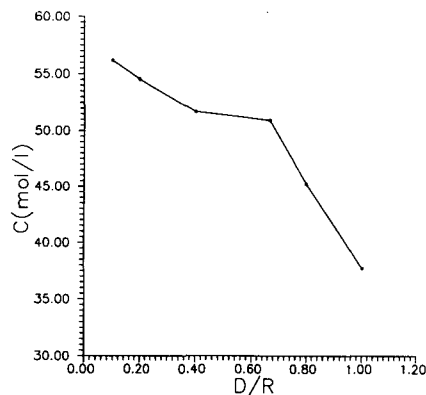


Figura 7. Concentração média em função do inverso do raio dos poros, $\frac{D}{R}$, $C_0 = 55 M$.

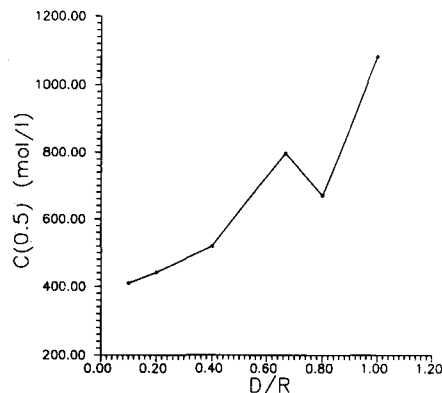


Figura 8. Concentração de contato em função do inverso do raio dos poros, $\frac{D}{R}$, $C_0 = 55 M$.

VI. CONCLUSÃO

Simulações MCGC ao se basear nas condições de equilíbrio termodinâmicas, permitem analisar tanto as regiões homogêneas quanto as regiões não-homogêneas desde que estejam em equilíbrio. Do mesmo modo que as técnicas de simulação em geral, informações bastante completas são acessíveis ao mesmo tempo que modelos precisamente definidos são tratados exatamente. Em todos os processos que ocorrem nas regiões interfaciais, o equilíbrio termodinâmico é mantido através da variação da concentração local de modo a manter o potencial químico constante. A variação da concentração local na região interfacial é conhecida como adsorção. Neste trabalho, a atenção foi focalizada na dependência das

concentrações locais na geometria das superfícies adsorventes. Os resultados de simulações de Monte Carlo no ensemble grand canônico apresentados aqui mostram claramente que a geometria da superfície adsorvente e a sua vizinhança têm grande importância na eficiência da adsorção, ou seja, na concentração de material adsorvido. No caso de poros cilíndricos, o fator mais importante é o raio do poro, isto é, a geometria ou a curvatura da superfície. A adsorção de material sobre uma superfície somente altera uma região de largura de poucos diâmetros moleculares: esta observação concorda plenamente com o tratamento dado por Gibbs à termodinâmica de superfície. Entretanto dois efeitos contraditórios podem ser também identificados: a quantidade de material diretamente adsorvido tende a aumentar com a diminuição do raio ao mesmo tempo que impedimentos estéricos dificultam a sua reposição e impedem a formação de multicamadas. Como consequência, as fases sólidas que adsorvem em poros de raios da ordem do diâmetro molecular serão os mais eficientes. Ao mesmo tempo quantidades menores de material devem ser disponíveis. Isto explica porque frequentemente zeolitas tem alta eficiência como catalisador, e também qual é o modo de operar dos filtros moleculares porosos.

Simulações MCGC não dão acesso direto ao estudo das propriedades dinâmicas relacionadas com a adsorção. O material que deixa a fase líquida para ser adsorvido gera um gradiente de potencial químico que se anula graças à difusão de material para a superfície. Entretanto as informações que as simulações MCGC fornecem a respeito da quantidade verdadeira de material presente no sistema, $\langle N \rangle$, é uma informação necessária para as simulações dinâmicas. Deste modo a associação de simulações MCGC com simulações dinâmicas tais como a dinâmica molecular é uma fonte poderosa de informações para o entendimento de comportamento e das propriedades das interfaces em sistemas não-homogêneos.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece o apoio financeiro da Fapesp e do CNPq, assim como a J. Alexandre pela sua ajuda no entendimento da técnica computacional e a M. Lozada-Cassou pelas valiosas discussões sobre fluídos não-homogêneos.

REFERÊNCIAS

- Henderson, D. J.; ed., *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, M. Dekker, New York, (1992).
- Quintale Jr, C.; Degrève, L.; *J. Molec. Struct., Theorchem.* (1993), **282**, 159.
- Degrève, L.; Quintale Jr, C.; *Electrochim. Acta*, (1993), **38**, 1405.
- Degrève, L.; Quintale Jr, C.; *Chem. Phys. Lett.*, (1993), **208**, 530.
- Degrève, L.; Quintale Jr, C.; *J. Molec. Struct., Theorchem.*, no prelo.
- Degrève, L.; Quintale Jr, C.; *J. Chem. Phys.*, (1994), **101**, 2319.
- Degrève, L.; Lozada-Cassou, M.; Sánchez, E.; González-Tovar, E.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **98**, 8905.
- Degrève, L.; Henderson, D. J.; *J. Chem. Phys.*, (1994), **100**, 1606.
- Gonzalez-Tovar, E.; Lozada-Cassou, M.; Mier-y-Teran, L.; Medina, M.; Degrève, L.; "HNC/MSA study of the spherical electrical double layer and bulk electrolytes", in *Lectures in Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Lopez de Haro, M.; Varea, C.; eds.; World Scientific, New Jersey, in press.
- Henderson, D.; Chan, K-Y.; Degrève, L.; *J. Chem. Phys.*, no pelo.
- Hansen, J. P.; McDonald, I. R.; *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, (1986).
- Hafskjold, B.; Stell, G.; *The liquid state of matter: Fluids, Simple and Complex*, Montroll, E. W.; Lebowitz, J. L.; eds North Holland, (1982).
- Metropolis, N.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H.; Teller, E.; *J. Chem. Phys.*, (1953), **21**, 1087.
- Wood, W. W., in *Physics of simple fluids*, Temperley, H. N. V.; Rowlinson, J. S.; Rushbrooke, G. S.; eds.; *J. Wiley*, New York, (1968), p. 115.
- Allen, M. P.; Tildesley, D. J.; *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, (1987).
- Ciccotti, G.; McDonald, I. R.; *Simulation of Liquids and Solids*, North-Holland, Amsterdam, (1990).
- Degrève, L.; submetido.
- Degrève, L.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, (1988), **84**, 1645.
- Verlet, L.; *Phys. Rev.*, (1967), **159**, 98.
- Degrève, L.; *Molecular Simulation*, (1993), **9**, 925.
- Degrève, L.; *An.Acad.Bras.Ci.*, (1988), **60**, 159.
- Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi", Course XCVII, Ciccotti, G.; Hoover, W. G.; eds.; North-Holland, (1986).
- Nicholson, D.; Parsonage, N. G.; *Computer simulations and the statistical Mechanism of adsorption*, Academic Press, New-York, (1982).
- Sloth, P.; *J. Chem. Phys.*, (1990), **93**, 1292.
- Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; *J. Chem. Phys.*, (1960), **51**, 635.
- Widom, B.; *J. Chem. Phys.*, (1963), **39**, 2808.

Publicação financiada pela FAPESP