



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO DE GASES: UM
ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL SOBRE SISTEMAS NÃO-IDEAIS**

SARAH ARVELOS

Uberlândia - MG

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO DE GASES: UM
ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL SOBRE SISTEMAS NÃO-IDEAIS**

Sarah Arvelos

Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

UBERLÂNDIA - MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A795m Arvelos, Sarah, 1986-

2017 Modelagem termodinâmica da adsorção de gases: um estudo teórico-computacional sobre sistemas não-ideais / Sarah Arvelos. - 2017.

240 f. : il.

Orientador: Lucienne Lobato Romanielo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

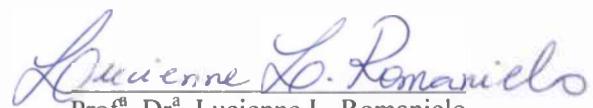
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Monte Carlo, Método de - Teses. I. Romanielo, Lucienne Lobato. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 30 /08 /2017

BANCA EXAMINADORA:



Prof^a. Dr^a. Lucienne L. Romanielo
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Charles Rubber. A. Abreu
(DEQ/UFRJ)



Prof. Dr. André Rodrigues Muniz
(DEQUI/UFRGS)



Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca
(PPQUI/UFU)



Prof^a. Dr^a. Carla E. Hori
(PPGEQ/UFU)

Dedico este trabalho os meus irmãos
Victor, Laira, Larissa,
Érika, Maria Rita e César...

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Lucienne Lobato Romanielo, agradeço pelo esforço empreendido em trazer para o grupo de pesquisa a ferramenta computacional robusta que é o *software CASSANDRA*.

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFU que participaram da minha formação. Em especial, agradeço à professora Carla E. Hori, pelos conselhos para a vida e para a carreira.

Aos colegas de pós-graduação do Laboratório de Energias Renováveis (LER), pelas boas conversas e desabafos. Agradeço ao colega Thalles S. Diógenes por me auxiliar na realização dos estudos de simulação molecular.

Aos ex-alunos e colegas de trabalho do UNIPAM (Centro Universitário de Patos de Minas) pela compreensão e apoio nos momentos difíceis.

À FAPEMIG e à CAPES pelo apoio financeiro.

“A beleza de uma coisa viva não são os átomos que estão nela, mas a forma como esses átomos são colocados juntos”.

Carl Sagan

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xv
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS E ESCOPO DA TESE	4
CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA	6
2.1. Fundamentos de adsorção	6
2.2. Isotermas de adsorção	7
2.3. A Era Pioneira da adsorção.....	8
2.3.1. O Modelo de Langmuir	8
2.3.2. Os modelos IAS e RAS	10
2.3.3. O modelo bidimensional de van der Waals	11
2.3.4. O modelo de Fowler-Guggenheim	12
2.3.5. O modelo VSM.....	13
2.3.6. Adsorção em multicamadas.....	15
2.4. A Era Média da adsorção: a emergência de estudos sobre os efeitos da heterogeneidade da superfície.....	16
2.4.1. Uma nota sobre a heterogeneidade estrutural.....	22
2.5. A Era Atual	24
2.5.1. Modelagem da adsorção heterogênea.....	24
2.5.2. Modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios	26
2.6. Simulação Molecular	31
2.6.1. O Método de Monte Carlo Aplicado ao <i>Ensemble</i> Grande Canônico.....	31
2.7. Adsorventes	37
2.7.1. Zeólicas	37
2.8. Estudos de Caso	42
2.8.1. Adsorção de alcanos em silicalita.....	42
2.8.2. Adsorção de CO ₂ , H ₂ S e C ₃ H ₈ em H-mordenita	44

2.8.3. Adsorção de CO ₂ e N ₂ em silicalita.....	45
2.8.4. Adsorção de CO ₂ , etileno e propano em ZSM-5	49
CAPÍTULO 3. AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TAMANHO RELATIVO SOBRE O COMPORTAMENTO AZEOTRÓPICO NA ADSORÇÃO	54
3.1. Introdução	54
3.2. Metodologia	54
3.3. Resultados e discussão.....	57
3.3.1. Correlação da adsorção dos gases puros.....	57
3.3.2. Predição das misturas	63
3.4. Conclusões	71
CAPÍTULO 4. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA HETEROGENEIDADE ENERGÉTICA NA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE: PARTE I	
4.1. Introdução	72
4.2. Fundamentos teóricos	73
4.3. Metodologia	76
4.4. Resultados e discussão.....	80
4.4.1. Regressão dos parâmetros a partir das isotermas dos componentes puros ...	80
4.4.2. Correlação de misturas	90
4.5. Conclusão.....	97
CAPÍTULO 5. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA HETEROGENEIDADE ENERGÉTICA NA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE: PARTE II	
5.1. Introdução	98
5.2. Desenvolvimento de uma modificação do MSOM-M para zeólitas.....	98
5.3. Resultados e discussão.....	100
5.3.1. Correlação dos componentes puros	103
5.3.2. Correlação da adsorção de misturas contendo CO ₂ , H ₂ S e Propano em H-mordenita.....	109
5.3.3. Adsorção de tolueno e propano em DAY100.....	112
5.3.4. Adsorção de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ e CO em Linde 5A.....	115
5.3.5. Adsorção de CH ₄ e CO ₂ em Zeochem Co. zeólita 5A a 303 K, 4 bar e 6 bar	119
5.3.6. Adsorção de metano-etano-propano-butano em MFI.....	120
5.3.7. Adsorção de CH ₄ e tetrafluorometano em MFI.....	123

5.3.8. Adsorção de CO ₂ e N ₂ e em 13X	124
5.4. Conclusão.....	125
CAPÍTULO 6. UM CAMPO DE FORÇA PARA ADSORÇÃO EM SILICALITA E H-MORDENITA: INVESTIGAÇÃO FENOMENOLÓGICA E OPORTUNIDADES DE USO PRÁTICO	126
6.1. Introdução	126
6.2. Metodologia	129
6.2.1. Sistemas avaliados.....	129
6.2.2. Campo de força.....	129
6.2.3. Detalhes da simulação molecular	133
6.2.4. Detalhes da modelagem estatística	134
6.3. Resultados e discussão.....	135
6.3.1. Adsorção de alcanos puros em silicalita.....	135
6.3.2. Uso da simulação molecular para geração de isotermas completas dos componentes puros e estimativa de parâmetros estatísticos: efeito sobre a correlação de misturas.....	140
6.3.3. Correlação de misturas via simulação molecular: validação do campo de força para silicalita	144
6.3.4. Forças predominantes para a descrição da adsorção de alcanos em silicalita	147
6.3.5. Correlação de misturas via simulação molecular: extensão do campo de força para H-mordenita	148
6.4. Conclusão.....	155
CAPÍTULO 7. ADSORÇÃO DE MISTURAS DE CO₂/N₂ EM SILICALITA: UM ESTUDO VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR.....	156
7.1. Introdução	156
7.2. Modelos e Método Computacional	156
7.2.1. Representação das zeólitas e dos adsorbatos	156
7.2.2. Método Computacional	158
7.3. Resultados e discussão.....	158
7.3.1. Adsorção de CO ₂ puro.....	162
7.3.2. Adsorção de N ₂ puro	172
7.3.3. Adsorção do binário CO ₂ e N ₂	180
7.3.4. Um adendo sobre o uso da simulação molecular para estimativa de parâmetros de isotermas monocOMPONENTES.....	187
7.4. Conclusões	189

CAPÍTULO 8. SIMULAÇÃO MOLECULAR DA ADSORÇÃO DE MISTURAS ENVOLVENDO CO ₂ -PROPANO e CO ₂ - ETILENO: UM ESTUDO EM ZEÓLITAS SÓDICAS TIPO MFI	190
8.1. Introdução	190
8.2. Um preâmbulo sobre os dados experimentais	190
8.3. Métodos computacionais e campos de força	193
8.4. Resultados e discussão.....	196
8.4.1. Localização dos cátions na estrutura da Na-ZSM-5	197
8.4.2. Adsorção de CO ₂ puro.....	199
8.4.3. Adsorção de C ₂ H ₄ puro	202
8.4.4. Adsorção de C ₃ H ₈ puro	204
8.4.5. Adsorção binária de etileno-propano.....	208
8.4.6. Adsorção binária de CO ₂ -propano.....	210
8.5. Conclusão.....	212
CAPÍTULO 9. CONCLUSÕES GERAIS	214
CAPÍTULO 10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	215
CAPÍTULO 11. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	216

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação esquemática dos diferentes modelos para superfície heterogênea: A – <i>patchwise</i> ; B – randômica; C – Medial; D- Regular.....	18
Figura 2.2 Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde X ⁺ representa o cátion de compensação.....	39
Figura 2.3 Célula unitária da zeólita A, sodalita e faujazita.....	40
Figura 2.4 Sistema de canais da zeólita MFI: Uma representação esquemática da topologia do sólido. Canais retos e canais sinusoidais cruzam-se uns com os outros nas intersecções.....	42
Figura 3.1 Isotermas de adsorção para C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₄ , CO ₂ e C ₂ H ₆ puros em zeólita 13X a 298K. Dados experimentais de Hyun e Danner (1982).....	62
Figura 3.2 Isoterma de adsorção para C ₂ H ₄ em zeólita 13X a 323K; Dados experimentais de Hyun e Danner (1982). Isoterma de adsorção para H ₂ S em H-Mordenita a 303K; Dados experimentais de Talu and Zwiebel (1986)	62
Figura 3.3 Diagrama de fases para a adsorção de C ₃ H ₈ - H ₂ S em H-Mordenita a 303 K e 8,14 kPa. Modelos avaliados neste trabalho e dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986)	64
Figura 3.4 Diagrama de fase para a adsorção de C ₃ H ₈ - CO ₂ em H-Mordenita a 303 K e 300 kPa. Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986).....	64
Figura 3.5 O diagrama de fase para a adsorção de C ₇ H ₈ -C ₆ H ₁₂ O em carvão ativado a 298K e 1,01.10 ⁻⁴ kPa. Modelos avaliados neste trabalho e dados experimentais de Yu e Neretnieks (1990)	65
Figura 3.6 Diagrama de fases para <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ -C ₂ H ₄ (a) Fração molar adsorvida (b) – Quantidade total adsorvida. Valores preditos pelos modelos e dados experimentais de Hyun e Danner (1982)	66
Figura 3.7 Adsorção de C ₂ H ₄ -C ₃ H ₈ em ZSM-5 a 293 K (a) Fração molar adsorvida (b) Quantidade total adsorvida. Valores preditos pelos modelos e dados experimentais de Calleja et al. (1998)	67
Figura 3.8 Fração molar adsorvida de propano como função do aumento da fração molar na fase gasosa de (a) CO ₂ (y ₃ /y ₂ =1,0621) ; (b) H ₂ S (y ₃ /y ₁ =0,9635); Em H-mordenita a 303 K e 13,3 kPa. Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986)	69

Figura 4.1 Representação esquemática da discretização da função assimétrica de Gauss. Distribuição original de Nitta et al. (1991).....	76
Figura 4.2 Parâmetros em função do número de identificação do componente $N^{\#}$ e do número relativo de segmentos (r_i)	82
Figura 4.3 Parâmetros em função do número de identificação do componente $N^{\#}$ e (a) parâmetro de interação lateral adimensional ($u_{ii}/(RT)$) (b) constante de equilíbrio (K_i).	83
Figura 4.4 Desvios médios relativos e média dos desvios (MDRM) em relação à quantidade adsorvida para MSOM-M com $Z=4$	84
Figura 4.5 Coeficientes de variação (CV) calculados para o modelo HMSOM-M para os <i>patches</i> de maior ($t=1,9518$) e menor ($t=0,2735$) energia adimensionalizada	89
Figura 4.6 Isotermas de adsorção (a) para CH ₄ , N ₂ e H ₂ puros em carvão ativado a 298K, dados experimentais de Sudibandriyo <i>et al.</i> (2003); (b) para CH ₄ e C ₂ H ₆ em carvão ativado, dados de Reich, Ziegler e Rogers (1980).	90
Figura 4.7 Efeito do número de coordenação sobre a predição de misturas através de modelos homogêneos (a) efeito sobre a fração molar adsorvida; (b) efeito sobre a quantidade total adsorvida	92
Figura 4.8 Correlação de misturas via modelagem homogênea (MSOM-M) e modelagem heterogênea (a) efeito sobre a fração molar adsorvida; (b) efeito sobre a quantidade total adsorvida	93
Figura 4.9 Isotermas de adsorção (a) C ₂ H ₄ (1)-CH ₄ (2); (b) C ₂ H ₄ (1)-CH ₄ (2)-C ₂ H ₆ (3) em carvão ativado a 301,4 K; dados experimentais de Reich, Ziegler e Rogers (1980).....	95
Figura 4.10 Isotermas de adsorção o sistema ternário CH ₄ (1)-N ₂ (2)-H ₂ (3) em carvão ativado a 298 K em função da pressão de equilíbrio: (a) Quantidade total adsorvida (b) fração molar adsorvida; dados experimentais de Wu <i>et al.</i> (2003).	95
Figura 4.11 Isotermas de adsorção o sistema CH ₄ (1)-N ₂ (2)-CO ₂ (3) a 319,20 K em função da pressão de equilíbrio: quantidade adsorvida para diferentes frações molares da fase gasosa em (a), (b) e (c); dados experimentais de DeGance (1992). Vermelho para o componente 1 e preto para o 2.	96
Figura 5.1 Representação esquemática da discretização da função assimétrica de Gauss com base na distribuição de volume de poros. (a) FAU; (b) LTA	102
Figura 5.2 Representação esquemática da discretização da função assimétrica de Gauss com base na distribuição de volume de poros. (a) MFI; (b) MOR.....	103

Figura 5.3 Correlação entre dados experimentais (símbolos) e estimados por diferentes modelos (linhas). (a) Moléculas adsorvidas em modernita (Dados experimentais de Talu e Zwiebel, 1986). (b) e em DAY (Dados de Sakuth, Meyer e Gmehling (1998)).....	108
Figura 5.4 Correlação entre dados experimentais (símbolos) e estimados por diferentes modelos (linhas).Legendas dos modelos com a na Figura 5.3. (a) Moléculas adsorvidas em Linde 5A (Dados experimentais de Chen e Ritter, 1990) (b) e em silicalita (Dados de Abdul-Rehman <i>et al.</i> (1990))	108
Figura 5.5 Equilíbrio de fases na adsorção de C ₃ H ₈ -CO ₂ em H-modernita a 303,15 K e 0,41 bar. Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986) e modelagem realizada.....	111
Figura 5.6 Equilíbrio de fases na adsorção de CO ₂ -H ₂ S (P=0,151 bar) e de C ₃ H ₈ -H ₂ S (0,0814 bar) em H-modernita a 303,15 K. Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986) e modelagem.	112
Figura 5.7 Equilíbrio de fases na adsorção de (a) C ₇ H ₈ -C ₆ H ₁₂ O (0,0035 bar) e de (b) C ₃ H ₈ -H ₂ S (0,01 bar) em zeólita DAY100 a 318,15 K. Dados de Sakuth, Meyer e Gmehling (1998) e modelagem.	115
Figura 5.8 Equilíbrio de fases na adsorção de H ₂ -CO em Linde 5A a 298,15 K e 14,78 bar. Dados experimentais de Chen e Ritter (1990) e modelagem realizada.....	117
Figura 5.9 Equilíbrio de fases na adsorção de H ₂ -CO em Linde 5A a 298,15 K e 21,65 bar. Dados experimentais de Chen e Ritter (1990) e modelagem realizada.....	118
Figura 5.10 Equilíbrio de fases na adsorção de CO-CH ₄ em Linde 5A a 298,15 K e 21,68 bar. Dados experimentais de Chen e Ritter (1990) e modelagem realizada.....	118
Figura 5.11 Equilíbrio de fases na adsorção de CO-CO ₂ em Linde 5A a 298,15 K e 21,69 bar. Dados experimentais de Chen e Ritter (1990) e modelagem realizada.....	119
Figura 5.12 Equilíbrio de fases na adsorção de CH ₄ -CO ₂ em zeólita 5A a 303,15 K e 4 bar. (a) Fração molar adsorvida de CH ₄ . (b) Fração molar adsorvida de CO ₂ . Dados experimentais de Mofarahi e Gholipour (2014) e modelagem realizada.	120
Figura 5.13 Equilíbrio de fases na adsorção de CF ₄ -CH ₄ em zeólita MFI a 298,15 K e 17 bar. Dados experimentais de Buss e Heuchel (1997) e modelagem realizada.	124
Figura 6.1 Vista das estruturas tipo (a) MFI [0 1 0] e (b) MOR [0 0 1]. Átomos de oxigênio em vermelho e silício em bege.	128
Figura 6.2 Dados experimentais, Simulação Molecular e ajuste da adsorção de metano (a) e etano (b) puros em silicalita a 300 K.....	137
Figura 6.3 Dados experimentais, Simulação Molecular e ajuste da adsorção de propano (a) e butano (b) puros em silicalita a 300 K	137

Figura 6.4 Equilíbrio de adsorção de CH ₄ (1) e C ₂ H ₆ (2) representado pelos dados experimentais de quantidade adsorvida e predição via parâmetros das abordagens MSOM-M e MSOM-M2	142
Figura 6.5 Equilíbrio de adsorção de (a) C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ (a) e (b) CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ representado pelos dados experimentais e predição via parâmetros das abordagens MSOM-M e MSOM-M2	143
Figura 6.6 Equilíbrio de adsorção CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ . (a) Comparaçao entre campos de força (b) Diagrama de fase : símbolos fechados representam fase gasosa e abertos a fase adsorvida.....	145
Figura 6.7 Equilíbrio de adsorção CH ₄ -C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ . (a) Comparaçao entre campos de força (b) Diagrama de fase ternário: símbolos fechados representam fase gasosa e abertos a fase adsorvida.....	146
Figura 6.8 Equilíbrio de adsorção CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ Comparação do campo de força proposto e dados experimentais	146
Figura 6.9 Calores isostéricos de adsorção de CH ₄ , C ₂ H ₆ ,C ₃ H ₈ e C ₄ H ₁₀ em silicalita. Linhas contínuas: GCMC a 300 K. Linhas pontilhadas: dados experimentais de Thamm (1987) à 301 K.....	147
Figura 6.10 Dados experimentais, Simulação Molecular e ajuste da adsorção de CO ₂ em H-mordenita a 303 K	148
Figura 6.11 (a) Pressão (P) versus potencial (μ) químico fixado para o H ₂ S a 303 K. (b) Pressão (P) versus densidades (ρ) preditas e consultadas na literatura (NIST).....	149
Figura 6.12 Dados experimentais, Simulação GCMC e ajuste da adsorção de H ₂ S em H-mordenita	150
Figura 6.13 Dado experimental (DELGADO <i>et al.</i> , 2006)) e simulações moleculares (demais referências) da adsorção de CH ₄ em mordenita	151
Figura 6.14 Dados experimentais, Simulação GCMC e ajuste da adsorção de C ₃ O ₈ em H-mordenita.....	152
Figura 6.15 Equilíbrio de adsorção (a) C ₃ H ₈ -CO ₂ a 0,4 bar. (b) C ₃ H ₈ -H ₂ S a 0,08 bar. Comparação entre a simulação com o campo de força proposto (símbolos abertos) e dados experimentais.	152
Figura 6.16 Vista no sentido [0 0 1] do <i>box</i> para simulações do sistema binário C ₃ H ₈ (1)-H ₂ S(2) (a) y ₁ =0,1 e (b) y ₁ =0,9	154

Figura 7.1 Correlação entre potencial químico (μ) e pressão (P) predita pelo GCMC para o CO ₂ em diversas temperaturas utilizando a regra de mistura LB e campo de força UA	160
Figura 7.2(a) Pressão (P) versus potencial (μ) químico fixado para o CO ₂ a 313 K. (b) Pressão (P) versus densidades (ρ) consultadas na literatura (NIST).....	161
Figura 7.3 (a) Pressão (P) versus potencial químico (μ) fixado para o N ₂ a 313 K. (b) Pressão versus densidades (ρ) consultadas na literatura (DUSCHEK <i>et al.</i> , 1988)....	161
Figura 7.4 Isotermas para CO ₂ puro em silicalita: comparação entre os dados experimentais de: Golden e Sircar (1994), Goj <i>et al.</i> (2002), Zhu <i>et al.</i> (2006), Babarao e Jiang (2008) e Li e Tezel (2008).....	163
Figura 7.5 Dados simulados CO ₂ (TraPPE) e dados experimentais de CO ₂ a 313 K em zeólita silicalita. Dados experimentais de Li e Tezel (2008).....	164
Figura 7.6 Dados simulados e experimentais referentes a isotermas de CO ₂ a 300 K (a), 308 K (b) e 313 K (c) em silicalita. Dados experimentais de (a) Babarao e Jiang (2008); (b) Goj <i>et al.</i> (2002); (c) Li e Tezel (2008).	165
Figura 7.7 Simulação molecular de CO ₂ a 308 K e 0.04 bar em silicalita. Projeção ao longo da estrutura [0 1 0] (a) configuração sem carga (b) configuração com carga. Cor dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; (a) CO ₂ – cinza; (b) C – cinza, Oxigênio do CO ₂ – amarelo.....	167
Figura 7.8 Simulação molecular de CO ₂ a 308 K e 0.96 bar em silicalita. Projeção ao longo da estrutura [0 1 0] (a) configuração sem carga (b) configuração com carga. Cor dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; (a) CO ₂ – cinza; (b) C – cinza, Oxigênio do CO ₂ – amarelo.....	168
Figura 7.9 Dados simulados e experimentais referentes a isotermas de CO ₂ a 273 e 303 K em zeólitas puramente silícicas tipo FER e LTA. Dados experimentais de: Palomino <i>et al.</i> (2010) e Pham <i>et al.</i> (2014). Símbolos vazados: GCMC	170
Figura 7.10 Dados simulados e experimentais referentes a isotermas de CO ₂ a 273 K em zeólitas com pura sílica tipo (a) CHA e (b) STT. Dados experimentais de: Pham <i>et al.</i> (2014).	171
Figura 7.11 Adsorção de N ₂ em silicalita: comparação entre dados disponíveis na literatura. Dados experimentais de: Dunne <i>et al.</i> (1996), Watanabe, Austin e Stapleton (1995), Goj <i>et al.</i> (2002), Pham <i>et al.</i> (2014), Vaidya (2016), Kennedy <i>et al.</i> (2016), Li e Tezel (2008) e Yang <i>et al.</i> (2013).....	172
Figura 7.12 Resultados simulados e dados experimentais prévios de adsorção de N ₂ a diferentes temperaturas em silicalita. Dados experimentais a (a) 298 K - Chaffe citado	

por Watanabe, Austin e Stapleton et al. (1995); Goj <i>et al.</i> (2002); (b) 308 K - Vaidya (2016); (c) 313 K – Li e Tezel (2008) e Yang <i>et al.</i> (2013).....	175
Figura 7.13 Captura de tela da adsorção de N ₂ a 313 K e 0.96 bar em silicalita. Projeção da estrutura ao longo de [0 1 0] (a) configuração sem carga (b) configuração com carga. Cores dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; N – azul claro, D – cinza.....	176
Figura 7.14 Captura de tela da adsorção de N ₂ a 313 K e 7.39 bar em silicalita. Projeção da estrutura ao longo de [0 1 0] (a) configuração sem carga (b) configuração com carga. Cores dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; N – azul claro, D – cinza.....	177
Figura 7.15 Dados simulados e experimentais referentes a isotermas de N ₂ a 303 K em zeólitas com pura sílica tipo FER e BEA. Dados experimentais de: Pham <i>et al.</i> (2014).	178
Figura 7.16 Adsorção de N ₂ a 77 K em LTA. Comparação entre a simulação molecular utilizando o LJBP e dados experimentais de Moteki e Lobo (2017). Linhas representam o ajuste linear.....	180
Figura 7.17 Dados simulados e experimentais da adsorção da mistura de CO ₂ -N ₂ a 313 K em silicalite. Símbolos abertos: simulação molecular. Dados experimentais de Li e Tezel (2008). (a) – Campo de força sem cargas; (b) – Campo de força com cargas....	181
Figura 7.18 Simulação molecular via campo de força simplificado (símbolos abertos) e dados experimentais (HEFTI <i>et al.</i> , 2015) de adsorção de CO ₂ -N ₂ a 298 K e 1,2 bar em silicalita.....	183
Figura 7.19 Simulação molecular (símbolos abertos) e dados experimentais (HEFTI <i>et al.</i> , 2015) de adsorção de CO ₂ -N ₂ a 298 K e 10 bar em silicalita (a) – campo de força sem cargas; (b) – Campo de forças com cargas.....	183
Figura 7.20 Captura de tela da adsorção de CO ₂ /N ₂ a 298 K e 10 bar em silicalita para fase composta de 85% molar de CO ₂ e 0,15% de N ₂ para campo de força sem cargas. Projeção da estrutura ao longo de [0 1 0] Cores dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; N – azul claro, CO ₂ – cinza.	184
Figura 7.21 Molecular simulations of CO ₂ /N ₂ mixtures in MFI at 308 K. Open symbols: N ₂ ; close symbols: CO ₂ . Adsorption isotherm of the equimolar bulk mixture compared with previous simulation data (Goj <i>et al.</i> , 2002 - (GOJ <i>et al.</i> , 2002) and García-Pérez et al., 2007 - (GARCÍA-PÉREZ <i>et al.</i> , 2007)	185
Figura 7.22 Seletividades para o CO ₂ em função da pressão a partir de uma mistura equimolar de CO ₂ /N ₂ à 298 K para as zeólitas FER, LTA e MFI. Símbolos vazados: Simulações realizadas por Liu e Smit (2009).....	186

Figura 7.23 Adsorção de CO ₂ -N ₂ em silicalita a 298 K e 10 bar. Dados experimentais de Hefti <i>et al.</i> (2015) representados por • e ◆. Simulação molecular via símbolos vazados.....	189
Figura 8.1 Comparação entre a adsorção de CO ₂ em zeólitas tipo MFI com diferentes razões Si/Al. Dados experimentais de Babarao e Jiang (2008); Frantz <i>et al.</i> (2016); Hefti <i>et al.</i> (2015); Zhu e Weidong <i>et al.</i> (2006).....	191
Figura 8.2 Comparação entre a adsorção de propano em zeólitas tipo MFI com diferentes razões entre silício e alumínio. Dados experimentais de Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990); Calleja <i>et al.</i> (1998); Sun <i>et al.</i> (1998).....	192
Figura 8.3 Comparação entre a adsorção de etileno em zeólitas tipo MFI com diferentes razões entre silício e alumínio. Dados experimentais de Calleja <i>et al.</i> (1998); Choudhary e Mayadevi (1996); Peng <i>et al.</i> (2005).....	193
Figura 8.4 Vistas nas direção [0 1 0] da estrutura da unidade de célula da faujazita. Estrutura inicial com pura sílica: (a) Estrutura original. (b) Estrutura com cavidade β bloqueada.....	195
Figura 8.5 Configurações iniciais das estruturas geradas para a simulação molecular de Na-ZSM-5 com (a) Si/Al=60 e (b) Si/Al=15. Cores: vermelho – oxigênio, azul escuro – silício; verde – alumínio; amarelo – sódio.	199
Figura 8.6 Configurações estáveis geradas para a simulação molecular da adsorção de CO ₂ em Na-ZSM-5 com Si/Al=15 a 293 K (a) P=0,01 bar e (b) P=1,27 bar. Cores: vermelho – oxigênio, azul escuro – silício; verde – alumínio; amarelo – sódio; marrom – CO ₂	201
Figura 8.7 Adsorção de CO ₂ em ZSM-5 com Si/Al=15.Comparando dados experimentais (Calleja <i>et al.</i> 1998) e simulados. Efeito das cargas e comparação com a modelagem em silicalita.	202
Figura 8.8 Adsorção de etileno em ZSM-5 com Si/Al=15.Comparando dados experimentais (Calleja <i>et al.</i> 1998) e simulados. Efeito das cargas e comparação com a modelagem em silicalita.	204
Figura 8.9 Configuração estável gerada para a simulação molecular da adsorção de C ₂ H ₄ em Na-ZSM-5 com Si/Al=15 a 293 K e 0,63 bar. Cores: vermelho – oxigênio, azul escuro – silício; verde – alumínio; amarelo – sódio; marrom – C ₂ H ₄	204
Figura 8.10 Adsorção de propano em ZSM-5 com Si/Al igual a 15 e 60.Comparando dados experimentais (Calleja <i>et al.</i> 1998) e simulados.	206
Figura 8.11 Capturas de tela de uma das configurações estáveis geradas para a simulação molecular da adsorção de C ₃ H ₈ a 293 K e 0,01 bar em (a) Silicalite e (b) Na-	

ZSM-5 com Si/Al=15. Cores: vermelho – oxigênio, azul escuro – silício; verde – alumínio; amarelo – sódio; marrom – C ₃ H ₈	208
Figura 8.12 Adsorção de etileno e propano em Na-ZSM-5 com Si/Al igual a 15 a 293 K e 0,133 bar. Comparando dados experimentais (Calleja <i>et al.</i> 1998) e simulados.....	209
Figura 8.13 Adsorção de CO ₂ e propano em Na-ZSM-5 com Si/Al igual a 15 a 293 K e 0,91 bar. Comparando dados experimentais (Calleja <i>et al.</i> 1998) e simulados.....	211
Figura 8.14 Adsorção de CO ₂ e propano em 13X a 293 K e 0,066 bar: quantidade adsorvida dos adsorbatos. Comparando dados experimentais (Calleja <i>et al.</i> 1998) e simulados.....	212

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Modelos heterogêneos para adsorção em superfície <i>patchwise</i>	20
Tabela 2.2 Distribuição de volume de poros de zeólitas tipo BEA, CHA, FAU, LTA, MFI e MOR	41
Tabela 3.1 Misturas, sólidos, temperaturas e referências dos sistemas testados	57
Tabela 3.2 Parâmetros estimados para os modelos MSOM e MSOM-M a partir do ajuste das isotermas dos componentes puros.....	58
Tabela 3.3 Parâmetros estimados para os modelos VSM-W a partir do ajuste das isotermas dos componentes puros	60
Tabela 3.4 Parâmetros estimados para os modelos VSM-N a partir do ajuste das isotermas dos componentes puros	61
Tabela 3.5 Desvios (DMR e MDMR) observados na correlação da adsorção binária...	70
Tabela 3.6 Desvios (DMR) observados na correlação da adsorção ternária.....	71
Tabela 4.1 Energia adimensionalizada (<i>t</i>) e probabilidade de adsorção (<i>h</i>) em um <i>patch k</i> para o modelo de Nitta et al. (1991)	75
Tabela 4.2 Referência bibliográfica e característica das isotermas monocomponentes avaliadas	78
Tabela 4.3 Referência bibliográfica e característica das isotermas monocomponentes avaliadas	79
Tabela 4.4 Valores de capacidade de adsorção do sólido para os modelos MSOM-M, MSOM-N, HMSOM-M e HMSOM-N.....	80
Tabela 4.5 Parâmetros estimados para o MSOM-N pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros.....	85
Tabela 4.6 Parâmetros estimados para o HMSOM-N pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros	86
Tabela 4.7 Parâmetros estimados para o HMSOM-M pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros	87
Tabela 4.8 Parâmetros estimados para o HTDFM pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros.....	88
Tabela 5.1 Distribuição de volume de poros de zeólitas tipo FAU, LTA, MFI e MOR	99

Tabela 5.2 Energia adimensionalizada (<i>t</i>) e probabilidade (<i>h</i>) de adsorção considerando a distribuição de volume de poros de zeólitas tipo FAU, LTA, MFI e MOR	101
Tabela 5.3 Parâmetros estimados para o MSOM-M pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros.....	104
Tabela 5.4 Parâmetros estimados para o HMSOM-M pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros	105
Tabela 5.5 Parâmetros estimados para o HMSOM-Z pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros	106
Tabela 5.6 Parâmetros estimados para o HTDFM pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros.....	107
Tabela 5.7 Desvios obtidos na predição da adsorção de dióxido de carbono (CO ₂), ácido sulfídrico (H ₂ S) e propano (C ₃ H ₈) em zeólita H-mordenita à 303,15 K. Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986).	110
Tabela 5.8 Desvios obtidos na predição da adsorção de tolueno (C ₇ O ₈) e propanol (C ₃ H ₈ O) em zeólita Y (DAY100) à 318,15 K. Dados experimentais de Sakuth, Meyer e Gmehling (1998).	113
Tabela 5.9 Desvios obtidos na predição da adsorção de hidrogênio (H ₂), metano (CH ₄), dióxido de carbono (CO ₂) e monóxido de carbono (CO) em Linde 5A à 298,15 K. Dados experimentais de Chen e Ritter (1990).....	116
Tabela 5.10 Desvios obtidos na predição da adsorção de metano (CH ₄) e dióxido de carbono (CO ₂) em zeólita 5A à 303,15 K. Dados experimentais de Mofarahi e Gholipour (2014).	120
Tabela 5.11 Desvios obtidos na predição da adsorção de metano (CH ₄), etano (C ₂ H ₆), propano (C ₃ H ₈) e butano (C ₄ H ₁₀) em silicalita MFI 300,15 K. Dados experimentais de Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990)	121
Tabela 5.12 Desvios obtidos na predição da adsorção metano (CH ₄) e tetrafluorometano (CF ₄) em zeólita silicalita MFI à 298,15 K. Dados experimentais de Buss e Heuchel (1997).	123
Tabela 5.13 Resultados obtidos na predição da adsorção da mistura binária de carbono (CO ₂) e nitrogênio (N ₂) em zeólita 13X à 298 K. Dados experimentais de Hefti <i>et al.</i> (2015).	125
Tabela 5.14 Desvios obtidos na predição da adsorção de dióxido de carbono (CO ₂) e nitrogênio (N ₂) em zeólita 13X à 298 K. Dados experimentais de Hefti <i>et al.</i> (2015). 125	125
Tabela 6.1 Campo de força para a silicalita.....	130

Tabela 6.2 Parâmetros relativos ao campo de força LJ	131
Tabela 6.3 Campo de força para o CO ₂ e H ₂ S	132
Tabela 6.4 Relação de informações experimentais para a adsorção em silicalita a 300 K. N_p =Número de pontos experimentais. P_{int} =intervalo de pressão	135
Tabela 6.5 Relação de informações obtidas via simulação molecular sobre a adsorção em silicalita a 300 K. N_p =Número de pontos experimentais. P_{int} =intervalo de pressão	136
Tabela 6.6 Comparação entre os parâmetros LJ do campo de força utilizado neste trabalho e o utilizado por Du <i>et al.</i> (1998)	139
Tabela 6.7 Parâmetros estimados para os componentes puros utilizando o modelo MSOM-M sobre a adsorção em silicalita a 300 K	139
Tabela 6.8 Desvios obtidos na predição da adsorção de misturas de metano (CH ₄), etano (C ₂ H ₆), propano (C ₃ H ₈) e butano (C ₄ H ₁₀) em silicalita a 300 K: Comparação entre entre regressões. Dados experimentais de Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990). ...	141
Tabela 6.9 Soma dos desvios de x_2 , x_3 e N_T para os sistemas ternários.....	142
Tabela 6.10 Comparação entre dados experimentais (TALU; ZWIEBEL, 1986) e simulação molecular para o equilíbrio ternário CO ₂ (1)-H ₂ S(2)-C ₃ H ₈ (3) em mordenita a 303 K e 0,133 bar.	155
Tabela 7.1 Dimensões da unidade de célula, supercélula e densidade calculada.....	157
Tabela 7.2 Campo de força para o CO ₂	157
Tabela 7.3 Campo de força para o N ₂	158
Tabela 7.4 Parâmetros de energia (ε_{ij}) pelas regras de mistura LB (abaixo da diagonal principal) e WSD (acima da diagonal principal)	159
Tabela 7.5 Desvio médio relativo percentual entre as regras de mistura LB e WSD ..	159
Tabela 7.6 Comparação entre a área BET experimental e calculada via GCMC para diversas zeólitas com alto teor de sílica.....	179
Tabela 7.7 Parâmetros estimados para os modelos MSOM-M e ML através de dados de simulação molecular	188
Tabela 7.8 Resultados obtidos para a correlação da mistura CO ₂ -N ₂ a 298 K e 10 bar. Dados experimentais de Hefti <i>et al.</i> (2015).....	188

Tabela 8.1 Campo de força utilizado para representação de CO ₂ , C ₃ H ₈ e C ₂ H ₄ em Na-ZSM-5e 13X.....	197
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

- AEI – estrutura zeolítica tipo AEI
- BEA – estrutura zeolítica tipo Beta
- BET – isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (1938)
- CBMC - *Configurational Bias* Monte Carlo
- CV – coeficiente de variação
- CVFF – campo de força *Consistent Valence Forcefield*
- DA – modelo de Dubinin-Astakhov
- DAY – zeólita desaluminada tipo Y
- DMR – desvio médio relativo
- DDR – estrutura zeolítica tipo Deca-Dodecasil3R
- DR – modelo de Dubinin-Radushkevich
- DSL – modelo de Langmuir de dois sítios
- FAU – estrutura zeolítica tipo faujazita
- FCC – processo de craqueamento catalítico fluido
- FER – estrutura zeolítica tipo ferrietita
- F_{obj} – função objetivo
- GCMC – método de Monte Carlo para resolução do *ensemble* Grande Canônico
- GSTA - *Generalized Statistical Thermodynamic Adsorption*
- HC – processo de hidrocraqueamento
- HIASM - modelo de solução ideal estendido a superfícies heterogêneas
- IAS – modelo de adsorção ideal
- IGCC – planta de potência tipo *integrated gaseification combined cycle*
- IZA – *International Zeolite Association*
- HL – modelo de Langmuir estendido a superfícies heterogêneas
- HMSOM-Z - MSOM modificado estendido para superfícies heterogêneas tipo zeólitas
- HTDFM - Modelo de Fluido Bidimensional heterogêneo
- LB – regra de combinação de Lorentz-Berthelot
- LJ – Lennard-Jones

LJBP – um campo de força para representação do gás nitrogênio

LTA – estrutura zeolítica tipo Linde *Type A*

MC – método de Monte Carlo

MDMR – média dos DMR

ML – modelo de Langmuir

MR-MSL – modelo MSL aplicado para a teoria multiregião

MSL – Modelo de Langmuir de Múltiplos sítios

MSOM-M – modelo de ocupação de múltiplos sítios modificado

MSOM-N – modelo de ocupação de múltiplos sítios de Nitta

MFI – estrutura zeolítica tipo Sorcony Mobil-5

MOR – estrutura zeolítica tipo mordenita

Na-ZSM-5 – zeólita tipo Sorcony Mobil-5 monovalente em cátions de sódio

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

NRTL – modelo *non-random two-liquid*

OPLS – campo de força *Optimized Potentials for Liquid Simulation*

PSA - *Pressure Swing Adsorption*

RAS – modelo da solução ideal adsorvida

SM – simulação molecular

TraPPE – campo de força *Transferable Potentials for Phase Equilibria*

UA – campo de força *united atom*

VSMH – modelo de solução de vazio heterogêneo

VSM-N – Modelo de solução de vazios com G^E calculado pelo NRTL

VSM-W – Modelo de solução de vazios com G^E calculado pelo modelo de Wilson

WSD – regra de combinação *weight by size difference*

ZEOMICS - banco de dados Universidade de Princeton sobre zeólitas

ZSM-5 – zeólita tipo Sorcony Mobil-5

LISTA DE SÍMBOLOS

- a - constante característica do modelo de van der Waals.
- \bar{a} – área superficial parcial molar
- A - potencial de adsorção de Polanyi
- \bar{A} - área superficial molar
- A_s - representa a área superficial do sólido
- A_T - área da seção transversal da molécula adsorvida
- b - constante característica do modelo de van der Waals.
- c – constante do modelo de Sips
- C - a constante de adsorção da isoterma BET.
- CE_i - campo elétrico local no ponto de polarização da molécula i
- d – parâmetro do modelo DR
- E_{TOT} – energia total de um sistema
- E_{BONDED} – energia advinda dos átomos ligados
- $E_{NONBONDED}$ – energia advinda dos átomos ligados
- E_{POL} - energia advinda da polarizabilidade
- \bar{E}_c – energia configuracional média
- f – fugacidade
- f' - parâmetro relacionado à fugacidade utilizado pelo software Cassandra
- $\langle F \rangle$ – média de uma propriedade termodinâmica F qualquer
- $g(N,M)$ – número de estado configuracionais acessíveis ao sistema com N moléculas e M sítios
- G^E – energia de Gibbs em excesso
- ΔG_i^0 – energia de Gibbs padrão de adsorção de um componente i puro
- h - probabilidade ou a fração do sólido que tem uma dada energia ε .
- H_{bulk} - entalpia da fase fluida em equilíbrio de adsorção
- j_s – função de partição vibracional de uma molécula adsorvida

j_g – função de partição interna da fase gasosa

k_B – constante de Boltzmann

k_{ins} e k_{dih} – parâmetros relacionados aos movimentos de inserção e diedros no CBMC

K – parâmetro relacionado com a interação adsorvente-adsorvato

K^0 – constante de Henry de referência

M – número de sítios

n_i – número de moléculas tipo i na fase adsorvida

n_i^s – número de moléculas tipo i na fase superficial

$n_i^{s,\infty}$ – número máximo de mols de i na fase superficial

n_m^s – número total de mols de mistura na fase superficial

$n_m^{s,\infty}$ – número máximo de mols totais de mistura na fase superficial

N – número de moléculas

N_A - número de Avogadro

Nc – número de componentes de uma mistura

N_{frag} - número de fragmentos

N_{MC} - número de configurações geradas pela simulação Monte Carlo

Np – número de dados experimentais

N_T – quantidade total adsorvida

$N\#$ - numero do componente

$N\#\#$ - número da mistura

\overline{N}_{11} – número de pares de moléculas ocupando sítios vizinhos

p^N - uma configuração de um sistema com N partículas

P – pressão total

P_{int} - intervalo de pressão

P_0 – pressão de saturação

q_i – carga parcial da molécula i

$q(T)$ – função de partição interna de uma molécula

Q – momento quadrupolar

Q_{st} – calor isostérico

$Q(N,M,T)$ – função de partição canônica

r – número de sítios ocupados por uma molécula

R – constante universal dos gases

R_i – posição atômica da molécula i

R_{ij} – distância entre as moléculas i e j

S – seletividade

t – energia adimensionalizada do modelo HTDFM

T – temperatura

u – parâmetros de interação para um par de moléculas

u^* – parâmetro relacionado com u pela Eq. 2.13

U - o potencial intermolecular

V_m - é o volume da monocamada BET

$V_m(g)$ é o volume do gás na temperatura e pressão padrões

W – quantidade adsorvida

W^* – parâmetro relacionado com a máxima capacidade de adsorção de um sólido

x_i – fração molar de i na fase adsorvida

x_i^s – fração molar de i na fase adsorvida levando em consideração a solução de vazios

“vazio” x_v^s – “fração molar” do “vazio” na fase adsorvida em termos da solução de vazios

y_i – fração molar de i na fase gasosa

Z – número de coordenação de uma molécula adsorvida

$Z(N,V,T)$ - função de partição configuracional

Letras Gregas

α_{iv} – parâmetro de não-aleatoriedade

α_P - tensor da polarizabilidade

β – parâmetro do MSOM-M

γ_i^s – coeficiente de atividade de i na solução de vazios adsorvida

γ_v^s – coeficiente de atividade do vazio na solução de vazios adsorvida

Γ - configuração particular

δr_{max} – deslocamento aplicado à molécula no método de Monte Carlo

$\delta\theta$ - mudança angular da molécula no método de Monte Carlo

ε – energia de adsorção por molécula de adsorbato (Capítulos 2-4), parâmetros de energia de Lennard-Jones nos demais

ε^0 – energia de referência de adsorção

ϵ_0 – permissividade no vácuo

η - densidade superficial total do sólido do modelo HTDFM

θ – fração de cobertura

κ_{ij} - parâmetro ajustável da Eq. 2.61

Λ – comprimento de onda de Broglie

Λ_{iv} e Λ_{vi} – parâmetros do modelo de Wilson para a interação superficial entre i e v

μ – potencial químico

ν - parâmetro de interação binária do modelo HTDFM

ξ – parâmetro relacionado com a flexibilidade da molécula

ξ' - número randômico

Ξ - função de partição grande canônica

π_e – pressão de espalhamento

π_{mn} - mudança de um estado m para um estado n

ρ - densidade

ρ' - da distribuição de probabilidade do *ensemble*

σ - parâmetro de tamanho de Lennard-Jones (diâmetro de colisão)

σ^* - desvio padrão considerando uma distribuição Gaussiana

τ_{iv} e τ_{vi} – parâmetros de energia do modelo NRTL

ϕ – coeficiente de fugacidade de um componente puro

$\hat{\phi}_i$ – coeficiente de fugacidade de i em mistura

χ_{ij} - parâmetro ajustável da Eq. 2.62

Subscritos

H – maior valor

i, j, k – componentes i, j, k

k – patch k

L – menor valor

m – mistura

v – vazio

Sobrescritos

ads – fase adsorvida

cal – valor calculado

dih - movimentos dos diedros no CBMC

exp – valor experimental

g – fase gasosa

ins – movimento de inserção no CBMC

0 – estado padrão

$^\circ$ – estado padrão

s – fase superficial

∞ – valor avaliado no limite de adsorção máximo

RESUMO

A adsorção é considerada um fenômeno complexo por envolver espécies de natureza química e física muito diferentes. Esta complexidade se reflete na natureza do adsorvente, que pode ser considerado um sólido homogêneo ou heterogêneo; nas interações sólido-fluido e nas interações fluido-fluido adsorvido. Assim, o objetivo focal deste trabalho é avaliar o efeito destas variáveis sobre o comportamento da adsorção multicomponente em fase gasosa. Para atingir o objetivo foram utilizadas ferramentas da termodinâmica clássica, estatística e simulação molecular. Inicialmente foi realizado um estudo do efeito do tamanho relativo dos adsorvatos, em relação a um dado adsorvente, sobre o comportamento azeotrópico de adsorção. Nesta etapa foram testados dois modelos de ocupação de múltiplos sítios e o modelo de solução de Vazios, utilizando-se as equações de Wilson e NRTL. Os resultados apontam que o tamanho relativo das moléculas é preponderante na descrição do azeotropismo de adsorção. O efeito da heterogeneidade do sólido sobre a performance dos modelos de ocupação de múltiplos sítios foi avaliado utilizando-se a teoria patchwise em conjunto com a distribuição semi-gaussiana. Foram avaliadas a inclusão da heterogeneidade via distribuição de energia dos sítios e também em relação a distribuição de tamanho de poros, no caso das zeólicas. O estudo indica que a inclusão da heterogeneidade energética e/ou estrutural não é a principal variável na descrição do comportamento de adsorção de misturas altamente não ideais. Considerando que a simulação molecular é uma ferramenta poderosa na elucidação de fenômenos complexos, foram realizados estudos de simulação computacional utilizando o método Monte Carlo (MC) aplicado ao *ensemble* Grande Canônico (GCMC). Foco especial foi dado aos adsorventes zeolíticos considerando-se a riqueza de estruturas e potencialidades de alteração da razão Silício/alumínio (Si/Al) e tipo de cátion de compensação utilizado. Foram investigados sistemas envolvendo a adsorção de componentes puros e misturas tais como hidrocarbonetos com diferentes tamanhos; dióxido de carbono e nitrogênio além das misturas de propano-CO₂ e etileno-CO₂, as quais apresentam inversão de seletividade em função da razão Si/Al. Nesta etapa pode-se constatar que o uso da simulação molecular é uma ferramenta para geração de dados adicionais de adsorção, em especial em regiões de baixa e alta pressão, favorecendo a estimativa de parâmetros de modelos clássicos e estatísticos e consequentemente a predição da adsorção multicomponente. Além disto, observou-se também que para zeólicas 100% Silício, modelos de campo de força simples, sem a contabilização das forças eletrostáticas tanto para a zeólita quanto para o dióxido de carbono e nitrogênio são eficazes na descrição da adsorção destas espécies. No entanto, para zeólicas com diferentes razões de Si/Al, em especial envolvendo misturas de componentes dissimilares (como por exemplo propano-CO₂) é necessário a inclusão das forças eletrostáticas para a descrição do comportamento azeotrópico.

Palavras-chave: adsorção, MSOM, simulação molecular, método de Monte Carlo.

ABSTRACT

Adsorption is considered a complex phenomenon since it involves species of very different chemical and physical nature. This complexity is reflected on the nature of the adsorbent (which can be considered a homogeneous or heterogeneous solid), on the solid-fluid interactions and on the fluid-fluid interactions. Thus, the objective of this work is to evaluate the effect of these variables on the behavior of the adsorption of multicomponent gases. In order to reach the objective, tools of classical thermodynamics, statistics and molecular simulation were used. Initially a study of the effect of the adsorbates relative sizes regarding to some adsorbents was carried out aiming to evaluate azeotrope-like behavior on adsorption. In this step two multi-site occupancy models and two vacancy solution models were tested. The results indicate that the relative size of the molecules is the most important parameter in the description of adsorption azeotropism. The effect of the heterogeneity of the solid on the performance of the multi-site occupancy models was assessed using the patchwise theory in conjunction with the semi-Gaussian distribution. The inclusion of the heterogeneity was evaluated through the energy distribution of the sites and also in relation to the pore size distribution, in the case of zeolites. The study indicates that the inclusion of energy and/or structural heterogeneity is not the main variable in the description behavior of the adsorption of highly non-ideal mixtures. Considering that molecular simulation is a powerful tool in the elucidation of complex phenomena, computational simulation studies were performed using Monte Carlo (MC) method applied to the Grand Canonic Ensemble (GCMC). Special focus was given to zeolitic adsorbents considering the richness of structures and potentialities of the silicon/aluminum (Si/Al) ratio and the type of compensation cation used. We investigate systems involving the adsorption of pure components and mixtures such as carbon dioxide and nitrogen, propane-CO₂ and ethylene-CO₂ mixtures, which show a selectivity inversion as a function of the Si/Al ratio. In this step, it can be observed that the use of molecular simulation is a tool to generate additional adsorption data, especially in low and high pressure regions, favoring the estimation of parameters of classical and statistical models and consequently the prediction of multicomponent adsorption. In addition, it was also observed that for all-silica zeolites, simple force field models, without accounting the electrostatic forces for both zeolite and carbon dioxide and nitrogen, are effective in the adsorption description of these species. However, for zeolites with different Si/Al ratios, especially involving mixtures of dissimilar components (such as propane-CO₂), it is necessary to include the electrostatic forces to describe azeotropic behavior.

Keywords: adsorption, MSOM, molecular simulation, Monte Carlo Method.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Este Capítulo consiste de duas partes principais. A primeira é a motivação da tese e a segunda é a estrutura da mesma. Na primeira, uma visão geral da pesquisa em modelagem de processos adsorptivos é apresentada. A importância de estudar estes processos bem como também a sua aplicação na indústria é brevemente descrita. Ao final, a organização e o conteúdo desta tese são descritos para melhor entendimento dos estudos subsequentes.

1.1. MOTIVAÇÃO

A habilidade de sólidos porosos adsorverem reversivelmente grandes volumes de vapor foi reconhecida no século XVIII e os primeiros experimentos foram realizados por Scheele e Fontana, mas a aplicação desta propriedade só veio a ter utilidade prática mais recentemente em processos industriais de purificação e separação (RUTHVEN, 1984). A adsorção, amplamente utilizada nos processos químicos industriais, tem por base um fenômeno que é tema recorrente em pesquisas acadêmicas. Uma busca na plataforma sciencedirect.com (“SCIENCECIRECT”, 2017) mostra a palavra-chave “*adsorption*” sendo apresentada em 39.662 trabalhos só em 2016 dentre revistas e livros. Para o ano de 2017, até o momento, somam-se 32.948 documentos. Dentre estes, destacam-se processos envolvendo a adsorção de misturas líquidas e de gases.

O foco apresentado nas pesquisas quando se trata de fase líquida geralmente está relacionado a processos de purificação de efluentes por se tratar de uma técnica simples e eficiente (SREEJALEKSHMI; KRISHNAN; ANIRUDHAN, 2009), como, por exemplo, a remoção de mercúrio (YU *et al.*, 2016), a remoção de corantes (ADEYEMO; ADEOYE; BELLO, 2015), flúor (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011), metais pesados (UDDIN, 2017) e outros. Apesar do constante uso para purificação de efluentes em fase líquida, outras aplicações podem ser citadas como sendo de grande relevância, a exemplo dos processos de imobilização de enzimas (JESIONOWSKI; ZDARTA; KRAJEWSKA, 2014) e remoção de asfaltenos do petróleo bruto (ADAMS, 2014).

Quanto ao estudo da adsorção de gases, os propósitos também são variados. A título de exemplo, cita-se os processos de concentrações de correntes gasosas através de processo conhecido como *Pressure Swing Adsorption* (PSA), o qual já foi utilizado para realizar a concentração de

hidrogênio proveniente de misturas de diversas fontes (AGUEDA *et al.*, 2015; DELGADO *et al.*, 2017; YOU *et al.*, 2012). A adsorção para separação de gases é tema comum quando se trata da captura de dióxido de carbono (GA; JANG; LEE, 2016; RIBOLDI; BOLLAND, 2015) e separação de olefinas e parafinas (NARIN *et al.*, 2014; PAN *et al.*, 2016; RUTHVEN; REYES, 2007).

A princípio, processos de separação podem ser projetados com base na seletividade do equilíbrio ou com base na cinética de adsorção. Contudo, como experimentos realizados no equilíbrio são mais fáceis de serem realizados, a grande parte dos processos de separação em larga escala são projetados com base no equilíbrio (BAJPAI; RAJPOOT, 1999; RUTHVEN; REYES, 2007). Logo, estudar o equilíbrio de adsorção configura-se como um propósito de grande valia para as pesquisas em Termodinâmica, tendo em vista a sua aplicabilidade em processos. Contudo, para o entendimento do fenômeno, grande bagagem teórica e aplicação de modelos robustos são necessários para a sua correta interpretação. O aprimoramento da teoria e consequentemente dos modelos que representam o equilíbrio de adsorção tem chamado atenção da comunidade acadêmica há várias décadas. A precisão destes modelos e o seu uso para descrição de fenômenos complexos deve ser estudado visando entender a influência de seus parâmetros na predição de isotermas de sistemas multicomponentes (LADSHAW *et al.*, 2015).

Quanto aos adsorbitos, fatores como diferença de tamanho, interação lateral e diferença da natureza química entre os compostos da mistura são fatores primordiais para o entendimento de comportamentos obtidos na prática. Outros fatores de relevância referem-se ao sólido, como, por exemplo, a diferença de energia entre os sítios de adsorção e a distribuição de poros. Somando-se a todos estes itens, já é sabido por técnicas experimentais que a adsorção em um ou em múltiplos sítios pode ocorrer e que uma ou múltiplas camadas são possíveis durante a adsorção (DUNNE; MYERS, 1994; MANZI *et al.*, 2004).

Em laboratório, para componentes puros, o número de moléculas adsorvidas pode ser determinado com precisão simplesmente medindo o aumento de peso da amostra adsorvente, mas para misturas é necessário realizar experiências adicionais para determinar a composição da amostra. Embora o problema da adsorção multicomponente tenha sido estudado por décadas, há muitos aspectos que ainda não estão completamente resolvidos.

O fenômeno da adsorção é multifacetado, pois forças de diferentes origens podem afetar os comportamentos experimentais obtidos. Obter um modelo que seja abrangente, no que tange à representação destas múltiplas nuances do fenômeno, é uma tarefa difícil do ponto de vista teórico. Contudo, variados modelos estão disponíveis na literatura e ainda foram pouco estudados para

diferentes sistemas adsorvidos. Neste viés, cabe ao pesquisador entender quando (ou não) lançar mão de modelos mais complexos para representar a adsorção de um sistema, principalmente quando não se dispõem de dados experimentais.

A quase totalidade de aplicações da operação unitária de adsorção envolve misturas, mas a maioria dos estudos experimentais se detém ao estudo da adsorção de gases puros devido à dificuldade de realização dos experimentos. Na prática, é muito comum a estimativa da seletividade para a adsorção com base nos coeficientes de Henry dos compostos puros, mas o uso destas constantes pode levar a resultados completamente errados em relação à possibilidade de separação (KRISHNA; SMIT; CALERO, 2002).

Selecionar um modelo é importante, mas saber analisar os dados experimentais já disponíveis também o é. De modo geral, pode-se dizer que a qualidade da predição através de modelos está associada não só a adequada representação matemática do fenômeno, mas também à qualidade e abrangência dos dados experimentais de adsorção dos componentes puros, os quais são utilizados na predição de misturas. Logo, um grande entrave para o uso dos modelos comumente utilizados configura-se no fato de que são necessários dados experimentais para se estimar os parâmetros dos modelos referentes aos monocOMPONENTES e, nem sempre, os dados experimentais disponíveis no caso de gases cobrem toda a região de pressão (baixa e/ou alta) (MORGON; SOARES, 1998).

Uma forma de contornar a lacuna de dados experimentais e/ou aprimorar o conhecimento sobre o fenômeno em questão é através do uso da simulação molecular (SM). Devido ao crescimento da velocidade e da capacidade de cálculos dos computadores atuais, a mesma tem se mostrado uma ferramenta robusta para a compreensão de fenômenos da natureza, tais como a adsorção, se mostrando uma importante ferramenta de projeto, planejamento e avaliação (LIU *et al.*, 2013).

Um avanço notório pode ser observado na SM nos últimos vinte anos, tornando-se uma tecnologia cada vez mais madura. O projeto de certos materiais que antes era em grande parte empírico, agora pode ser obtido com redução no número de testes experimentais. Estas ferramentas computacionais são de grande valia para simulação dos fenômenos de interesse, porque sistemas adsorptivos são altamente dependentes da geometria. Caso sejam obtidas informações sobre a conectividade e aproximações da forma de interação entre os participantes do sistema, a Simulação Molecular provê de forma satisfatória os aspectos geométricos dos grandes grupamentos atômicos (LUCENA, 2006).

1.2. OBJETIVOS E ESCOPO DA TESE

O objetivo principal deste trabalho foi apresentar um estudo fenomenológico da adsorção de misturas gasosas, sendo selecionados sistemas complexos e não ideais envolvendo azeotropismo de adsorção, adsorção a alta pressão, adsorção com heterogeneidade energética da superfície e adsorção entre moléculas com diferentes tamanhos. Para alcance destas metas, foram utilizadas técnicas de modelagem clássica, estatística e simulação molecular.

O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão de literatura sobre os conceitos fundamentais necessários para a compreensão da tese, envolvendo a modelagem do equilíbrio de adsorção, simulação molecular e sólidos zeolíticos. Após esta revisão, uma série de estudos de caso se seguem conforme descrição abaixo.

Quanto ao uso dos modelos estatísticos, modelos anteriormente desenvolvidos e disponíveis na literatura foram testados para uma gama de sistemas, trazendo uma modelagem que abrange diferentes adsorventes e adsorvatos que diferem entre si em tamanho e natureza. Estes estudos serão apresentados no Capítulo 3, 4 e 5.

No Capítulo 3, um Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios modificado (MSOM-M) foi avaliado para adsorção de sistemas que contém uma gama de azeótropos de adsorção que é um comportamento raro de ser encontrado na literatura. O modelo em questão, desenvolvido na dissertação de Romanielo (1992) carecia de um estudo amplo envolvendo vários sistemas e os estudos realizados para esta tese apresentaram sua eficiência os quais culminaram na confecção de um *paper* (ROMANIELO *et al.*, 2015).

Nos Capítulos 4 e 5 deste trabalho, foi avaliado o efeito da inclusão da heterogeneidade ao modelo MSOM-M. No Capítulo 4, a distribuição semi-gaussiana foi aplicada para representar o equilíbrio de adsorção de sistemas a altas pressões em uma superfície descrita pela abordagem *patchwise*. O objetivo principal foi garantir altas frações de cobertura e a melhor estimativa dos parâmetros relacionados à formação da monocamada e à interação adsorbato-adsorbato. No Capítulo 5, a distribuição semi-gaussiana utilizada no Capítulo 4 foi reparametrizada de forma a representar as probabilidades de adsorção nas regiões do sólido de acordo com a distribuição de volume de poros de diferentes zeólitas. Como o objetivo principal deste trabalho visa o estudo das não idealidades, vários sistemas reportados na literatura foram selecionados para modelagem heterogênea.

Importantes conclusões foram obtidas no Capítulo 3, 4 e 5 frente ao comportamento de sistemas adsorvidos. Contudo lacunas na interpretação de alguns diagramas de fase foram obtidas. Estas lacunas foram atribuídas à incerteza de dados experimentais e a limitações dos modelos estatísticos. De forma a contornar estas limitações, simulações a nível atomístico foram incluídas no trabalho e foram apresentadas nos Capítulos seguintes.

No Capítulo 6, a adsorção de hidrocarbonetos foi examinada em zeólita silicalita de modo a se testar um campo de forças para a adsorção de moléculas apolares em um sólido não dotado de cátions. Neste Capítulo, as isotermas dos componentes puros são hidrocarbonetos de cadeia linear de 1 a 4 carbonos. Testes envolvendo misturas ternárias e quaternária foram realizados. Validado o campo de força, foi feita uma breve discussão sobre a incerteza dos parâmetros estatísticos estimados a partir de uma isoterma monocomponente. Realizada a discussão quanto à influência da qualidade dos dados de adsorção monocomponente sobre a regressão de parâmetros de modelos estatísticos, verificou-se a possibilidade da metodologia apresentada ser aplicada para a elaboração de um campo de forças para a adsorção em H-mordenita.

O campo de força validado para moléculas apolares no Capítulo 6, novamente foi testado no Capítulo 7, mas para a adsorção de moléculas polares em silicalita. O sistema binário CO₂-N₂ é escolhido pelo interesse industrial no mesmo. Feitas as devidas considerações sobre a modelagem de CO₂-N₂ em silicalita, o campo de força estudado é adaptado para adsorção de moléculas polares e apolares em zeólicas sódicas no Capítulo 8 visando entender a natureza azeotrópica da adsorção de algumas misturas. Nestes dois Capítulos, a descrição fenomenológica dos sistemas estudados foi apresentada, bem como também os campos de força utilizados foram discutidos em termos da heterogeneidade do sólido e inversão de seletividade. O Capítulo 9 apresenta as conclusões gerais do trabalho e o Capítulo 10 as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Fundamentos de adsorção

Taylor (1925) ao estudar os mecanismos da catálise heterogênea em uma superfície metálica considerou que a catálise acontece em regiões superfícies do sólido aos quais chamou de sítios ativos ou sítios catalíticos. O material aderido à superfície é chamado de adsorvato (ou adsorbato) e o sólido é chamado de adsorvente ou substrato. O caráter das interações adsorvato-adsorvente depende da natureza dos átomos envolvidos no fenômeno e da geometria do adsorvente e do adsorbato.

O adsorbato pode se ligar à superfície do sólido de duas maneiras: por fisissorção ou quimissorção, fenômenos geralmente exotérmicos. Na primeira, adsorvente e adsorvato interagem predominantemente por forças de van der Waals, que são forças atrativas de longo alcance e repulsivas de curto alcance. A energia relacionada à adsorção física é, em geral, da ordem de 4 a 30 kJ/mol. A fisissorção é um processo reversível. Na segunda, o adsorbato se liga irreversivelmente ao adsorvente por uma ligação química e o fenômeno tem uma energia superior à observada na quimissorção, variando, em geral, de 200-450 kJ/mol (HILL, 1946).

O calor liberado durante a adsorção é conhecido como calor isostérico (Q_{st}) e o mesmo explica a força da adsorção e a diferença de energia dos sítios da superfície. Para superfícies homogêneas, geralmente, o calor independe da fração da quantidade adsorvida, exceto próximo à região de saturação, na qual o mesmo cai ligeiramente devido à interação entre os adsorbatos. Q é definido assim como na equação de Clausius-Clapeyron como função da quantidade adsorvida (W) de um gás puro (GOLDEN; SIRCAR, 1994):

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\delta T}\right)_{T,V} = \frac{Q_{st}(W)}{RT^2} \quad (2.1)$$

na qual T é a temperatura, V é o volume, P é a pressão de equilíbrio e R é a constante universal dos gases.

2.2. Isotermas de adsorção

O termo “adsorção” foi proposto por du Bois-Reymond mas foi introduzido na literatura por Kayser (KAYSER, 1881 *apud* DABROWSKI, 2001) que foi um pesquisador de diversos termos teóricos os quais se tornaram fundamentais para a teoria da adsorção monomolecular. Durante os anos seguintes, os termos “isoterma” e “curva isotérmica” foram utilizados para descrever os resultados de adsorção medidos à temperatura constante (VAIDYA, 2016).

Na atualidade, entende-se por isotermas de adsorção as relações quantitativas entre a quantidade adsorvida em um material e a pressão (ou concentração) da fase *bulk* a uma temperatura constante. Uma isoterma de adsorção é a fonte primária de informação de um processo adsorptivo.

Com o desenvolvimento das técnicas de separação industrial, catálise e controle de poluição, novos procedimentos têm sido introduzidos nos últimos anos para interpretação de dados de adsorção, procedimentos estes ligados à caracterização das estruturas e experimentos ligados à cinética do processo. Contudo, a obtenção experimental de isotermas e a modelagem das mesmas para representação do equilíbrio, ainda se mostram como as ferramentas mais utilizadas na atualidade para interpretar as forças motrizes do fenômeno em questão (DABROWSKI, 2001).

A descrição teórica do fenômeno da adsorção tem uma história de mais de um século e tem um marco histórico quando Gibbs, no final do século XVIII estabeleceu os princípios rudimentares da adsorção ao desenvolver uma equação que correlacionava a pressão de equilíbrio, a fração de cobertura e o potencial químico das espécies envolvidas (CEROFOLINI; RUDZINSKI, 1997). Na teoria de Gibbs, é possível representar um sistema em equilíbrio de adsorção por duas fases separadas por uma superfície imaginária: uma fase *bulk* composta apenas pelos adsorbatos e uma fase adsorvida que é composta por um sólido inerte e os adsorbatos aderidos.

Duas teorias termodinâmicas são predominantemente utilizadas para a derivação de expressões matemáticas de uma isoterma de adsorção: as teorias clássica e estatística, ambas baseadas na proposta de Gibbs. Na primeira as relações fundamentais da termodinâmica são aplicadas ao sistema, com o auxílio de variáveis como a área superficial e a pressão de espalhamento (também conhecida como tensão interfacial devido à adsorção) (TAVARES, 1992). Na segunda, a teoria dos *Ensembles* é designada para representar as moléculas que compõem as fases do sistema em equilíbrio.

A seguir, serão apresentados alguns modelos de diversas naturezas (clássicos e estatísticos). Os mesmos foram selecionados devido a sua relevância e ao uso frequente na literatura. É interessante comentar as bases de sua obtenção e quais forças são levadas em conta quando os mesmos foram concebidos.

Cerofolini e Rudzinski (1997) classificaram as etapas do desenvolvimento da modelagem do equilíbrio de adsorção. Eles caracterizaram em seu trabalho a “Era Pioneira”, a “Era Média” e a “Era Atual”. A Era Pioneira da adsorção (Item 2.2) pode ser entendida como aquela caracterizada pela busca de modelos microscópicos que fossem fisicamente plausíveis e matematicamente simples. A Era Média (Item 2.3) representa a fase de ascensão da modelagem heterogênea tanto *patchwise* quanto randômica. A Era Atual (Item 2.4) é caracterizada por uma série de tendências como, por exemplo, a adsorção de moléculas estruturadas em sólidos com superfície irregulares e a adsorção em múltiplos sítios em superfícies homogêneas e heterogêneas. Apesar da Era Atual descrita pelos autores referir-se a duas décadas atrás (1997), será mostrado no Item 2.4 como as tendências apontadas pelos autores se mantém até a atualidade.

2.3. A Era Pioneira da adsorção

Modelos de adsorção em monocamada são particularmente simples uma vez que estipulam que a adsorção termina quando esta camada está totalmente preenchida. Grande parte dos modelos desenvolvidos na Era Pioneira representam o fenômeno da adsorção em monocamada.

Entende-se por adsorção localizada aquela em que as moléculas adsorvidas não podem mover-se livremente ao longo da superfície enquanto que nos modelos de adsorção móvel há liberdade de movimento. São modelos importantes de adsorção localizada e em monocamada os modelos de Langmuir, IAS, de Fowler e Guggenheim e de Solução de Vazios. Um modelo importante de adsorção móvel é o modelo bidimensional de van der Waals. Algumas informações sobre os mesmos são explicitados nos parágrafos seguintes.

2.3.1. O Modelo de Langmuir

No início do século XIX, a ciência dos processos adsorptivos manteve os progressos iniciados por nomes como Gibbs, Kayser, Scheele e Fontana e novos modelos foram desenvolvidos, como,

por exemplo, o modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918) que apesar da sua simplicidade ainda é um dos modelos mais utilizados para representar a adsorção monocamada tanto de líquidos quanto de gases (KHALED, 2010; PIRBAZARI; SABERIKHAI; KOZANI, 2014; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). O modelo de Langmuir foi originalmente demonstrado igualando-se no equilíbrio as taxas de adsorção e dessorção de um componente puro, mas ele pode ser obtido através da termodinâmica estatística como apresentado a seguir.

A função de partição do *ensemble* Canônico, $Q(N, M, T)$, representando a adsorção de um componente puro, expressa em termos da adsorção do número de moléculas (N), número de sítios (M) e temperatura (T) é dada por:

$$Q(N, M, T) = q(T)^N g(N, M) \exp\left(\frac{\bar{E}_c}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

na qual $q(T)$ é a função de partição interna de uma molécula, \bar{E}_c é a energia configuracional média, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura do sistema e $g(N, M)$ é o número de estados configuracionais.

Para o modelo de Langmuir, as hipóteses da termodinâmica estatística são: (a) um número fixo de sítios vazios estão disponíveis na superfície; (b) todos os sítios têm o mesmo tamanho, forma e energia na superfície; (c) cada sítio pode adsorver apenas uma molécula; (d) não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos ($\bar{E}_c = 0$). Utilizando uma distribuição randômica para N moléculas em M sítios para avaliar $g(N, M)$, tem-se:

$$g(N, M) = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (2.3)$$

E então, através de manipulação algébrica, a isoterma de Langmuir é obtida:

$$PK = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (2.4)$$

onde K (constante de equilíbrio) é definida por:

$$K = q(T) \exp\left(\frac{\mu^{0,g}}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

na qual $\mu^{0,g}$ é o potencial químico da molécula em fase gasosa na pressão de referência. A fração de cobertura (θ) é definida como:

$$\theta = \frac{N}{M} = \frac{W}{W^*} \quad (2.6)$$

onde W^* é a capacidade máxima a ser adsorvida pelo sólido e W é a quantidade adsorvida.

2.3.2. Os modelos IAS e RAS

A hipótese de uma solução adsorvida ideal foi proposta por Myers e Prausnitz (1965), a qual provê um método termodinamicamente consistente para predizer o equilíbrio de misturas adsorvidas a partir da adsorção monocromática de gases. A adsorção monocromática pode ser predita por qualquer modelo de isoterma.

Para obtenção do modelo IAS (*Ideal Adsorbed Solution*), deve-se lançar mão da isoterma de Gibbs, a qual é obtida através da equação de consistência de Gibbs-Duhem considerando-se o processo isotérmico e com pouca influência do volume da fase adsorvida:

$$\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = A_s d\pi_e \quad (2.7)$$

Na Eq. 2.7, A_s representa a área superficial do sólido, π_e representa a pressão de espalhamento e μ_i é o potencial químico da espécie i na fase *bulk*. Para obtenção do modelo, assume-se que a fase fluida tem comportamento de gás ideal e que o potencial químico da fase adsorvida e fase fluida são iguais em analogia à termodinâmica do equilíbrio de fases. A partir destas simplificações, encontra-se que:

$$\frac{1}{W^*} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{W_i} + \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (\pi_e A_s / (RT))} \right]_{T, x_{j \neq i}} \quad (2.8)$$

em que γ_i representa o coeficiente de atividade da espécie i e x_i representa a fração molar da espécie i na fase adsorvida. W^* e W_i têm significado similar ao modelo de Langmuir.

Caso sejam utilizados modelos para obtenção dos coeficientes de atividade, a abordagem leva ao chamado modelo da adsorção da solução real (RAS).

Se a fase adsorvida é considerada ideal, então os coeficientes de atividade são unitários, o que leva ao modelo da adsorção da solução ideal (IAS):

$$\frac{1}{W^*} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{W_i} \quad (2.9)$$

O uso do modelo IAS tem sido extensivo na literatura. A título de exemplo, cita-se o trabalho de Clarkson e Bustin (2000), os quais estudaram o efeito da água sobre a adsorção de dióxido de carbono e metano em carvão ativado. Os autores apresentam em seu trabalho uma correlação satisfatória do comportamento experimental obtido e ressaltam que a capacidade preditiva do IAS está intimamente ligada à isoterma utilizada para a predição do comportamento dos componentes puros.

O trabalho de Malek e Farooq (1996) também apresenta uma importante contribuição para o estudo do modelo. Para a adsorção de metano, etano e propano em carvão ativado, os autores utilizaram diferentes isotermas para correlação dos puros (Langmuir, VSM, MSOM-N e outros). Estes autores não verificaram diferenças significativas entre a qualidade da predição dos quatro modelos citados.

2.3.3. O modelo bidimensional de van der Waals

Um grande avanço na modelagem das isotermas de adsorção foi feita quando equações começaram a contabilizar a interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Uma destas equações é o modelo bidimensional de van der Waals. Esta equação foi apresentada por Hoory e Prausnitz (1967), os quais realizaram uma modelagem em que uma fugacidade superficial foi definida. Neste modelo, a não-idealidade de uma mistura em monocamada está relacionada com as constantes da equação de estado de van der Waals (TAVARES, 1992). A equação de estado de van der Waals para processos adsorptivos é escrita como:

$$\left(\pi_e + \frac{a}{\bar{A}^2} \right) (\bar{A} - b) = RT \quad (2.10)$$

em que \bar{A} a área superficial molar. a e b são constantes características com significado análogo à equação de van der Waals. A isoterma bidimensional fica:

$$PK = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left(\frac{-2a\theta}{bRT}\right) \quad (2.11)$$

na qual θ é calculado como no modelo de Langmuir.

Um exemplo de aplicação deste modelo pode ser consultado na própria referência de origem (HOORY; PRAUSNITZ, 1967). Estes autores utilizaram o modelo para representar o equilíbrio de adsorção de $\text{CFCl}_3\text{-CHCl}_3$ e $\text{CFCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6$ em carvão ativado em variadas condições de temperatura e pressão. Estes autores verificaram que a correlação de misturas a partir dos parâmetros obtidos por regressão dos dados das isotermas dos componentes puros é similar à obtida pelo IAS.

2.3.4. O modelo de Fowler-Guggenheim

A contabilização das interações laterais entre moléculas adsorvidas faz com que os modelos sejam mais realistas porque algumas características das formas das isotermas são provenientes destas importantes forças. Um modelo notório que apresenta a interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos é o modelo de Fowler-Guggenheim (FOWLER; GUGGENHEIM, 1939).

Os autores utilizaram a aproximação de Bragg-Williams, que é baseada na aditividade de pares e considera randômica a distribuição de moléculas pelos sítios vizinhos para calcular $\overline{E_c}$:

$$\overline{E_c} = Z \frac{N^2}{2M} u \quad (2.12)$$

na qual Z é o número de coordenação do *lattice* e u é o parâmetro de interação lateral. A expressão para a isoterma dos componentes puros fica:

$$PK = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(-\theta \frac{u^*}{RT}\right) \quad (2.13)$$

na qual K e θ são definidos como na isoterma de Langmuir (Eq. 2.5 e 2.6, respectivamente). O parâmetro relacionado com a energia de interação adsorvato-adsorvato é:

$$\frac{u^*}{RT} = Z \frac{u}{k_B T} \quad (2.14)$$

Este modelo foi testado por diversos autores: Durimel *et al.* (2013); Hamdaoui e Naffrechoux (2007); Koopal e Avena (2001); Kowalczyk *et al.* (2004); Roque-Malherbe (2000); Tvardovski *et*

al. (2003) com relativo sucesso. Entretanto, o desempenho preditivo do modelo de Fowler-Guggenheim é limitado à adsorção de misturas com comportamento próximo ao ideal.

2.3.5. O modelo VSM

Sawanayuen e Danner (1980a, b) desenvolveram o modelo de solução de vazios (VSM, *Vacancy Solution Model*), baseado na teoria dos vazios, para ser aplicado à modelagem do equilíbrio de adsorção. A fase adsorvida é tratada como uma solução de vazios, onde o vazio é um solvente imaginário. Utilizando o critério de potenciais químicos iguais para as espécies presentes nas diferentes fases, a isoterma é dada por:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i^s \gamma_i^s \exp\left(\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\pi_e \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Para cada componente, a Eq. (2.15) correlaciona a fração molar da fase gasosa (y_i) com a fração molar da fase adsorvida (x_i^s), a qual é baseada na quantidade total adsorvida, incluindo o componente vazio. Nesta equação, ΔG_i^0 é a energia de Gibbs padrão de adsorção do componente puro i ; \bar{a}_i é a área superficial molar da molécula i e $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade da molécula i na fase gasosa.

A fração molar adsorvida experimental (x_i) pode ser correlacionada com x_i^s como mostrado a seguir:

$$n_m^{s,\infty} = \sum_{i=1}^{Nc} n_i^s + n_v^s = \sum_{i=1}^{Nc} x_i n_i^{s,\infty} \quad (2.16)$$

$$n_m^s = \sum_{i=1}^{Nc} n_i^s \quad (2.17)$$

$$x_i^s = \frac{n_i^s}{n_m^{s,\infty}} = \frac{x_i n_m^s}{n_m^{s,\infty}} = x_i \theta \quad (2.18)$$

$$x_v^s = 1 - \sum_{i=1}^{Nc} x_i^s \quad (2.19)$$

nas quais $n_m^{s,\infty}$ o número máximo de mols totais da mistura na fase adsorvida; n_i^s e n_v^s são os números de mols de moléculas i e do solvente imaginário adsorvidos, respectivamente; $n_i^{s,\infty}$ é o número máximo de mols de cada espécie i na fase adsorvida (para a adsorção dos componentes puros); n_m^s é o número total de mols de uma mistura na fase adsorvida. É importante salientar que o sobrescrito “ s ” indica que a variável inclui a espécie “vazio”. Na Eq. 2.19, x_v^s é a fração molar do solvente imaginário adsorvido em mistura.

Suwanayuen e Danner (1980b) utilizaram as expressões propostas por Lucassen-Reynders (1972, 1973, 1976) para calcular o produto entre a pressão de espalhamento e a área parcial molar como:

$$\frac{-\pi \bar{a}_i}{RT} = 1 + \frac{n_m^{s,\infty} - n_i^{s,\infty}}{n_m^s} \ln(\gamma_v^s x_v^s) \quad (2.20)$$

e a energia de Gibbs padrão de adsorção como:

$$\exp\left(\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) = \frac{1}{K_i} n_i^{s,\infty} \lim_{x_i^s \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\gamma_v^s}\right) \quad (2.21)$$

Suwanayuen e Danner (1980a, b) e muitos outros autores (HEYMANNS *et al.*, 2011; HYUN; DANNER, 1982; JEONG *et al.*, 2007; MOFARAHI; GHOLIPOUR, 2014; TALU; ZWIEBEL, 1986; YU; NERETNIEKS, 1990) utilizaram o modelo VSM com as equações de Margules e Wilson para avaliar o coeficiente de atividade das espécies na fase adsorvida: γ_i^s e γ_v^s . Munakata (2007) e Haghtalab e Farzad (2010) utilizaram o modelo NRTL para avaliar este coeficiente de atividade. Os resultados reportados mostraram que o modelo VSM pode descrever comportamento adsortivo altamente não ideal.

Aplicar estas equações (Wilson e NRTL) para avaliar o coeficiente de atividade para todas as espécies “ N_c ” no modelo VSM implica também em somar a este número de componentes um termo extra, referente ao vazio. A Eq. 2.22 apresenta uma equação genérica para estas duas equações, sendo que N_c+1 é o contador do somatório, indicando a presença do vazio:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= s \left(1 - \ln \sum_{j=1}^{N_c+1} x_j G_{ji} - \sum_{j=1}^{N_c+1} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{N_c+1} G_{kj} x_k} \right) \\ &\quad + p \left[\frac{\sum_{j=1}^{N_c+1} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{N_c+1} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{N_c+1} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{N_c+1} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^{N_c+1} \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{k=1}^{N_c+1} G_{kj} x_k} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

para o modelo de Wilson: $s=1$; $p=0$ e $G_{ij} = A_{ij}$. Para o modelo NRTL: $s=0$; $p=1$ e G_{ij} é dado pela expressão:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (2.23)$$

sendo α_{ij} o parâmetro de não-aleatoriedade para a mistura com os componentes i e j . Além disso, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$.

2.3.6. Adsorção em multicamadas

Quanto à adsorção em múltiplas camadas, são exemplos de modelos proeminentes o BET e o modelo de Hill, os quais são apresentados na sequência.

Atualmente, um modelo simples que é bastante utilizado é o modelo BET, publicado em 1938 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), que é um tipo de extensão do modelo de Langmuir para o regime multicamada. Este modelo é muito aplicado para caracterização da área superficial (S_B) de diferentes materiais cristalinos. Para isto, o gás nitrogênio comumente é utilizado. Este modelo é baseado no balanceamento dos fenômenos de adsorção e dessorção ocorrendo em multicamadas. Baseado nos dados de adsorção de N_2 , a área superficial pode ser calculada pela equação BET, a qual pode ser escrita na forma linearizada como:

$$\frac{P/P_0}{W(1 - P/P_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} P/P_0 \quad (2.24)$$

na qual P e P_0 são a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação. W é a capacidade para a adsorção de N_2 a um dado P/P_0 e V_m é o volume da monocamada BET. C é a constante de adsorção da isoterma. O intervalo de validade da equação é de $P/P_0=0,05$ e $0,35$.

Obtido o volume da monocamada do N_2 adsorvido a 77 K, a área superficial (S_B) pode ser calculada pela seguinte Equação:

$$S_B = \frac{V_m N_A A_T}{V_m(g)} \quad (2.25)$$

na qual $V_m(g)$ é o volume do gás na temperatura e pressão padrões ($2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$), N_A é o número de Avogadro e A_T é a área da seção transversal da molécula adsorvida ($1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{mol}$) (CHEN *et al.*, 2016).

Um modelo notável que envolve a descrição das interações laterais em um sistema de múltiplas camadas para adsorção móvel é o modelo de Hill (HILL, 1946). Nesta formulação, a adsorção multicamada é avaliada e a relação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos é contabilizada na primeira camada que é considerada móvel e obedece à equação bidimensional de van der Waals.

2.4. A Era Média da adsorção: a emergência de estudos sobre os efeitos da heterogeneidade da superfície

A revisão de literatura dos principais trabalhos que se dedicaram a modelagem do equilíbrio adsorptivo mostra que a maioria dos estudos são aplicados à adsorção de misturas em superfícies homogêneas. Quando existe algum tipo de heterogeneidade superficial, a resolução do problema estatístico torna-se extremamente difícil e talvez por causa disso haja menor quantidade de trabalhos na área (SANCHEZ-VARRETTI; BULNES; RAMIREZ-PASTOR, 2016).

Antes de apresentar os modelos pertinentes, é necessário diferenciar as origens da heterogeneidade. Existem dois principais tipos de heterogeneidade do adsorvente que podem ser observados nas isotermas de adsorção: a heterogeneidade energética e a heterogeneidade superficial.

A heterogeneidade energética é comumente associada às propriedades do adsorvente. Já foi observado que uma molécula adsorvida pode apresentar diferentes graus de afinidade com a superfície do adsorvente dependendo do local da superfície. O termo muito utilizado que é “sítio de adsorção” é utilizado neste contexto, assumindo que a molécula está parcialmente localizada e ocupa certa área. Devido à natureza atômica da matéria, às vezes podem existir vales, dobras e picos mesmo nos materiais mais puros e mais ordenados. Além disso, deve-se ter em mente que os vales de potencial dependem não somente do sólido, mas também da molécula adsorvida. Estes vales atuam como um fator de localização. O “grau” desta localização depende da profundidade do potencial do sítio e da energia cinética da molécula na superfície ($k_B T$). Além disso, moléculas assimétricas e de cadeia longa podem adsorver-se em mais de um sítio, o que pode produzir distintos efeitos da heterogeneidade do sólido.

Partindo-se deste ponto de vista, a heterogeneidade superficial (ligada à porosidade da estrutura e também aos defeitos estruturais) comumente é tratada como função do ajuste a algumas

isotermas de adsorção, como por exemplo as isotermas de Dubinin-Radushkevish para microporos e a isoterma de Barret-Joyner-Halena para mesoporos para as quais a heterogeneidade superficial é vista como uma fonte da heterogeneidade energética. A consideração da heterogeneidade superficial e energética separadamente para avaliação do fenômeno da adsorção ainda está conectada com uma série de incertezas (BUREVSKI, 1997; KUCHTA *et al.*, 2008).

A heterogeneidade energética é uma das principais fontes de comportamento não ideal. A estrutura complexa dos poros dos carvões ativados dotados de microporos de diferentes dimensões e formas leva à heterogeneidade energética. Planos de cristais diferentes, grupos funcionais, imperfeições e contaminações na superfície de peneiras moleculares podem ser possíveis sítios de adsorção. A heterogeneidade energética do sólido pode apenas se apresentar para um sistema adsorvente-adsorvato porque as interações entre os sítios de adsorção possíveis com a molécula de adsorvato dependem da natureza química das espécies (MALEK; FAROOQ, 1996; SIEVERS; MERSMANN, 1993).

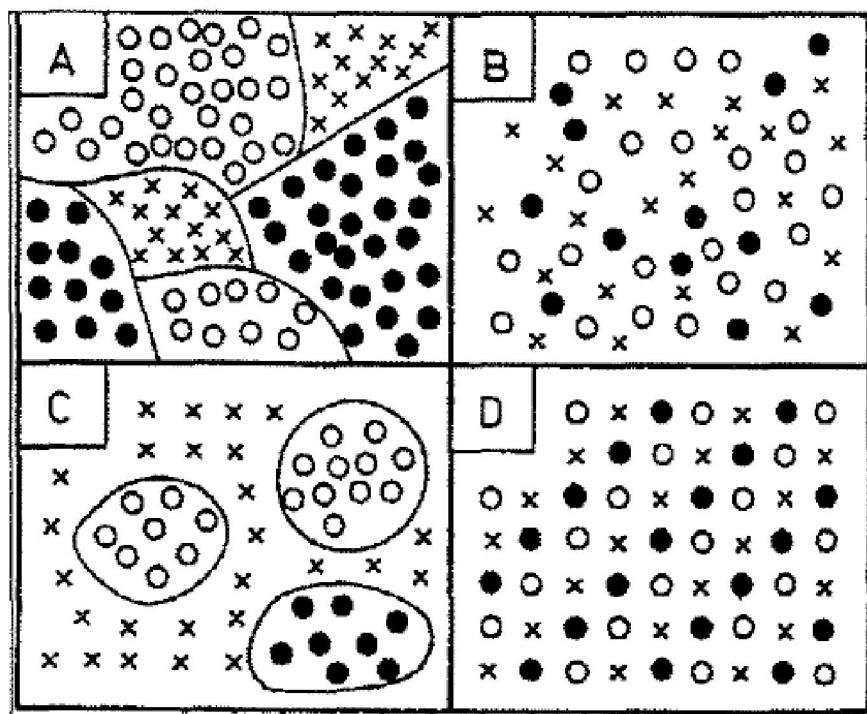
Quanto aos modelos que representam a heterogeneidade em função das características do sólido, duas situações extremas são comumente avaliadas, a saber, a heterogeneidade *patchwise* e a superfície randômica:

- A heterogeneidade *patchwise* é a situação geralmente considerada quando é necessário avaliar a topografia do sólido. Neste tipo de formulação, existe uma distribuição discreta da energia de adsorção e assume-se que a superfície é formada por pequenas regiões (*patches*) nas quais a energia de adsorção é igual, mas diferente de outras regiões; O uso de uma distribuição estatística para representar um problema de adsorção em várias regiões homogêneas é uma ideia útil do ponto de vista prático;
- Outra técnica para avaliar topografia da superfície é através do método randômico. Neste caso, os sítios que têm a mesma energia são distribuídos aleatoriamente pela superfície. Neste tipo de formulação, a distribuição da energia de adsorção é contínua. Este tipo de formalismo é menos empregado que o *patchwise* porque é necessário um grande esforço computacional e existem poucas expressões para representar as situações físicas (CEROFOLINI; RUDZINSKI, 1997; HU; DO, 1994; RICCARDO *et al.*, 1993).

Ainda sobre a adsorção *patchwise*, esta abordagem permite o cálculo da distribuição de energias dos sítios de adsorção através de uma distribuição estatística a qual deve correlacionar as frações da superfície nas quais cada tipo de sítio de localiza. Os parâmetros são determinados

através do ajuste do modelo aos dados experimentais. Os primeiros trabalhos que citam este tipo de abordagem são da década de 1960 e 1970 (ROSS; OLIVIER, 1964; THOMAS; RAMSEY; PIEROTTI, 1973). Se a função homogênea que descreve a adsorção em cada *patch* é conhecida, uma distribuição estatística apropriada permite conhecer a adsorção em todo o sólido (PUTNAM; FORT, 1975). A Figura 2.1 apresenta um esquema para comparação entre os tipos de representação da superfície heterogênea.

Figura 2.1 Representação esquemática dos diferentes modelos para superfície heterogênea: A – patchwise; B – randômica; C – Medial; D- Regular.



Fonte: Romanielo (1999)

Abaixo será apresentada uma breve revisão de literatura sobre a representação da heterogeneidade energética, a mais comum na modelagem da adsorção. Em geral, prevalece nos modelos já desenvolvidos o tratamento proposto por Ross e Oliver (1964) para representação das distribuições de energia. Nele, a quantidade total adsorvida (N_T) de um gás puro a dadas P e T fixas, utilizando-se a hipótese de uma distribuição discreta de energia é:

$$N_T = \sum_{k=1}^m n^k(T, P, \varepsilon^k) h^k \quad (2.26)$$

na qual m é a região do sólido caracterizada por uma certa energia adsorptiva (ε^k); n^k é a quantidade adsorvida no *patch* que tem certa energia ε^k ; h^k é a probabilidade ou a fração do sólido que tem

energia ε^k . A principal diferença entre os modelos que utilizam deste tratamento está na isotermas locais, a qual avalia a quantidade adsorvida em cada região homogênea e na função de distribuição de probabilidades para avaliação de h^k .

Várias tentativas foram feitas no passado para resolver o problema da adsorção de uma mistura em adsorventes heterogêneos. Uma contribuição seminal para este campo foi feita por Sircar (SIRCAR, 1991a, b, 1995), que desenvolveu um modelo, chamado Langmuir heterogêneo (HL), capaz de descrever o efeito da heterogeneidade superficial. Na adsorção pura e multicomponente, o modelo de HL é baseado em duas suposições principais: (1) o adsorvente pode ser descrito por uma distribuição *patchwise* com modelos locais de Langmuir, e (2) uma distribuição uniforme de constantes da lei de Henry caracteriza a heterogeneidade energética, conforme a Eq. 2.27:

$$\int_{K_L}^{K_H} h^k(K) dK = 1 \quad (2.27)$$

na qual K_L e K_H são os maiores e menores valores de K para a adsorção de um gás na superfície heterogênea.

Para além desta importante contribuição teórica, a descrição do processo de adsorção na presença de adsorbatos multicomponentes e superfícies heterogêneas é um complexo problema que ainda não tem um tratamento exato na mecânica estatística (SANCHEZ VARRETTI; BULNES; RAMIREZ-PASTOR, 2016).

A Tabela 2.1 apresenta os principais modelos relacionados à adsorção pela teoria *patchwise*. Nesta Tabela fica claro que houve o uso de diferentes isotermas locais, bem como distribuições estatísticas.

Tabela 2.1 Modelos heterogêneos para adsorção em superfície *patchwise*

Modelo	Distribuição	Isotermas locais	Referência
HIAS (Modelo de solução ideal estendido a superfícies heterogêneas)	<ul style="list-style-type: none"> • Gaussiana • Binomial • Uniforme 	<ul style="list-style-type: none"> • Equação bidimensional de van der Waals • IAS • Isoterma de Langmuir 	Hoory e Prausnitz (1967); Moon e Tien (1988); Nakahara, 1986; Ross e Oliver (1964); Valenzuela e Myers (1988)
SIPS	• Tipo senoidal	• Isoterma de SIPS	Sips (1950); Yu e Neretnieks (1990)
Langmuir com Dois Sítios	• Distribuição discreta em dois sítios	• Isoterma de Langmuir	Mathias <i>et al.</i> (1996)
Jovanovic-Freundlich heterogêneo	• Distribuição de Morse	• Isoterma de Jovanovic-Freundlich	Quiñones e Guiochon (1996)
Modelo de Múltiplos Espaços	• Distribuição discreta em duas regiões	• Isoterma de Langmuir	Gusev <i>et al.</i> (1996); Jensen <i>et al.</i> (1997)
Modelo de Fluido Bidimensional heterogêneo (HTDFM)	• Assimétrica-gaussiana	• Modelo do fluido bidimensional	Nitta <i>et al.</i> (1991)

Da Tabela 2.1, pode ser notado que a isoterma de SIPS heterogênea, apresenta uma distribuição pouco usual, comparando-se com os demais trabalhos. A isoterma de Sips (SIPS, 1950)

que representa dentro de cada *patch* a adsorção localizada sem interação entre adsorbatos, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\theta = \left(\frac{KP}{1+KP} \right)^c \quad (2.28)$$

na qual K e c são os parâmetros do modelo. A distribuição de energia senoidal utilizada pelo autor tem a seguinte característica:

$$h(\varepsilon) = \frac{1}{RT} \frac{\sin(\pi c)}{\pi} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) - 1 \right]^c \quad (2.29)$$

No artigo original de Sips (1950), a consistência do modelo foi estudada pelos autores. Somente em outras referências o modelo foi utilizado para predizer dados experimentais.

Os trabalhos apresentados na Tabela 2.1, em sua maioria, apresentam a adsorção de sistemas monocOMPONENTES, binários e ternários para adsorção em carvão ativado. Trabalhos que fizeram estudos referentes à heterogeneidade em zeólitas são mais escassos, como o trabalho de Mathias *et al.* (1996). Estes autores utilizaram o modelo de Langmuir de Dois Sítios (DSL), que é a simplificação do HL de Sircar para a adsorção em dois *patches*. A modelagem utilizada por Mathias *et al.* (1996) foi aplicada para representar a adsorção de O₂ e N₂ em zeólita 5A. Os autores conseguiram bons resultados com o modelo e justificam que poucos sítios (no caso dois) são importantes para representar a adsorção em uma zeólita que tem, por exemplo, um tipo de cátion para representar fortes sítios de adsorção e o restante da estrutura cristalina para representar sítios de adsorção mais fracos.

Da Tabela 2.1 destaca-se o modelo de fluido bidimensional heterogêneo (HTDFM). Neste modelo, a isoterma local é a do fluido bidimensional que é derivada a partir da função de partição canônica. Esta isoterma considera que a molécula adsorvida move-se ao redor de uma superfície livre, interagindo com as moléculas adsorvidas na vizinhança e vibrando na direção normal à superfície. A isoterma para os componentes puros tem a seguinte forma:

$$K\phi P = \frac{\eta}{1-\eta} \exp \left[\frac{(3-2\eta)\eta}{(1-\eta)^2} - \frac{v\eta}{kT} \right] \quad (2.30)$$

na qual K é uma constante do modelo relacionada à interação adsorvente-adsorbato, ϕ o coeficiente de fugacidade, k a constante de Boltzman, T a temperatura, v o parâmetro de interação binária e η a densidade superficial total do sólido definida como

$$\eta = \frac{0,907W}{W^*} \quad (2.31)$$

A extensão deste modelo para superfícies heterogêneas através da função *quasi-gaussiana* segue-se como será apresentada na seção 3.3 deste trabalho. O modelo HTDFM foi utilizado no artigo original para avaliar a adsorção binária de hidrocarbonetos e de hidrocarbonetos-CO₂ em carvão ativado em altas pressões, tendo obtido correlação satisfatória.

De modo geral, avaliando os trabalhos apresentados na Tabela 2.1, o que se percebe é um foco no desenvolvimento do modelo. E, provavelmente, isto se deve ao trabalho de manusear equações complexas, muitas vezes baseadas na mecânica estatística. Nota-se que a aplicação dos modelos, em todos os trabalhos avaliados, é feita para um pequeno conjunto de sistemas binários, os quais, muitas vezes estão adsorvidos em um único tipo de sólido. Seria de grande valia para a literatura disponível a avaliação de diversos sistemas binários, envolvendo moléculas de tamanhos e polaridades diferentes além de sólidos diversos.

2.4.1. Uma nota sobre a heterogeneidade estrutural

A heterogeneidade superficial geralmente é estudada quando se tem sólidos com porosidade muito complexa como é o caso dos carvões ativados. A isoterma mais comum que contabiliza a heterogeneidade estrutural é a isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR) (DUBININ; ZAVERINA; RADUSHKEVICH, 1947). Uma breve descrição da aplicação da mesma é apresentada abaixo. O objetivo é mostrar como na literatura, comumente se correlaciona a heterogeneidade energética com a estrutural.

O modelo DR é escrito como na Equação 2.32, o qual correlaciona o preenchimento dos microporos com a distribuição Gaussiana:

$$N(P, T) = N_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^d \right] \quad (2.32)$$

na qual N representa a quantidade adsorvida, N_0 é a capacidade máxima de adsorção do microporo; E é um parâmetro chamado de energia característica. Originalmente, o parâmetro d foi

fixado como sendo igual à 2; A é o potencial de adsorção de Polanyi definido pela seguinte expressão:

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (2.33)$$

na qual P_0 é a pressão de saturação de um adsorbato. Quando o parâmetro n é variável na Eq. 2.31, a equação é chamada de Dubinin-Astakhov (DA). O modelo DR foi desenvolvido para carvões ativados e o parâmetro A foi sucessivamente estudado na literatura e o mesmo é comumente aproximado pela equação de Boer-Clusters a qual assume uma distribuição de poros em termos de uma distribuição de probabilidades (JAGIELLO; SCHWARZ, 1992).

O conceito inicial da isoterma foi modificado por Stoeckli (STOECKLI, 1977), uma vez que dados experimentais mostraram que a isoterma DR pouco representa a distribuição de tamanho dos microporos para carvões ativados. Este autor postulou que o modelo DR deve ser aplicado para um microporo homogêneo, o qual é caracterizado por uma energia E . As superfícies heterogêneas dotadas de microporos heterogêneos distribuídos pela estrutura são descritas para uma distribuição de energias, $h(E)$:

$$V(A) = \int_0^{\infty} \exp \left[-\left(\frac{A}{E} \right)^2 \right] h(E) dE \quad (2.34)$$

A literatura mostra diferentes propostas para a avaliação de $h(E)$, como por exemplo E ser inversamente proporcional à dimensão dos poros (DUBININ; STOECKLI, 1980), dentre outras. Uma modificação significativa foi feita por Stoeckli o qual propôs ligar a distribuição da energia de adsorção com a distribuição do tamanho de poros (STOECKLI, 1981; STOECKLI *et al.*, 1989).

Apesar de ter sido originalmente desenvolvida para carvões ativados, a teoria implica na adsorção em microporos, sendo, portanto, aplicável também à zeólitas.

A associação da distribuição energética dos poros como função do tamanho dos poros da estrutura foi aplicada recentemente para silicalita para adsorção de metano e etano por Cardoso *et al.* (2017), os quais utilizaram as isotermas DA e DR. O uso desta abordagem é escasso na literatura para materiais zeolíticos. Foi encontrada a aplicação destas isotermas para estudo da adsorção de N₂ em zeólita tipo faujazita (FAU), mercaptanas e tiofeno em 13X (BUTTERSACK *et al.*, 2016; MOHEBBI; MOHEBBI, 2017). Gil e Grande (1996) obtiveram bons ajustes para a adsorção de N₂

em zeólita Y-82 e H-ZSM-5 utilizando a distribuição bimodal, a qual indica a presença de dois tamanhos de microporos.

2.5. A Era Atual

Neste era o desenvolvimento de modelos para representação da adsorção física focam principalmente a representação de moléculas estruturadas e a irregularidade do sólido. Assim, apresenta-se a seguir os principais modelos reportados nesta tendência.

2.5.1. Modelagem da adsorção heterogênea

Nas duas primeiras décadas do século XXI, a literatura sobre adsorção heterogênea é escassa. Os poucos modelos da Era Atual visam informar maiores informações sobre a estrutura do sólido. Como um exemplar da Era Atual, pode-se citar, por exemplo, o modelo de Sanchez-Varreti, Bulnes e Ramirez-Pastor (2016), como um dos poucos que tentou apresentar novos estudos. No caso deste trabalho, os autores desenvolveram a Aproximação *Cluster*, baseada na teoria do *lattice*, na qual faz-se o cálculo de configurações de células finitas para caracterizar n tipos de sítios, cada um com uma energia de adsorção diferente. A resolução do problema do equilíbrio adotada pelos autores segue o procedimento:

- ✓ A isoterma de cada componente puro i é ajustada a partir de um modelo heterogêneo. No caso, os autores utilizam o DSL e os parâmetros K_{Li} e K_{Hi} , além das capacidades de saturação para cada adsorbato puro, W_i^* , são estimados a partir do ajuste dos dados experimentais.
- ✓ As constantes de Henry estão relacionadas com a energia de adsorção no *patch* e a Eq. 2.5 pode ser modificada para a seguinte forma:

$$K_i = \exp \left[\frac{-(\varepsilon_i^k - \mu_i^0)}{k_B T} \right] \quad (2.35)$$

na qual μ_i^0 é o potencial químico padrão da espécie i . Logo, para um sistema binário com o DSL, haverá dois valores de K para cada adsorbato e, por conseguinte, duas energias de interação adsorvente-adsorbato.

- ✓ Os valores de energia são utilizados para o cálculo da função de partição grande canônica Ξ .

Para um sistema que consiste das espécies a e b , tem-se:

$$\Xi = 1 + \sum_{\substack{N_a, N_b=0 \\ 1 \leq N_b + N_a \leq m}}^M \left[\exp\left(\frac{\mu_a}{k_B T}\right) \right]^{N_a} \left[\exp\left(\frac{\mu_b}{k_B T}\right) \right]^{N_b} \left\{ \sum_E g(E, N_a, N_b) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right\} \quad (2.36)$$

na qual M representa o número de sítios; $g(E, N_a, N_b)$ é o número de estados configuracionais que têm adsorvidas N_a moléculas do tipo a e N_b moléculas do tipo b , as quais têm a mesma energia E .

- ✓ A energia do sistema pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\checkmark E = \omega_{aa} N_{aa} + \omega_{bb} N_{bb} + \omega_{ab} N_{ab} + \sum_{j=1}^n (N_{a,j} \varepsilon_{a,j} + N_{b,j} \varepsilon_{b,j}) \quad (2.37)$$

na qual N_{aa} , N_{ab} e N_{bb} representam o número de pares aa , ab e bb respectivamente no *cluster*. $N_{a,j}$ e $N_{b,j}$ representam o número de partículas do tipo a e b adsorvidas no sítio tipo j , respectivamente. Na modelagem realizada pelos autores, as interações laterais são negligenciadas.

- ✓ A fração de cobertura referente a cada adsorvente está relacionada com a função de partição.

No caso das partículas tipo a :

$$\theta_a = \frac{k_B T}{m} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_a} \right)_{T, \mu_a \neq b} \quad (2.38)$$

- ✓ Pelo balanço de massa, a quantidade total adsorvida é identificada. Para um sistema binário composto pelas moléculas tipo a e b :

$$\theta_a + \theta_b = \theta \quad (2.39)$$

Os autores testaram o modelo para a predição da adsorção do binário metano-etano em carvão ativado e mostram que o modelo é superior ao modelo IAS. Para realizar a simulação, os autores utilizaram uma malha de 16 sítios ($m=16$), com dois diferentes tipos de sítios ($n=2$), sendo os mesmos igualmente distribuídos ($m_a = m_b = 8$).

O uso da aproximação *Cluster* reflete a tendência dos modelos da Era Atual de demonstrarem as irregularidades da superfície do adsorvente. Equacionamentos complexos podem ser obtidos, mas muitas simplificações são necessárias para a resolução do problema matemático gerado.

Por exemplo, outro trabalho do mesmo grupo (SÁNCHEZ-VARRETTI; GARCÍA; RAMIREZ-PASTOR, 2012) apresentou um equacionamento para adsorção multicomponente e multicamada heterogêneo, sendo representadas as interações laterais entre os adsorbatos. A função de partição grande canônica foi utilizada para cálculo das quantidades adsorvidas nos dois tipos de *patches* avaliados. Um estudo paramétrico do modelo foi realizado, mas nenhum dado experimental foi correlacionado com o modelo.

Nikitas (1996) apresentaram um modelo multicamada para adsorção em múltiplos sítios que restringia os efeitos da heterogeneidade à primeira camada. Eles mostraram uma metodologia que simplifica o problema de multicamadas a um problema monocamada, considerando, por exemplo, que um filme de três camadas pode ser simplificado para uma monocamada de três componentes. A metodologia apresentada tem por base uma abordagem mecânica estatística. Volumes de monocamada foram arbitrados e o modelo proposto foi utilizado para verificar os valores arbitrados. Eles observaram que a heterogeneidade da superfície pode levar a uma subestimação da área da superfície quando as interações laterais são negligenciadas. Esta constatação foi anteriormente relatava nos trabalhos de Walker e Zettemoyer (1948) e Cortés e Araya (1987). No trabalho de Nikitas (1996) e Cortes e Araya (1987) a heterogeneidade é contabilizada pelo método randômico. De acordo com Nikitas *et al.* (1996), a subestimação pode alcançar 25% dos casos que o adsorbato ocupa mais de um sítio e quando o modelo é estendido de forma a considerar a heterogeneidade o modelo se torna pior. Entretanto, quando as interações laterais são contabilizadas, o volume da monocamada pode ser pouco superestimado.

2.5.2. Modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios

Mais especificamente, em relação aos adsorbatos gasosos, os modelos iniciais tratavam as moléculas como espécies não estruturadas. Por molécula “não estruturada” entende-se por uma molécula caracterizada exclusivamente pelo seu co-volume (CEROFOLINI; RUDZINSKI, 1997).

Em muitos casos, as moléculas adsorvidas podem ser consideradas como consistindo de um número de distintos fragmentos (*mers*) e, de acordo com uma modelagem mais realística, estes fragmentos interconectados interagem com os sítios adsorptivos, ocorrendo a adsorção em múltiplos sítios. Esta modelagem é comumente utilizada quando as moléculas de uma mistura adsorvida têm diferentes tamanhos.

Alguns modelos foram publicados nos anos 1940 e 1950, contendo as primeiras ideias sobre a configuração de moléculas representadas por diferentes segmentos (FLORY; KRIGBAUM, 1951; HUGGINS, 1943; ISIHARA, 1950; FLORY, 1955; ZIMM, 1946). Estas novas funções matemáticas, que envolvem o cálculo de propriedades termodinâmicas com base no tamanho das moléculas, foram aplicadas a modelos que representam a adsorção. São exemplos de modelos desta natureza os de Honig e Mueller (1962) e Nitta *et al.* (1984).

Honig e Mueller (1962) apresentaram uma adaptação da teoria do *lattice* para representar o fenômeno da adsorção de um gás puro. O modelo utiliza a teoria das soluções de Flory-Huggins. Para a adaptação da teoria, foi feita uma analogia em que o adsorvente se comportava semelhantemente a um polímero. A expressão final para este modelo é:

$$PK = \frac{\theta}{(1-\theta)^r} \exp\left(Z\theta \frac{u}{k_B T}\right) \quad (2.40)$$

na qual K é dada por:

$$K = q(T) \exp\left(\frac{\mu^{0,g}}{k_B T}\right) \exp(r-1) \quad (2.41)$$

e a fração de cobertura θ é definido por:

$$\theta = \frac{rN}{M} = \frac{rW}{W^*} \quad (2.42)$$

Honig e Mueller (1962) estudaram os efeitos da interação lateral (u/k) e do número de segmentos (r , diretamente relacionado com o tamanho da molécula). Eles mostraram que a forma da isoterma está fortemente afetada por estes dois parâmetros. O modelo é capaz de descrever a condensação quando o parâmetro de interação lateral é atrativo.

Nitta *et al.* (1984) propôs um modelo de ocupação de múltiplos sítios (MSOM-N) para superfícies homogêneas, o qual usa a mesma expressão obtida por Honig e Mueller (1962). Entretanto, eles estenderam o modelo para a adsorção multicomponente. A extensão é:

$$y_i PK_i r_i = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_{k=1}^{N_c} \theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-r_i \sum_{k=1}^{N_c} \theta_k \frac{u_{ik}}{k_B T}\right) \quad (2.43)$$

Este modelo foi utilizado por Buss e Heuchel (1997); Cavenati *et al.* (2004); Dunne e Myers (1994); Grande *et al.* (2003); Lísal *et al.* (2008); Malek e Farooq (1996); Mohr *et al.* (1999);

Ribeiro *et al.* (2008) para descrever a adsorção de misturas tendo obtido boa correlação. Entretanto, este modelo é inadequado para predizer o comportamento azeotrópico a partir dos parâmetros obtidos utilizando as isotermas dos componentes puros. No presente trabalho, o modelo de Nitta *et al.* (1984) será chamado de MSOM-N.

Outros modelos relativos à adsorção em monocamada foram desenvolvidos nos últimos vinte anos (Duong, 1998; Ramirez-Pastor *et al.*, 1999; Ramirez-Pastor *et al.*, 2000; Riccardo *et al.*, 2002; Romá *et al.*, 2003; Riccardo *et al.*, 2005).

Ramirez-Pastor *et al.* (1999) apresentaram uma solução exata para um problema de adsorção em *lattice* objetivando-se calcular as propriedades termodinâmicas em uma dimensão. Estes autores, em seu trabalho, fizeram uma comparação entre a abordagem apresentada por eles e a abordagem de Flory e algumas discrepâncias foram observadas no cálculo da entropia configuracional e, por conseguinte, em outras propriedades termodinâmicas relacionadas. Apesar do interesse na descrição de um fenômeno complexo, o trabalho em questão não apresenta correlação de dados experimentais.

Em Ramirez-Pastor *et al.* (2000), o mesmo grupo de pesquisa trabalhou em um modelo de ocupação de múltiplos sítios, mas neste trabalho, eles contabilizaram a interação entre dímeros homonucleares. A aproximação do campo médio se dá pelo Hamiltoniano e aproximação de Bragg-Williams. O artigo apresenta interessante formalismo para a adsorção em múltiplos sítios, mas não é apresentado o equacionamento para a adsorção de misturas, nem sequer a qualidade do ajuste a dados experimentais.

Outros trabalhos como Riccardo *et al.* (2002); Romá *et al.* (2003); Riccardo *et al.* (2005) apresentaram diferentes abordagens (teoria do *lattice* e estatística de Haldane) para desenvolver uma teoria para a adsorção em múltiplos sítios por moléculas poliatômicas, contudo, há ainda uma carência de modelos que descrevam a obtenção de isotermas multicomponentes.

2.5.2.1.O Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM-M)

Visando aprimorar o desempenho de modelos existentes através da melhor contabilização das contribuições do tamanho e forma das moléculas para a adsorção multicomponente, Romanuelo (1999) apresentou uma nova forma para apresentação do modelo de ocupação de múltiplos sítios de Nitta *et al.* (1984). Neste novo modelo, a ideia original de Nitta e colaboradores foi seguida, na qual

uma molécula pode ocupar múltiplos sítios em uma superfície homogênea. Entretanto, foi proposta outra expressão para contabilizar o número de estados configuracionais e, consequentemente, um novo termo para a energia configuracional.

A aproximação de Guggenheim foi utilizada para avaliar o número de estados configuracionais para a adsorção de N moléculas em M sítios:

$$g(N,M) = \xi^N \frac{M!}{N!(M-rN)!} \left[\frac{(\bar{b}N + M - rN)!}{M!} \right]^{Z/2} \quad (2.44)$$

\bar{b} pode ser avaliado para moléculas não cíclicas como:

$$Z\bar{b} = r(Z-2) + 2 \quad (2.45)$$

na qual Z é o número de coordenação.

A energia configuracional média fica escrita:

$$\bar{E}_c = \bar{N}_{11}u \quad (2.46)$$

onde \bar{N}_{11} é o número de pares de sítios ocupados e u é a energia de interação entre um par de moléculas. O número de pares de sítios vizinhos ocupados é avaliado considerando a aproximação de Bragg-Williams (HILL, 1962):

$$\bar{N}_{11} = \frac{Z\bar{b}}{r} rN \frac{rN}{2M} \quad (2.47)$$

Por causa de r ser o número de sítios ocupados por cada segmento de molécula, pode-se dizer que cada molécula tem r segmentos e cada segmento de molécula ocupa um sítio na superfície homogênea. Portanto, na Eq. (2.42) $\frac{Z\bar{b}}{r}$ é o número de vizinhos de um segmentos e rN é o número total de segmentos adsorvidos e $\frac{rN}{2M}$ é a probabilidade de encontrar um par de segmentos adsorvidos na superfície. Então, a expressão para a energia configuracional media é:

$$\bar{E}_c = Z\bar{b} \frac{rN^2 u}{2M} \quad (2.48)$$

O potencial químico para a fase adsorvida é escrito:

$$\frac{\mu^{ads}}{kT} = -\ln[q(T)\xi] - Z\bar{a} \frac{rN}{M} \frac{u}{kT} - r \ln\left(1 - \frac{rN}{M}\right) + (r-1) \ln\left[1 - 2 \frac{(1-r)N}{ZM}\right] + \ln\left(\frac{rN}{M}\right) - \ln r \quad (2.49)$$

Já para a fase gasosa tem-se que:

$$\mu^g = \mu^{o,g} + kT \ln \phi P \quad (2.50)$$

onde ϕ é o coeficiente de fugacidade da molécula na fase gasosa.

Portanto, utilizando o critério de iguais potenciais químicos em ambas as fases, e rearranjando os termos, a isotermia para os componentes puros do modelo proposto é escrita:

$$P\phi Kr = \frac{\theta(1-\beta\theta)^{(r-1)}}{(1-\theta)^r} \exp\left(-\bar{b}\theta \frac{u^*}{RT}\right) \quad (2.51)$$

na qual:

$$\beta = 2 \frac{(r-1)}{Zr} \quad (2.52)$$

$$K = q(T)\xi \exp\left(\frac{\mu^{o,g}}{kT}\right) \quad (2.53)$$

e a fração de cobertura (θ) é expressa da mesma maneira que na Eq. 2.42. A extensão desta expressão para os componentes puros para misturas multicomponentes é apresentada no material suplementar do trabalho de Romanielo *et al.* (2015) e é apresentada como:

$$y_i \hat{\phi}_i PK_i r_i = \frac{\theta_i \left(1 - \sum_{k=1}^{Nc} \beta_k \theta_k\right)^{(r-1)}}{\left(1 - \sum_{k=1}^{Nc} \theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-\frac{\bar{b}_i}{2} \sum_{k=1}^{Nc} \theta_k \frac{u_{ik}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{r_i}{2} \sum_{k=1}^{Nc} \bar{b}_k \theta_k \frac{u_{ki}^*}{RT}\right) \quad (2.54)$$

na qual θ_i é a fração de cobertura para cada componente i é avaliada por:

$$\theta_i = \frac{r_i N_i}{M} = \frac{r_i W_i}{W^*} \quad (2.55)$$

na qual r_i é o número de sítios ocupados pela molécula i e W_i é a quantidade adsorvida para cada espécie i por massa de sólido. K_i é a constante de adsorção para cada molécula de espécie i , parâmetro relacionado com a interação entre o sólido e a molécula i e u_{ik} é o parâmetro relacionado com a interação intermolecular entre as moléculas i e k adsorvidas em sítios vizinhos.

É importante observar que o modelo modificado (MSOM-M) torna-se idêntico ao original (MSOM-N) quando r é igual a 1. Neste caso, ambos os modelos tornam-se idênticos ao modelo de Fowler-Guggenheim. O modelo torna-se o modelo de Langmuir para $r=1$ and $u_{ij}^*=0$.

2.6. Simulação Molecular

De acordo com Maginn (2009), de forma simplificada, Modelagem e Simulação Molecular podem ser definidas como o uso de métodos computacionais para descrever o comportamento da matéria a nível atomístico ou molecular. Com relação às escalas de tempo e tamanho, os métodos podem ser classificados em:

- Química Quântica Computacional: é baseada na física quântica e é aplicada para a determinação da estrutura eletrônica dos átomos ou moléculas;
- Simulação Molecular: é baseada na física clássica e trata as interações entre átomos com funções potenciais empíricas (campos de força). Como resultado, escalas de tempo e tamanho maiores podem ser acessadas, embora com alguma perda de realismo químico. Nesta classificação estão inseridos a Dinâmica Molecular e métodos de Monte Carlo (MC).
- Métodos de coarse-grained: permitem estudar processos em escalas de tempo e tamanho maiores pelo uso de campos médios ou aglomerados de átomos.

2.6.1. O Método de Monte Carlo Aplicado ao *Ensemble* Grande Canônico

O método Monte Carlo (MC) pode ser definido como todo tipo de método que emprega simulação estatística de um sistema de interesse quer este sistema seja ou não a representação de um processo físico. O termo “Monte Carlo” foi dado por Metropolis e colaboradores (METROPOLIS *et al.*, 1953) os quais desenvolveram o algoritmo Metrópolis, que envolve o uso de números randômicos para geração e critério de aceitação de novas configurações do sistema. O algoritmo Metrópolis é baseado no conceito da cadeia de Markov, que estabelece uma matriz de probabilidade de transição entre todos os possíveis estados do sistema. Para se determinar a probabilidade de cada estado configuracional acessível ao sistema é necessário estabelecer inicialmente o conjunto representativo do sistema, como na termodinâmica estatística. A característica do sistema e conjunto estatístico (amostra) representativo define as variáveis independentes consideradas, que serão fixadas. As demais variáveis são então calculadas a partir destas informações. Este conjunto é

denominado *ensembles*. A Tabela 2.2 apresenta alguns *ensembles* com as respectivas variáveis independentes:

Tabela 2.2 Características dos Ensembles	
ENSEMBLE	VARIÁVEIS INDEPENDENTES
Canônico (C)	Número de moléculas (N) Volume (V) Temperatura (T)
Gibbs (GE)	Número de moléculas (N) Pressão (P) Temperatura (T)
Grande canônico (GC)	Potencial químico (μ) Volume (V) Temperatura (T)

Nas aplicações do método Monte Carlo em processos adsortivos, observa-se que o ensemble Grande canônico (GCMC) tem sido o mais utilizado. Assim, em uma simulação molecular GCMC o volume, o potencial químico e a temperatura do sistema têm seus valores fixos, ao contrário de outras propriedades, o número de moléculas, a pressão e a energia interna, cujos valores instantâneos flutuam. Admite-se que se forem realizados um número de passos suficientemente grande, tal que todo o espaço amostral do sistema seja visitado, a média desses valores instantâneos seja igual ao valor macroscópico observado para cada propriedade. Ou seja, o valor de uma propriedade termodinâmica qualquer do sistema (F) é obtida através do cálculo da média desta propriedade $\langle F \rangle$ através da seguinte equação:

$$\langle F \rangle \approx \frac{1}{NP_{MC}} \sum_{i=1}^{NP_{MC}} F(m) \quad (2.56)$$

na qual NP_{MC} representa o número de tentativas de geração de movimentos realizadas durante a simulação Monte Carlo e $F(m)$ é o valor da propriedade no microestado m , acessado no passo NP_{MC} . Um dado microestado pode ser acessado mais de uma vez.

O *Ensemble* Grande Canônico tem sua função de partição (Ξ) representada pela Eq. 2.57

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{N \cdot \mu}{k_B T}\right) Q(N, V, T) \quad (2.57)$$

nendo Q da função de partição canônica, T a temperatura, V o volume, μ o potencial químico e k_B a constante de Boltzmann. A probabilidade de se observar um microestado m contendo N moléculas e configuração é q_m^N :

$$\rho'_m = \frac{e^{-(k_B T)^{-1} U}(q_m^N) dq^N}{Z(N, V, T)} \frac{Q(N, V, T) e^{(k_B T)^{-1} \mu N}}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (2.58)$$

na qual $Z(N, V, T)$ é a função de partição configuracional. Assim, temos a distribuição de probabilidade do espaço multidimensional acessível ao sistema, mas não os elementos da matriz de transição entre os estados. Portanto, é necessário um procedimento numérico eficiente para amostrar o espaço multi-dimensional de acordo com a distribuição de probabilidade do estado (ρ'_m). O algoritmo Metrópolis gera um sequência de pontos, a partir de um estado prévio de acordo com regras estocásticas, reforçando a condição conhecida como balanço detalhado no qual o produto entre a probabilidade do estado (ρ'_m), a probabilidade de gerar um novo estado através de um dado movimento (α_{mn}) e a probabilidade de aceitar este movimento (π_{mn}) deve ser a mesma para a mudança de um estado m para um estado n quanto de n para m :

$$\rho'_m \alpha_{mn} \pi_{mn} = \rho'_n \alpha_{nm} \pi_{nm} \quad (2.59)$$

Assim, é necessário estabelecer as probabilidades associadas a cada movimento (translação, rotação, inserção, remoção, etc) que irão gerar novos estados. A probabilidade de aceite do movimento estará associada à razão entre as probabilidades dos estados. Se o novo estado (n) é mais provável que o estado prévio (m) o novo estado é aceito e novos movimentos serão gerados a partir deste estado. Caso contrário a razão entre as probabilidades dos estados é calculada e o seguinte critério de aceitação aplicado:

$$acc(old \rightarrow new) = \min \left(1, \exp \left\{ \frac{\alpha_{nm} \rho'_n}{\alpha_{mn} \rho'_m} \right\} \right) \quad (2.60)$$

Neste caso um número randômico ξ' (0-1) é gerado. Se ξ' for menor que $xp \left\{ \frac{\alpha_{nm} \rho'_n}{\alpha_{mn} \rho'_m} \right\}$ o movimento é aceito e o estado n é tomado como estado atual e usado para geração de um novo movimento. Caso contrário o movimento é rejeitado e um novo movimento é tentado a partir do estado m . As probabilidades associadas a cada tipo de movimento α_{mn} são dependentes dos

algoritmos utilizados. Neste trabalho, as simulações GCMC foram realizadas no *software* livre CassandraV1.2. O *software* foi desenvolvido pelo grupo do Prof. Edward Maginn da Universidade de Notre Dame –USA, lançado sobre a licença pública GNU, versão 3 e está disponível para *download* no site: <http://cassandra.nd.edu>. No site, se encontra um guia do usuário, o qual descreve detalhadamente os arquivos necessários para realizar as simulações, bem como as probabilidades associadas aos microestados nos diferentes ensembles, e regras de aceitação de cada tipo de movimento. Movimentos de inserção e remoção de espécies em fase líquida, ou fluidos em um estrutura porosa (como na adsorção) podem apresentar um taxa de aceitação muito baixa, devido a natureza densa destes sistemas. No *software* Cassandra, as tentativas de inserção são realizadas utilizando-se um algoritmo denominado *Configurational Bias Monte Carlo* (CBMC). Detalhes deste algoritmo podem ser obtidos no guia do usuário e também em Shah *et al.* 2017. Este algoritmo baseia-se na decomposição das moléculas em fragmentos. Sendo então, a molécula inserida no sistema fragmento a fragmento.

A seguir se apresenta os critérios de aceitação utilizados para os movimentos de translação, rotação e inserção/remoção.

Movimento de Translação

A tentativa de translação de uma molécula é realizada pelo movimento de seu centro de massa em cada uma das direções do plano cartesiano. Um número randômico gerado é multiplicado pelo máximo deslocamento (selecionado pelo usuário) para produzir o deslocamento aplicado à molécula $[-\delta r_{max}, \delta r_{max}]$. O movimento de translação é simétrico, de tal forma que a $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$ e o critério de aceitação para o movimento de translação é:

$$acc(old \rightarrow new) = \min \left(1, \exp \left\{ \frac{\alpha_{nm}\rho'_n}{\alpha_{mn}\rho'_m} \right\} \right) = \min \left(1, \exp \left\{ \frac{\alpha_{nm}}{\alpha_{mn}} \left(\frac{U_n - U_m}{k_B T} \right) \right\} \right) \quad (2.61)$$

Movimento de Rotação

Assim como no caso da translação, a tentativa do movimento de rotação é realizada inicialmente se determinando randomicamente em que eixo se dará o movimento, em seguida pela determinação randômica da mudança angular ($\delta\theta$) e por fim, realizando o movimento de rotação da molécula, em torno de um vetor paralelo ao eixo selecionado, em relação ao seu centro de massa,

em $\delta\theta$. O movimento de rotação também é simétrico, de tal forma que a $\alpha_{mn}=\alpha_{nm}$ e o critério de aceitação para este movimento é idêntico ao do movimento de translação (Eq. 2.61).

Movimento de Inserção/Remoção

Utilizando o algoritmo CBMC, inicialmente, uma espécie é randomicamente selecionada, posteriormente, randomicamente se determina a ordem dos fragmentos na qual a molécula será inserida, a posição, orientação e conformação molecular, de tal forma que a probabilidade do movimento de inserção da molécula ($N+1$), de um micro estado m para um novo estado n é dada por:

$$p_{bias} = \frac{k_{ins}e^{-(k_B T)^{-1}\Delta U^{ins}}}{\sum e^{-(k_B T)^{-1}\Delta U^{ins}}} \left[\prod_{j=1}^{N_{frag}-1} \frac{k_{dih}e^{-(k_B T)^{-1}\Delta U^{dih}}}{\sum e^{-(k_B T)^{-1}\Delta U^{dih}}} \right] \quad (2.62)$$

Na qual p_{bias} é a probabilidade associada a conformação sorteada (a qual estará relacionada ao número de fragmentos (N_{frag}), ângulos e diedros da molécula). Os subscritos *ins* e *dih* referem-se respectivamente aos movimentos de inserção e de diedros. As constantes k_{ins} e k_{dih} estão relacionadas ao número de testes destes movimentos. Como no movimento reverso uma (1) das $N+1$ moléculas do micro estado n é randomicamente selecionada para remoção a probabilidade deste movimento é dada por:

$$\alpha_{nm} = \frac{1}{N + 1} \quad (2.63)$$

Assim, a probabilidade de aceitação para o movimento de inserção/remoção é escrita:

$$\ln\left(\frac{\alpha_{mn} p_m}{\alpha_{nm} p_n}\right) = \frac{1}{k_B T} [\Delta U - U(q_{frag,n}^{(N+1)})] + \ln\left(\frac{N + 1}{(k_B T)^{-1} f' V}\right) + \ln(p_{bias} p_{seq}) \quad (2.64)$$

Sendo $U(q_{frag,n}^{(N+1)})$ é igual a soma da energia potencial de cada um dos fragmentos (desconectados) da molécula ($N+1$). p_{seq} é a probabilidade de inserir os fragmentos na ordem sorteada e f' é um parâmetro relacionado à fugacidade.

Observa-se que todos os critérios de aceitação estão condicionados ao valor da energia potencial dos microestados (U_m e U_n). Assim, é necessário estabelecer o campo de força a ser utilizado para contabilizar esta energia. A energia potencial total de microestado (U_{total}) em um campo de força é expressa como a soma das contribuições de energia entre os átomos ligados (U_{BONDED}) e não ligados ($U_{NONBONDED}$) (FRENKEL; SMIT, 2002):

$$U_{TOTAL} = U_{BONDED} + U_{NONBONDED} \quad (2.65)$$

O cálculo da energia entre os átomos ligados leva em consideração a deformação dos ângulos, o comprimento das ligações e presença de torções devido aos ângulos diédricos. Já a energia entre átomos não ligados está associada às interações devidas às forças de repulsão e dispersão (forças de van der Waals) e também às interações eletrostáticas, quando o caso.

O *software* Cassandra é capaz de aplicar diversos modelos para o cálculo das interações entre átomos ligados tais como as equações propostas pelos campos de força CHARMM e OPLS. No que se refere aos modelos para avaliação das interações do tipo van der Waals o *software* disponibiliza os modelos de Mie e de Lennard-Jones (12-6) (LJ). Assim, quando se utiliza o potencial de Lennard-Jones (LJ) a equação para o cálculo da energia potencial devido às interações entre átomos não ligados é escrita:

$$U_{NONBONDED} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.66)$$

Na qual o segundo termo está relacionado às forças eletrostáticas (lei de Coulomb). As interações eletrostáticas podem ser calculadas, no *software* Cassandra, pelo somatório de Ewald e pelo método *Damped Shifted Force*. ϵ_{ij} e σ_{ij} são os parâmetros de energia e tamanho (diâmetro de colisão). Para interações do tipo cruzadas, diferentes regras de mistura podem ser utilizadas. Na Eq. 2.66, q_i e q_j são as cargas parciais e r é a distância entre as cargas e ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Os parâmetros relativos a átomos diferentes (ϵ_{ij} e σ_{ij} para $i \neq j$) podem ser obtidos por ajuste de dados experimentais ou pelo uso de regras de combinação. As regras de combinação mais comuns, na literatura, representam a aproximação dos parâmetros cruzados através das médias geométricas e aritméticas (Eq. 2.67 e 2.68):

$$\varepsilon_{ij} = \kappa_{ij} \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad (2.67)$$

$$\sigma_{ij} = \chi_{ij} \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2.68)$$

Nas Equações 2.67 e 2.68, κ_{ij} e χ_{ij} são parâmetros ajustáveis, sem significado físico. No caso das regras de mistura de Lorentz-Berthelot (LB), $\kappa_{ij} = \chi_{ij} = 1$. Ou seja, ε_{ij} e σ_{ij} são calculados através das médias geométrica e aritmética respectivamente. Desvios das regras de mistura LB acontecem quando os valores de κ_{ij} e χ_{ij} são diferentes de 1. Os efeitos dos desvios de κ_{ij} de 1 têm sido estudados para verificar o efeito das propriedades das misturas de fluidos. Por exemplo, já é bem conhecido que para muitos sistemas, os valores de κ_{ij} são menores que 1 geralmente ocorrem quando existe entalpia de excesso positiva da mistura, H^E (BODA; HENDERSON, 2008). Apesar dos efeitos das regras dos parâmetros cruzados relativos à misturas serem de certa forma já bem discutidos para misturas de fluidos, é escassa a discussão das regras de mistura para misturas adsorvidas.

2.7. Adsorventes

Os materiais utilizados como adsorventes devem ter alta seletividade e capacidade de adsorção, adequada cinética de adsorção/dessorção, estabilidade para a adsorção após diversos ciclos de adsorção/dessorção e adequada força mecânica para suportar, quando necessário, a exposição à altas pressões. Adsorventes comumente utilizados são os baseados em carvão ativado, em óxidos metálicos, argilas e zeólitas (YONG; MATA; RODRIGUES, 2002).

2.7.1. Zeólitas

Dentre os principais adsorventes utilizados destacam-se as zeólitas, as quais são aluminossilicatos cristalinos com ampla aplicação em processos catalíticos e de separação.

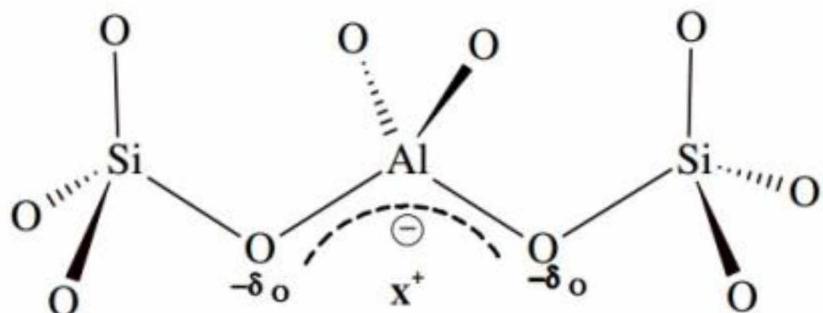
No uso em catálise, destacam-se os processos de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) e hidrocraqueamento (HC) (KOOHSARYAN; ANBIA, 2016). Outras aplicações são a desparafinação e a reforma. Um trabalho recente sobre o extenso uso de zeólitas em catálise pode ser encontrado em Weckhuysen e Yu (2015).

Zeólitas são materiais que têm sido extensivamente utilizados na indústria como peneiras moleculares devido à sua seletividade relativa a materiais de diferentes tamanhos. No uso em processos de separação por adsorção, diversos processos industriais se beneficiam do uso destes materiais, como por exemplo a separação de hidrocarbonetos (olefinas/parafinas, hidrocarbonetos isômeros lineares/ramificados etc) (NARIN *et al.*, 2014; PADIN *et al.*, 2000; REGE; PADIN; YANG, 1998; VAN MILTENBURG, A. *et al.*, 2006; VAN MILTENBURG, ARJEN *et al.*, 2008). Outros têm muito a se beneficiar dos processos adsortivos como a separação do ar (N_2/O_2) (MURALI; SANKARSHANA; SRIDHAR, 2013), recuperação de hidrogênio de misturas (H_2/N_2 , H_2/CO , H_2/CO_2 , H_2 /hidrocarbonetos) (OCKWIG; NENOFF, 2007), e captura de CO_2 proveniente do gás natural, gases de chaminé, biogás e gás de síntese (CO_2 /ar, CO_2/CH_4 , CO_2/H_2) (BUSHUEV; SASTRE, 2010; CHEN; PARK; AHN, 2014; ESPEJEL-AYALA *et al.*, 2014; SCHOLES *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2013).

Neste item, são apresentados os aspectos básicos referentes à estrutura cristalina de algumas zeólitas a serem citadas neste trabalho.

As zeólitas consistem de estruturas cristalinas formadas por unidade de sílica $[SiO_4]^{4-}$, ligadas entre si de tal forma que todos os quatro átomos de oxigênio localizados nas extremidades do tetraedro são compartilhados com os presentes nos tetraedros adjacentes. Nestas estruturas, a sílica muitas vezes se mistura com unidades de alumina $[AlO_4]^{5-}$. Se a estrutura é dotada de pura sílica, o átomo central de silício torna a estrutura eletricamente neutra. Contudo, se o silício é substituído por alumínio, há uma deficiência de cargas positivas para neutralização da estrutura. Um ou mais tipos de cátions extraestruturais podem promover o balanço de cargas como, por exemplo, o sódio (Na^+), o potássio (K^+), cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}) (YAMAZAKI *et al.*, 1993). Estes cátions se mantêm eletrostaticamente presos a estrutura da zeólita, apesar de não fazerem parte da estrutura cristalina. A Figura 2.2 apresenta um esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde X^+ representa o cátion de compensação.

Figura 2.2 Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde X^+ representa o cátion de compensação.



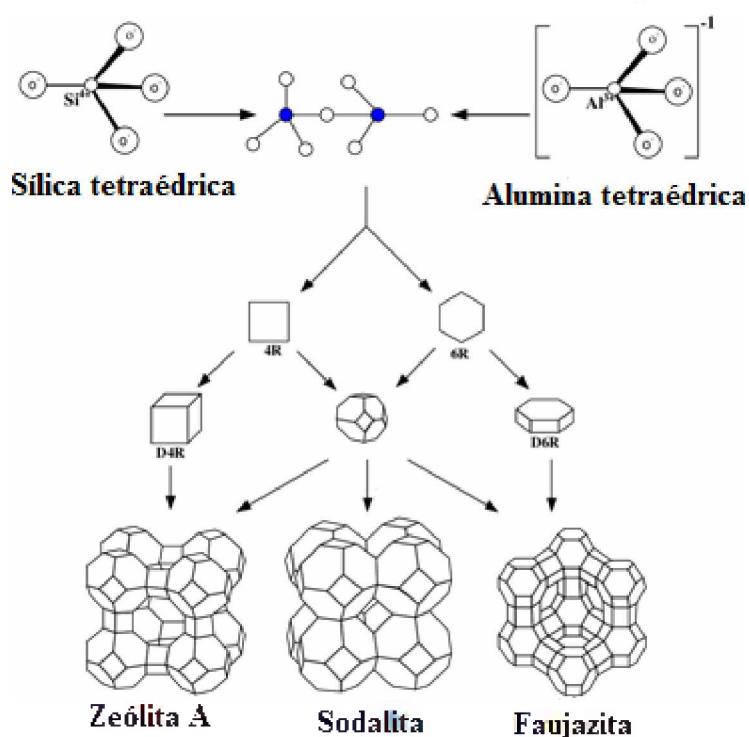
Fonte: Lacerda (2015)

Como o oxigênio é comum entre os tetraedros compartilhados, diferentes orientações das ligações geram vazios na estrutura cristalina ou poros na forma de canais ou cavidades. A união de tetraedros gera as unidades secundárias de construção. A união destas unidades agrupam-se em poliedros que também são conhecidos como cavidades. Cita-se, por exemplo, o arranjo de octaedros pode formar diferentes cavidades, como é o caso da cavidade β , ou cavidade sodalita composta por 24 octaedros (NASCIMENTO, 2014). A Figura 2.3 apresenta a unidade estrutural da zeólita A, sodalita e faujazita.

A fórmula estrutural de uma zeólita desidratada baseada em sua unidade de célula pode ser representada por $M_{a/n}(AlO_2)_a(SiO_2)_b$, na qual a e b são os números de Al e Si tetraédricos por unidade de célula. Em geral, a razão a/b ou simplesmente Si/Al varia de 1 a 5. Excepcionalmente algumas zeólitas contém $Si/Al > 100$ (JHA; SINGH, 2016). Segundo Loewenstein, ligações tipo Al-O-Al não são estáveis na rede cristalina, por esse motivo apenas 50% dos átomos de Si na estrutura cristalina podem ser substituídos por Al (LARIN, 2013).

São exemplos de zeólitas de interesse industrial e em pesquisa as zeólitas 13X (estrutura cristalina tipo faujazita – FAU com cátions tipo Na^+ com Si/Al em torno de 1), zeólita 5A (tipo LTA, *Linde Type A* com cátions tipo Ca^{2+} e Na^+ com Si/Al em torno de 1), ZSM-5 (tipo MFI, comumente chamada de silicalita-1 ou simplesmente silicalita quando Si/Al=∞) e H-mordenita (tipo MOR, com Si/Al~6) (APREA *et al.*, 2010; JEONG *et al.*, 2014; MACEDONIA *et al.*, 2000; SAKUTH; MEYER; GMEHLING, 1998; TALU; ZWIEBEL, 1986; YAMAZAKI *et al.*, 1993).

Figura 2.3 Célula unitária da zeólita A, sodalita e faujazita



Fonte: Adaptado de Masoudian, Sadighi e Abbasi (2013)

Informações sobre as estruturas cristalinas, síntese e aplicabilidade destes sólidos estão amplamente divulgados na forma de publicações (BUSCA, 2017; BUSHUEV; SASTRE, 2010; KOOHSARYAN; ANBIA, 2016; KOSINOV *et al.*, 2016; LI; YU, 2014), mas duas ferramentas interessantes para o estudos das mesmas são os bancos de dados. O banco de dados *International Zeolite Association* (IZA-IC, 2017) referente às estruturas das zeólitas apresenta aproximadamente 200 tipos de estruturas cristalinas conhecidas. Este banco de dados dispõe de informações básicas sobre as zeólitas como, por exemplo, dimensões das unidades de célula, tipo de cristal e outros enquanto que o banco de dados Universidade de Princeton (ZEOMICS) (FIRST *et al.*, 2011), fornece características estruturais das mesmas como, por exemplo, a distribuição do tamanho de poros de diversas zeólitas dotada de pura sílica em função do diâmetro dos canais e das cavidades.

Uma consulta no banco de dados ZEOMICS fornece a distribuição do tamanho de poros das estruturas cristalinas padrão tipo BEA, CHA, FAU, LTA, MFI e MOR. Estes dados são apresentados na Tabela 2.2. Nesta Tabela também é apresentado o volume total de poros para fins comparativos. É possível avaliar, através da mesma, como materiais com volume total de poros aproximadamente próximos (*p. ex.* MFI e MOR) podem apresentar características distintas para difusão de um material. Por exemplo, cavidades de 6 a 8 Å comprometem 26% do volume de poros de uma zeólita MFI. Já a zeólita MOR não dispõe deste tipo de cavidade.

Tabela 2.3 Distribuição de volume de poros de zeólitas tipo BEA, CHA, FAU, LTA, MFI e MOR
Porcentagem de volume de poros (%)

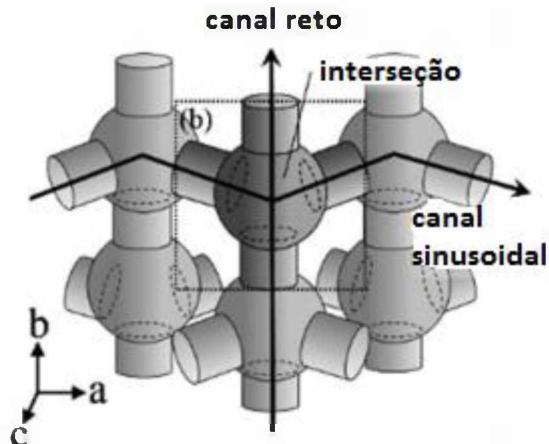
Sólido	Diâmetro dos canais (Å)			Diâmetro das cavidades (Å)			Volume total de poros (cm ³ /g)
	<4	4-6	>6	<6	6-8	>8	
BEA	1	2	77	20	-	-	0,416
CHA	5	4	-	6	-	85	0,434
FAU	4	-	2	4	13	77	0,506
FER	2	41	-	10	47	-	0,292
LTA	6	3	-	5	17	70	0,508
MFI	11	53	-	10	26	-	0,242
MOR	16	-	48	36	-	-	0,293

Fonte: First *et al.* (2011)

As zeólitas chamadas como de “pura sílica” não têm, a princípio, alumínio na estrutura, mas por causa de existirem algumas impurezas nos reagentes de síntese, pequenas quantidades de alumínio são geralmente encontradas em sua estrutura (ABDELRASOUL *et al.*, 2017; PHAM; LOBO, 2016). Dentre os vários tipos de zeólita com pura sílica, a MFI com puramente silícica é conhecida como silicalita-1 ou apenas silicalita. Esta zeólita tem sido extensivamente considerada como um catalisador eficiente para determinadas reações, em processos adsorptivos e pesquisas que avaliam o processo de difusão. A silicalita, com sua estrutura de pura SiO₂, não têm cátions de compensação, enquanto que a carga da ZSM-5 deve ser balanceada por cátions. A ZSM-5 e a silicalita se diferem por este princípio e se equivalem na estrutura cristalina tipo MFI.

Até hoje, muitos estudos já mostraram que as moléculas adsorvidas nos poros de uma zeólita MFI apresentam interações substanciais com as paredes dos poros de várias maneiras o que gera diferentes tipos de isotermas de equilíbrio. A forma da isoterma vai depender do tamanho e da polaridade dos adsorbatos (FERREIRA *et al.*, 2013). Estes materiais sólidos, nos últimos vinte anos, têm sido o modelo padrão para investigação do mecanismo de separação por materiais zeolíticos (LANG *et al.*, 2016). A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática da silicalita em termos dos canais retos (*straight channels*), canais sinusoidais (*zigzag channels*) e intersecções.

Figura 2.4 Sistema de canais da zeólita MFI: Uma representação esquemática da topologia do sólido. Canais retos e canais sinusoidais cruzam-se uns com os outros nas intersecções.



Fonte: Adaptado de Fujiyama *et al.* (2014)

2.8. Estudos de Caso

No presente trabalho foram analisados por modelos clássicos e estatísticos variados sistemas referentes à adsorção de diversos em sólidos. Alguns destes foram avaliados sobre perspectiva da simulação molecular, os quais foram: misturas de alcanos e mistura de CO₂-N₂ em silicalita; CO₂-propano e H₂S-propano em H-mordenita. Além disso, a adsorção de CO₂-propano e etileno-propano em ZSM-5 foi tratada. Abaixo, segue-se uma sucinta revisão de literatura sobre estes temas, com foco em como trabalhos simulação molecular vêm tratando do tema.

2.8.1. Adsorção de alcanos em silicalita

Os campos de força para adsorção de hidrocarbonetos em silicalita vêm sendo tema de trabalhos desde a década de 1990, utilizando o GCMC. Dentre os trabalhos publicados, destacam-se os de June, Bell e Theodorou (1990); Wang, Hill e Harris (1994); Smit, Loyens e Verbist (1997); Du *et al.* (1998); Vlugt *et al.* (1998); Macedonia e Maggin (1999); Vlugt; Krishna e Smit (1999); Vlugt e Scheng (2002); Pascual *et al.* (2003). Estes trabalhos, em geral:

- modelaram alcanos e zeólitas como fluidos de Lennard-Jones através do ajuste dos parâmetros para a representação dos dados experimentais;
- modelaram os alcanos com a abordagem *united atom*;

- discutiram a influência dos parâmetros do campo de força sobre a adsorção de alcanos normais e ramificados;
- se limitaram à modelagem de adsorbatos com cadeias de 1 a 8 carbonos;
- identificaram locais preferenciais para a adsorção (canais ou cavidades);
- calcularam as constantes de Henry e calor isostérico;
- verificaram a influência da flexibilidade da estrutura cristalina sobre a adsorção.

As conclusões gerais, de todos eles são muito próximas e mostram que é possível representar o sistema adsorvido satisfatoriamente com os campos de força apresentados.

O número de trabalhos sobre a adsorção de alcanos em silicalita foi tão expressivo até o início da década de 2000 que o tema percorre grande parte do capítulo de livro publicado por Smit e Krishna (2003). O mesmo traz um resumo dos principais trabalhos publicados até a época, envolvendo a adsorção de puros e misturas. Valiosas discussões são apresentadas neste livro, com foco na diferença de tamanho entre os hidrocarbonetos e a presença de ramificações na estrutura e seu efeito sobre a constante de Henry, calor de adsorção e disposição nos canais e cavidade da silicalita.

Dubbledam *et al.* (2004) apresentaram um campo de força para a reprodução da adsorção de hidrocarbonetos lineares e ramificados em zeólicas dotadas de pura sílica MFI, TON, AFI, DDR e MWW. Os parâmetros relativos aos hidrocarbonetos são do tipo *united atom*. No sólido, apenas os átomos de oxigênio interagem por forças de van der Waals como no campo de força de June, Bell, Theodorou (1992). Os autores compararam o seu campo de força a outros campos. Um resultado expressivo deste trabalho é a necessidade de ajuste do parâmetro de energia cruzado LJ entre O-CH₃ e O-CH₂ em relação ao campo de força de June, Bell e Theodorou (1992) de modo a representar a inflexão na isoterma de um hidrocarboneto ramificado.

Ainda sobre a literatura até hoje publicada, a modelagem da adsorção de gases puros e em mistura binária é muito comum na literatura. Contudo, escassos são os dados de simulação molecular de sistemas ternários e quaternários. Lu, Wang e Liu (2003) avaliaram a capacidade preditiva do campo de força de Vlught; Krishna e Smit (1999) para a predição do comportamento das misturas de binários, ternários e quaternários (de 1 a 4 carbonos) apresentadas experimentalmente por Abdul-Rehman, Hasanain; Loughlin (1990). Os autores utilizaram médias geométricas para representação dos parâmetros cruzados LJ. A correlação dos sistemas foi considerada satisfatória pelos autores.

Depois de meados da década de 2000, poucos trabalhos trataram do tema. O foco dos trabalhos migrou para a adsorção de alcenos e outros compostos. Além disso, fenômenos cada vez mais complexos foram sendo representados com avaliação do efeito dos cátions das estruturas cristalinas sobre a adsorção e o efeito dos heteroátomos de novos materiais como os MOFs (GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005; LIU, BEI *et al.*, 2008; LIU, BEI; SMIT, 2006; PAN *et al.*, 2016; ZHANG, J. *et al.*, 2015). Os trabalhos dos grupos de Calero, Dubbeldam, Smit e Vlugt, de certa forma, apresentaram ferramentas preditivas e robustas para correlação dos sistemas adsorvidas de alcanos em silicalita.

Apesar de a bibliografia ser bastante ampla e extensivamente discutida, ainda são pouco explorados os estudos ternários e quaternários, das regras de combinação dos parâmetros LJ para hidrocarbonetos e modelagens preditivas para a correlação de isotermas tendo por base os parâmetros LJ obtidos unicamente a partir da correlação da fase *bulk*. Já é sabido pela comunidade científica que regras de mistura do tipo LB, que são as mais utilizadas quando são desejados métodos preditivos para a adsorção de misturas, são válidas apenas quando os parâmetros de tamanho são aproximadamente iguais uns aos outros quando se prediz a densidade de um fluido (CHEN; MI; CHAN, 2001). Até o momento, a regra de combinação mais utilizada para avaliação dos parâmetros cruzados LJ são as do tipo LB (WENNBERG *et al.*, 2015).

2.8.2. Adsorção de CO₂, H₂S e C₃H₈ em H-mordenita

Devido à identificação de inversão de seletividade, o sistema em questão está comumente em voga quando se deseja validar um modelo proposto de adsorção. Uma grande diversidade de modelos já foi aplicada para descrição do mesmo (APPEL; LEVAN; FINN, 1998; HU, 1999; KARAVIAS; MYERS, 1992; LADSHAW *et al.*, 2015; MOON; TIEN, 1988; MYERS, 1989; TALU; LI; MYERS, 1995; TAQVI; LEVAN, 1997; VALENZUELA; MYERS, 1988; ZHOU *et al.*, 1994). Não existem trabalhos de simulação molecular que englobem os sistemas binários possíveis (CO₂-H₂S, CO₂-C₃H₈ e H₂S-C₃H₈), até onde se sabe. No que tange à modelagem termodinâmica, os trabalhos usam de diferentes modelos para representação dos sistemas adsorvidos que se baseiam na relação entre a pressão de espalhamento e os coeficientes de atividade, modelos tipo HIAS e equações de estado. Na impossibilidade de apresentar todos os trabalhos, foram selecionados alguns para representar a evolução temporal:

- ✓ Myers (1989): Apresentou o método gravimétrico para obtenção da isotermas experimentais tanto de puros quanto de misturas. Para utilização do método, faz-se necessário o uso de uma isoterma de adsorção e os autores utilizaram a equação de Gibbs-Duhem. A técnica em questão foi capaz de predizer os resultados obtidos por Talu e Zwiebel (1986). Segundo os autores, os efeitos de exclusão devido ao tamanho de poros e heterogeneidade energética que é o que se verifica na prática para o fenômeno são contabilizados na modelagem através dos desvios da Lei de Raoult.
- ✓ Appel, Levan e Finn (1998): Nesta composição foi utilizado o modelo bidimensional de Virial modificado para representar os adsorbatos em misturas, os quais podem, quando puros podem ser representados por isotermas simples como, por exemplo, a isoterma de Langmuir ou de Toth. Para o sistema em questão, a isoterma de Toth foi utilizada. O erro encontrado pelos autores foi menor que 5% na fração molar adsorvida.
- ✓ Hu (1999): Este trabalho utilizou um modelo modificado tipo Langmuir como isoterma local. Neste modelo, a energia de adsorção foi contabilizada através de uma distribuição que considera a variação do tamanho dos microporos. O tamanho dos microporos, segundo os autores, correlaciona-se à energia de interação adsorvente-adsorbato através de parâmetros LJ. Quanto menor o poro, maior a energia de adsorção. Os autores explicaram a inversão de seletividade em termo do tamanho das moléculas e da possibilidade de acesso aos poros da estrutura e afirmaram que a distribuição de tamanho de poros descreve a heterogeneidade estrutural dos adsorventes. A modelagem apresentada pelos autores mostrou-se superior ao HIAS utilizando uma distribuição uniforme.
- ✓ Ladshaw *et al.* (2015): utilizaram uma isoterma intitulada pelos autores como GSTA (*Generalized Statistical Thermodynamic Adsorption*), a qual é um caso especial do modelo Langmuir Heterogêneo, para o qual admite-se que todas as regiões têm a mesma capacidade adsorptiva. Neste trabalho, apenas as isotermas dos componentes puros em H-mordenita foram estimadas, com correlação satisfatória.

2.8.3. Adsorção de CO₂ e N₂ em silicalita

A separação ou remoção de CO₂ a partir de uma variedade de gases industriais é um fator chave para o desenvolvimento do setor energético e das plantas manufatureiras. A captura de CO₂, nas últimas décadas, tem sido comumente ligada a processos com apelo de proteção ao meio ambiente (BELMABKHOUT; SAYARI, 2009). Processos para obtenção de fontes de energia

renováveis e não renováveis podem ser desenvolvidos pelo processo de adsorção. É o caso do gás de aterro sanitário. Neste tipo de gás, uma grande quantidade de metano está misturada com CO₂, N₂ e outros gases. O metano precisa ser separado destes outros gases para ser utilizado como fonte energética (MULGUNDMATH *et al.*, 2012). Outro exemplo é o caso da planta de potência IGCC (*integrated gaseification combined cycle*). No final do processo, H₂ é utilizado para geração de energia, mas existe CO₂ para ser removido da mistura final gerada por um reator de deslocamento de gás-água e impurezas como, por exemplo, o N₂ (SCHELL *et al.*, 2012).

Antes de estudar o comportamento completo de uma mistura ternária, quaternária ou multicomponente, é necessário entender como os pares de adsorbatos interagem uns com os outros. É o caso do binário CO₂/N₂ que vem sendo extensivamente estudado na literatura para a adsorção em diferentes materiais (BELMABKHOUT; SAYARI, 2009; GOEL; BHUNIA; BAJPAI, 2017; HARLICK, P. J E; TEZEL, 2003; MULGUNDMATH *et al.*, 2012; RAHIMI; SINGH; MÜLLER-PLATHE, 2016).

Em relação às pesquisas experimentais envolvendo a adsorção, difusão e permeação de CO₂ e N₂ e zeólitas tipo MFI pode-se citar diferentes trabalhos: Golden e Sircar (1994), Dunne *et al.* (1996), Makrodimitris, Papadopoulos, Theodorou (2001), Gardner, Falconer e Noble (2002), Harlick e Tezel (2001, 2003, 2004), Bernal *et al.* (2004) e Himeno, Takenaka e Shimura (2008). Outros trabalhos disponíveis na literatura são os de Li e Tezel (2008), Yang *et al.* (2013), Kennedy e Tezel (2014), Pham *et al.* (2014) e Hefti *et al.* (2015). Em relação à adsorção binária, existem poucos trabalhos na literatura. Pode-se destacar os seguintes trabalhos: Harlick e Tezel (2001;2004), Li e Tezel (2008), Kennedy e Tezel (2014) e Hefti *et al.* (2015). Quanto à modelagem, em geral, os trabalhos concordam no fato de que modelos comumente utilizados na literatura como por exemplos os de Langmuir, Freundlich, Sips, Toth, e VSM predizem razoavelmente o sistema binário, mostrando a forte preferência da zeólita por adsorver CO₂. A correlação da quantidade adsorvida predita de N₂ apresenta desvios.

Quanto à simulação molecular, muitos estudos já mostraram que a simulação tipo Monte Carlo é um método apropriado para investigar a adsorção de gases em zeólitas, uma vez que é possível gerar configurações estatisticamente independentes pelo método de Monte Carlo Grande Canônico (GCMC) através de movimentos que dão às partículas deslocamentos randômicos (AHUNBAY, 2011; FLEYS; THOMPSON, 2005; RAHMATI; MODARRESS, 2009; RAZMUS; HALL, 1991; SMIT; MAESEN, 2008b). Além disso, estudos envolvendo simulação molecular podem economizar tempo e dinheiro que seriam dispendidos em experimentos. Por exemplo, o uso

da silicalita ainda é considerado inviável industrialmente devido ao seu longo tempo de síntese (5-12 dias) (WANG, C. *et al.*, 2017).

A simulação molecular da adsorção de CO₂ e N₂ requer atenção especial. Análises detalhadas feitas através de simulação molecular já mostraram que existe interação entre o momento quadrupolar (Q) destas moléculas ($Q_{N_2} = -4.67 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$ and $Q_{CO_2} = -13.67 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$) e o campo elétrico dos adsorbatos, o que pode levar a adsorção localizada nos sítios polares (BAE *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2011; MAKRODIMITRIS; PAPADOPoulos; THEODOROU, 2001). CO₂ tem um forte quadrupolo eletrostático em relação ao N₂ e é um consenso na literatura que esta característica física da primeira molécula leva a uma interação mais intensa do CO₂ com as zeólitas, o que se traduz com adsorção preferencial de CO₂ em misturas de CO₂/N₂ (BERNAL *et al.*, 2004; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2007).

Existem vários campos de força os quais representam tanto estes adsorbatos quanto as zeólitas através do potencial de Lennard-Jones. Geralmente, estes parâmetros são ajustados de modo a representar as isotermas experimentais dos componentes puros (GARCÍA-SÁNCHEZ *et al.*, 2009; JARAMILLO; CHANDROSS, 2004; MAURIN; LLEWELLYN; BELL, 2005). Para o ajuste, existem dois tipos de trabalho: no que se refere à estimativa dos parâmetros cruzados, geralmente faz-se uso de parâmetros independentes, ou seja, puramente estimados (sem utilização de regras de mistura como, por exemplo, as regras de Lorentz–Berthelot); ou ainda todos os parâmetros do campo de força são escolhidos de modo a representar os dados experimentais (VUJIC; LYUBARTSEV, 2016). Estas metodologias configuram-se como uma boa estratégia para representar bem as isotermas de adsorção, mas, de modo a se obter um modelo preditivo é necessário que os parâmetros de Lennard-Jones sejam os mesmos utilizados para a representação dos adsorbatos puros de modo a manter suas características essenciais. É certo que o confinamento de uma molécula pode mudar a sua natureza, contudo, são necessários estudos comparativos entre os parâmetros médios (obtidos por regra de mistura) e os parâmetros ajustados.

A escolha do campo de força afeta diretamente o cálculo das propriedades termodinâmicas. A relevância da molécula de CO₂ é refletida no grande número de campos de força desenvolvidos para esta molécula. A representação mais simplistica é a da partícula esférica sem carga (*united atom*, UA). (AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014). Para propriedades termodinâmicas do gás puro (*bulk*) este modelo é o que menos gasta tempo para ser simulado e o mesmo já rendeu excelentes resultados (HIGASHI; IWAI; ARAI, 2000; IWAI *et al.*, 1995). Entretanto, é inegável que na literatura existe uma preferência para a representação de todos os

átomos da molécula (modelo *all-atom*) com a representação do momento quadrupolar pela adição de cargas parciais (LIU, D. *et al.*, 2013; LIU, Y.; PANAGIOTOPoulos; DEBENEDETTI, 2011; WANG, JINYANG *et al.*, 2014).

Em relação à adsorção, nota-se um incessante interesse em se adicionar realismo ao modelo através da representação do momento quadrupolar. Um pesquisa bibliográfica completa deixa claro que é predominante o uso do modelo de 3 sítios com cargas (LIU, B; SMIT, 2010; MARTIN-CALVO *et al.*, 2014; MUNAKATA, 2007; TRINH *et al.*, 2016; VISHNYAKOV; RAVIKOVITCH; NEIMARK, 1999; YANG, Q.; ZHONG, 2006). A busca por um campo de força transferível para todas as estruturas zeolíticas para a captura de CO₂ não é algo novo na literatura (AKTEN; SIRIWARDANE; SHOLL, 2003; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2007; GARCÍA-SÁNCHEZ *et al.*, 2009; MAURIN; LLEWELLYN; BELL, 2005; PHAM *et al.*, 2014; VUJIC; LYUBARTSEV, 2016). Entretanto, os campos de força são, em geral, ajustados para representar apenas a adsorção do adsorbato puro.

Em relação a adsorção de N₂, Makrodimitris, Papadopoulos e Theodorou (2001) estudaram o campo de força desta molécula para adsorção em silicalita utilizando o GCMC. Eles mostraram que negligenciar as cargas coulombicas não é justificável, uma vez que as isotermas preditas apresentam subestimação da quantidade adsorvida. Segundo eles, modelos com cargas parciais (uma ou quatro) exibem excelente correlação entre os dados experimentais e os calculados.

A revisão de literatura mostra que campos de força de três sítios com a presença de um átomos fantasma (*dumbbell atom*) é o modelo preferido para representar o N₂ adsorvido (GOJ *et al.*, 2002; GOMES *et al.*, 2014; LIU, B; SMIT, 2010; MARTIN-CALVO *et al.*, 2015; PHAM *et al.*, 2014; WATANABE; AUSTIN; STAPLETON, 1995).

Logo, existe um padrão de campo de forças a serem utilizados para representar o campo de força dos dois adsorbatos de interesse neste capítulo. Não obstante, este paradigma é baseado no ajuste das isotermas experimentais dos componentes puros. É necessário investigar até que ponto estes parâmetros estão aptos para representar estas moléculas em misturas.

A simulação molecular da adsorção binária CO₂/N₂ também não é um tópico recente na literatura, mas existem poucos trabalhos abrangentes sobre o tema. Uma importante contribuição para o tópico foi feita por García-Pérez *et al.* (2007). Estes autores calcularam a adsorção de CO₂ e N₂ puros e em misturas para diferentes zeólitas dotada de pura sílica utilizando o GCMC. Dentre as zeólitas estudadas estava a MFI, mas outras estruturas também foram estudadas de forma preditiva

como mordenitas, faujazitas, DD3R e chabazitas. Em relação à MFI, os autores utilizaram o GCMC para simulação de uma estrutura cristalina rígida com cargas estáticas. Interações entre adsorbato-adsorbato e adsorbato-sólido foram modelados pelos potenciais de Lennard-Jonnes e coulombicos, sendo que o somatório de Ewald foi utilizado no caso de misturas. CO₂ e N₂ foram modelados como moléculas rígidas de três sítios com ângulo entre os átomos de 180°. Ambas as moléculas apresentavam cargas para a representação do momento quadrupolar. Apesar da boa representação das isotermas dos componentes puros, o comportamento binário de CO₂-N₂ apresentado era baseado em resultados atomísticos prévios e não em dados experimentais.

Goj *et al.* (2002) avaliaram a adsorção de CO₂ e N₂ utilizando isotermas criadas pelo GCMC. Contudo, para avaliação dos binários, os autores utilizaram o modelo IAS para descrever a seletividade em MFI. Himeno, Takenaka e Shimura (2008) obtiveram dados experimentais e também realizaram simulações moleculares da adsorção de CO₂, N₂ e suas misturas binárias em zeólitas de pura sílica DDR- e MFI para correlacionar os dados experimentais obtidos por eles. Eles utilizaram um campo de força baseado nos campos de ‘Burchart’ e ‘Dreiding’ e os parâmetros cruzados foram obtidos pelas regras de mistura de Lorentz-Berthelot. As cargas parciais inseridas na zeolite para o oxigênio e o silício foram obtidas através da equilíbrio de cargas do software *Materials Studio*. Eles conseguiram bons resultados na simulação molecular utilizando um campo de força sem cargas para o N₂. Para o CO₂, o modelo utilizado foi do tipo *all-atom* com cargas coulombicas.

2.8.4. Adsorção de CO₂, etileno e propano em ZSM-5

A separação de oleofinas e parafinas é uma tarefa que envolve alto gasto de energia e é difícil de ser realizada na indústria petrolífera. Um processo de adsorção que seja energeticamente eficiente é considerado uma alternativa promissora ao processo tradicional de destilação para a separação deste tipo de mistura. A dificuldade de separação se dá pelas volatilidades relativas baixas e tamanhos moleculares próximos. Um grande número de estágios de destilação e alta taxa de refluxo são requeridos de forma a obter o produto desejado com elevada pureza. Um processo alternativo para a separação de oleofinas e parafinas com baixo consumo de energia poderia significar uma redução drástica nos custos do processo. Dentre os processos alternativos, a separação por adsorção parece ser a alternativa mais energeticamente eficiente para realização da tarefa em questão (BAO *et al.*, 2011).

Um alceno de grande interesse em engenharia é o etileno, o mesmo se configura como a maior matéria-prima industrial mundial, um dos insumos de maior importância para a indústria química, com uma produção anual de mais de 25 milhões de toneladas nos Estados Unidos já na década de 1990 (KIRK-OTHMER, 1991 *apud* GRANATO *et al.*, 2014). Um alcano de interesse em engenharia é o propano, matéria-prima na indústria petroquímica para a produção de propileno. É esperado que a demanda por propano líquido aumente para mais de 500 milhões de galões no ano de 2018 (SHAMS *et al.*, 2017).

A adsorção de hidrocarbonetos e CO₂ provê informações cruciais para o projeto de processos para o sequestro de CO₂ e a recuperação de gás natural (ZHANG *et al.*, 2015). Misturas envolvendo CO₂ e hidrocarbonetos estão frequentemente presentes nos gases de refinaria e geralmente precisam ser separados ou purificados (CALLEJA *et al.*, 1998). O processo de “flooding” com CO₂ tem sido reconhecido como um dos mais efetivos para a recuperação de CO₂ em reservatórios gas/óleo. Este processo requer uma simulação precisa antes de ser implementado no campo. A solubilidade do CO₂ é um parâmetro crucial que afeta a viscosidade dos hidrocarbonetos o que pode modificar a mobilidade das moléculas pesadas (ZHANG, J. *et al.*, 2015).

A seleção de um adsorvente seletivo para CO₂-alcanos e alcanos-alcenos, com alta capacidade e que se adeque a necessidade da indústria já foi tema de trabalhos acadêmicos envolvendo a separação por zeólitas, tais como 4A, 5A, ZSM-5 e 13X) (AL MOUSA; ABOUELNASR; LOUGHLIN, 2015; BERLIER; OLIVIER; JADOT, 1995; BRANDANI, S.; HUFTON; RUTHVEN, 1995; CALLEJA *et al.*, 1994, 1998; COSTA *et al.*, 1991; DA SILVA, F. A.; RODRIGUES, 2001; DA SILVA, F. A; RODRIGUES, 2001; DIVEKAR *et al.*, 2016; FUNKE *et al.*, 2015; MERAD-DIB *et al.*, 2016; PADIN *et al.*, 2000; ROMERO-PÉREZ; AGUILAR-ARMENTA, 2010; VAN MILTENBURG, ARJEN *et al.*, 2008). Estes trabalhos aplicaram diferentes metodologias para descrever a capacidade adsorptiva, a taxa de adsorção, a difusão de gases e a permeabilidade da estrutura porosa. Em geral, os trabalhos em questão reportam alta capacidade para a adsorção, baixa resistência à transferência de massa e alta seletividade.

Dentre todos estes trabalhos, apenas o trabalho de Calleja *et al.* (1998) apresenta as isotermas de adsorção envolvendo a zeólita sódica ZSM-5. Estes autores estudaram a adsorção de etileno, propano e CO₂ para zeólitas com diferentes razões Si/Al (15, 29 e 60). Os mesmos fizeram o estudo a 281, 293 e 308 K dos adsorvatos puros e analisaram as misturas binárias e ternária a 293 K. Para os sistemas binários envolvendo propano (CO₂-propano e Etileno-propano) foi verificada inversão de seletividade nos diagramas de fase elaborados a partir de experimentos realizados a pressão total

fixa (0,8; 0,533; 0,133 e 0,006 bar). Os autores mostraram que a posição do azeótropo muda dependendo da razão Si/Al. Eles mostraram também que o CO₂ e o etileno aumentam a quantidade adsorvida dependendo da razão Si/Al, sendo o CO₂ mais sensível. Este efeito não foi verificado para o propano.

Quanto à adsorção de alcanos e alcenos a literatura é bastante ampla para a 13X. Aqui são apresentados alguns trabalhos para fins comparativos na seção de resultados. No trabalho de Calleja *et al.* (1994) experimentos envolvendo equilíbrio de adsorção de etileno, propano, propileno e CO₂ e suas misturas binárias, ternárias e quaternária foram obtidas a 293 K. Os autores observaram inversão de seletividade para a mistura binária CO₂-propano para uma série de experimentos isobáricos à 0,066 bar dentre as misturas estudadas CO₂-propileno, etileno-propileno e etileno-CO₂. Os autores avaliaram a capacidade preditiva de alguns modelos em descrever o comportamento não ideal de CO₂-propano e o modelos RAS foi apto para a descrição do comportamento das misturas. O IAS não foi capaz de predizer a inversão de seletividade.

Azeótropo de adsorção também foi verificado em 13X para a mistura isobutano-etileno a 323 K e 1,38 bar no trabalho de Hyun e Danner (1982), os quais apresentaram dados de equilíbrio de adsorção entre etano, etileno, isobutano e CO₂ e suas misturas binárias. Os autores avaliaram o poder de diversos modelos estatísticos em predizer o comportamento das misturas, sendo que somente o modelo VSM foi capaz de predizer o azeótropo em questão.

Como pode ser notado, o comportamento de misturas envolvendo alcanos, alcenos e CO₂ pode ser complexo e não-ideal. A simulação molecular permite descrever as interações entre adsorbatos e a matriz sólida com amplo detalhe explicando o mecanismo da adsorção. Alguns trabalhos nas últimas décadas foram apresentados na literatura para zeólitas sódicas e são apresentados a seguir.

A simulação molecular de alcanos em zeólitas sódicas foi investigada por Calero *et al.* (2004), os quais desenvolveram um campo de força apto para descrever a adsorção de alcanos lineares em zeólitas tipo faujazita com algum teor de sódio. O campo de força proposto pelos autores descreveu como os cátions se redistribuem quando alcanos são adsorvidos. A aplicabilidade do campo de força foi testada e validada desde a adsorção de componentes puros a baixas pressões até misturas a altas pressões. O trabalho de Calero *et al.* (2004) apresentou-se como um avanço na modelagem da adsorção de alcanos em zeólitas sódicas, uma vez que até a época, poucos trabalhos realizaram simulações para hidrocarbonetos de cadeia com mais de dois carbonos e os quando o faziam, não consideravam a mobilidade dos cátions durante a adsorção dos hidrocarbonetos. O campo de força

proposto pelos autores foi otimizado considerando a representação das interações entre alcanos-sódio, alcanos-alcanos e alcanos-zeólita em intervalos variados de temperatura, pressão e densidade de cátions. O campo de força apresentado por Calero *et al.* (2004) foi apto para descrever a posição dos cátions em zeólitas tipo FAU e LTA, constantes de Henry, entalpia de adsorção bem como também capacidade adsortivas.

O campo de força de Calero *et al.* (2004) foi sucessivamente utilizado na forma original e também com pequenas modificações para representar a adsorção de via simulação molecular envolvendo alcanos e alcenos que dispunham de dados que podiam ser consultados na literatura. Como por exemplo, no trabalho de Granato, Vlugt e Rodrigues (2007a) foi estudado o comportamento da mistura binária propano-propileno em zeólita 13X. Além deste importante resultado obtido, é importante citar que o campo de força de Calero se mostrou apto para representar a adsorção de alcanos em zeólitas tipo mordenita (LIU, BEI; SMIT, 2006) e MFI (GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005).

Durante a revisão bibliográfica para realização deste trabalho, não foi encontrado um trabalho completo que envolvesse o desenvolvimento de um campo de força para diversos alcenos em zeólitas sódicas. Puderam ser encontrados os trabalhos de Granato, Vlugt e Rodrigues (2007a), já citado anteriormente; o trabalho de Granato *et al.* (2008) para a adsorção de isobutano e 1-buteno em zeólita 13 X; propano-propileno em 5A (GRANATO, M.; VLUGT; RODRIGUES, 2007b); todos eles trabalhando em termos do campo de força desenvolvido por Calero *et al.* (2004). No caso da adsorção de propileno, os parâmetros de sua interação com os cátions foram estimados escolhendo-se os parâmetros de modo a ajustar os dados experimentais de adsorção. Quanto a estes trabalhos, uma especial atenção pode ser dada à modelagem dos alquenos os quais foram modelados sem a representação de forças coulômbicas, assim como os alcanos, apesar de alguns trabalhos na literatura (CRUZ; MULLER, 2009; KERN *et al.*, 2016; TIAN *et al.*, 2013) reportarem a presença de cargas no campo de força destas moléculas quando adsorvidas em materiais não zeolíticos.

Granato *et al.* (2014) apresentaram um trabalho de simulação molecular em zeólita 13X para avaliação da separação de uma mistura de etano/etileno em leito móvel. Isotermas de adsorção foram simuladas para validar o campo de força escolhido pelos autores. No campo de força utilizado, não houve menção à representação do quadrupolo do etileno e o comportamento dos sistemas binários foi bem representado pela isoterma de Toth.

Os trabalhos do grupo de Calero e Granato são, sem dúvida, fundamentais para o entendimento da adsorção de hidrocarbonetos em zeólicas. Contudo, os parâmetros relativos às interações cruzadas foram ajustados de forma a representar um conjunto de dados experimentais e é difícil estendê-los para outros sistemas.

Pouco se sabe sobre a adsorção destas moléculas em ZSM-5 em nível molecular, sendo que existem poucos dados experimentais para serem modelados. O presente trabalho vem estudar a influência do conjunto dos parâmetros do campo de força para adsorção de CO₂, propano e etileno em zeólicas sódicas tipo MFI (ZSM-5) partindo-se do campo de força para a zeólita de June, Bell e Theodorou (1990) que foi estudado nos Capítulos anteriores. É visado comparar as diferenças entre os parâmetros do campo de força para o sistema com cátions e os utilizados para a silicalita de modo a avaliar, a nível molecular, as forças preponderantes para a inversão de seletividade observada em alguns dos sistemas binários obtidos experimentalmente por Calleja *et al.* (1998).

Enquanto numerosos estudos se focam na adsorção de silicalita, a forma *all-silica* da ZSM-5, poucos estudos na ZSM-5 têm sido realizados.

A ZSM-5 é conhecida por poder acomodar um amplo intervalo de razões Si/Al. Quando esta zeólita apresenta baixas razões Si/Al, a alta presença de alumínio requer alta presença de cargas, o que faz com que a zeólita apresente alta heterogeneidade energética e alta capacidade para adsorver moléculas polarizáveis como CO₂, N₂ e outras (WIRAWAN; CREASER, 2006).

CAPÍTULO 3. AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TAMANHO RELATIVO SOBRE O COMPORTAMENTO AZEOTRÓPICO NA ADSORÇÃO

3.1.Introdução

De acordo com Dunne e Myers (1994), as causas da não idealidade observada na adsorção estão relacionadas às diferenças na polaridade, tamanho molecular e forma, além da heterogeneidade energética dos adsorventes. Além disso, a interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos traduz-se num fator importante na avaliação dos desvios da idealidade. Neste capítulo, será dado um foco para a adsorção em superfícies homogêneas energeticamente.

Na literatura disponível, foram verificados sistemas que apresentaram comportamento azeotrópico, ou seja, comportamento em que há inversão de seletividade na adsorção. Estes sistemas são úteis para avaliação do desempenho dos modelos de equilíbrio de adsorção.

Neste capítulo, modelos de ocupação de múltiplos sítios, nas versões original, proposta por Nitta *et al.* (1984), e modificada por Romanielo (1991), em conjunto com o modelo de Solução de Vazios, apresentado por Suwanayuen e Danner (1980a, b) foram testados quanto à capacidade preditiva de representar o comportamento azeotrópico de adsorção de misturas binárias e ternárias.

3.2.Metodologia

Neste trabalho, os modelos de Wilson e NRTL foram utilizados para avaliar γ_i^s e γ_v^s . Nos dois casos, a interação residual entre duas moléculas reais adsorvidas (i e $j \neq v$) foram negligenciadas. Isto significa que, quando a equação de Wilson está sendo utilizada, os parâmetros relacionados a estas interações (Λ_{ij} e Λ_{ji}) são iguais a 1. Portanto, o VSM com o modelo de Wilson (chamado aqui de VSM-W) tem quatro parâmetros para serem estimados a partir dos dados de adsorção do componente puro: K_i , $n_i^{s,\infty}$, Λ_{vi} e Λ_{iv} . Da mesma forma, quando o modelo NRTL é utilizado para avaliar γ_i^s e γ_v^s , os parâmetros relacionados à energia residual entre duas moléculas adsorvidas reais (τ_{ij} e τ_{ji}) é igual à 1. Então, o modelo VSM com a equação NRTL tem cinco parâmetros: K_i , $n_i^{s,\infty}$, τ_{iv} , τ_{vi} e α_{ij} . É importante notar que a contribuição do campo do sólido para o fenômeno da adsorção está presente não apenas na constante de equilíbrio (K_i), mas também indiretamente nos parâmetros que levam em consideração a interação residual entre uma molécula real (i) e o vazio.

Em ambos os modelos de ocupação de múltiplos sítios (MSOM-N e MSOM-M), apresentados no Capítulo 2, o número de parâmetros para ser obtido pelo ajuste da isoterma dos componentes puros são 4: W^* , r_i , K_i e u_{ii}^* . Entretanto, um procedimento que pode ser utilizado para a redução do número de parâmetros foi adotado: para a menor molécula, a capacidade máxima de adsorção do sólido (W^*) é estimada pela regressão dos dados experimentais utilizando o número fixo de segmentos r igual a 1. Para as outras substâncias r_i , K_i e u_{ii}^* são obtidos pela regressão dos dados experimentais com a quantidade máxima de adsorção (W^*) fixa obtida previamente para a menor molécula. Este procedimento aumenta a qualidade dos parâmetros (melhor significado físico) e diminui a correlação entre os parâmetros.

Visando calcular o comportamento das misturas sem o uso de parâmetros ajustáveis, é necessário estipular uma regra de mistura para avaliar o parâmetro de interação cruzado através de uma regra de mistura entre um par de moléculas adsorvidas. Uma clássica regra de combinação é a média geométrica:

$$u_{ij}^* = \sqrt{u_{ii}^* u_{jj}^*} \quad (3.1)$$

Contudo, esta expressão clássica não é realmente conveniente para a adsorção, porque ela não pode ser aplicada para sistemas contendo atração (valores positivos) e repulsão (valores negativos) na mesma mistura. Uma nova regra de combinação é proposta de tal forma que pondera a diferença de tamanhos:

$$u_{ij}^* = \frac{\frac{r_i}{r_j} u_{ii}^* + \frac{r_j}{r_i} u_{jj}^*}{r_i + r_j} \quad (3.2)$$

É importante notar que para $r_i=r_j=1$ esta regra se torna a clássica regra de mistura geométrica. Quanto ao número de coordenação, números comuns observados em trabalho experimentais estão entre 2 e 10 (GAO; DINIZ DA COSTA; BHATIA, 2014; QIU; YU; MI, 2012; WANG, JUAN; XIA; YU, 2015a, b; ZENG; GREELEY, 2014). O número de coordenação foi fixado como sendo igual a 4 e 5 nos estudos realizados.

Para avaliação do modelo, foram selecionados sistemas disponíveis na literatura que apresentam comportamento altamente não ideal. A Tabela 3.1 apresenta a relação de misturas/sólidos testados, a temperatura das isotermas e as referências consultadas. A pressão de equilíbrio das misturas será informa em conjunto com os resultados reportados na próxima seção.

Visando dar o mesmo peso aos dados experimentais em todo o intervalo de pressão (P), a estimativa dos parâmetros relativos ao ajuste das isotermas dos componentes puros foi feita utilizando o *software* Statistica® 7 para minimizar a seguinte função objetivo (F_{obj}):

$$F_{obj} = \sum_{n=1}^{Np} \left(\frac{P^{cal} - P^{exp}}{P^{exp}} \right)^2 \quad (3.3)$$

na qual os sobrescritos os sobrescritos *cal* e *exp* indicam valores calculados e experimentais respectivamente. Np indica o número de pontos experimentais avaliados.

A correlação das misturas foi realizada de forma preditiva (sem a realização de ajuste dos dados experimentais), somente utilizando os parâmetros obtidos por regressão dos dados das isotermas dos componentes puros. Rotinas implementadas no *software* Maple 17 realizaram os cálculos requeridos.

O desempenho dos modelos foi avaliado pelo desvio médio relativo (DMR) para cada variável de interesse através da Eq. 3.4 na qual V indica a variável. Na seção de resultados, MDMR representa a média dos DMR.

$$DMR(\%) = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{Np} \frac{|V^{cal} - V^{exp}|}{V^{exp}} 100\% \quad (3.4)$$

Tabela 3.1 Misturas, sólidos, temperaturas e referências dos sistemas testados

Mistura	Sólido	T [K]	Referência
C ₄ H ₁₀ -C ₂ H ₄	Zeólita 13X	298 e 323	Hyun e Danner (1982)
C ₂ H ₄ -CO ₂			
C ₄ H ₁₀ - C ₂ H ₆			
CO ₂ -H ₂ S	H-mordenita	303	Talu e Zwiebel (1986)
C ₃ H ₈ -CO ₂			
C ₃ H ₈ - H ₂ S			
CO ₂ -H ₂ S- C ₃ H ₈			
C ₇ H ₁₄ -C ₇ H ₈	Carvão ativado	298	Yu e Neretnieks (1990)
C ₇ H ₈ -C ₆ H ₁₂ O	BPL		
C ₇ H ₁₄ - C ₆ H ₁₂ O			
C ₇ H ₁₄ -C ₇ H ₈ - C ₆ H ₁₂ C			
C ₇ H ₈ -C ₃ H ₈ O	Zeólita DAY13	318	Sakuth, Meyer e Gmehling
	Zeólita DAY55		(1998)
	Zeólita DAY100		
CO ₂ - C ₂ H ₄	Zeólita ZSM-5	293	Calleja <i>et al.</i> (1998)
CO ₂ - C ₃ H ₈	(Si/Al=15)		
C ₂ H ₄ - C ₃ H ₈			
CO ₂ - C ₂ H ₄ - C ₃ H ₈			

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Correlação da adsorção dos gases puros

Os parâmetros estimados e os desvios médios relativos percentuais (DMR) para todos os modelos obtidos a partir da regressão dos dados experimentais dos monocomponentes são apresentados nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4. Na Tabela 3.2 são apresentados os parâmetros para o modelo de Nitta (MSOM-N) e o novo modelo MSOM-M com número de coordenação (Z) igual à 4. Os parâmetros para Z=5 no segundo modelo foram omitidos, pois os mesmos se diferem do modelo com Z=4 apenas nas casas decimais, apresentando mesmo DMR. Comparando os modelos da Tabela 3.2 é possível observar que os parâmetros obtidos para os modelos de ocupação de

múltiplos sítios são muito similares. Como esperado, a maior diferença foi observada para os parâmetros de interação adsorbato-adsorbato (u^*/R).

Tabela 3.2 Parâmetros estimados para os modelos MSOM e MSOM-M a partir do ajuste das isotermas dos componentes puros

adsorbato	r_i [-]	K_i [kPa ⁻¹]	u_{ii}/R [K]	DMR [%]	r_i [-]	K_i [P ⁻¹]	u_{ii}/R [K]	DMR [%]
MSOM		MSOM-M						
H-mordenita - W[*]=29,93mmol/g								
C ₃ H ₈	12,33	0,058	140,3	14,8	12,65	0,060	20,5	15,1
CO ₂	1	0,021	-14032,7	14,4	1	0,021	-14032,7	14,4
H ₂ S	3,84	0,441	-1015,2	4,2	1,51	0,487	-10523,2	3,9
Zeólita 13X -T=298 K- W[*]=6,23mmol/g								
C ₂ H ₄	1,79	0,294	-238,4	10,6	1,80	0,298	-377,9	10,6
i-C ₄ H ₁₀	2,86	14,568	-368,2	23,3	2,86	15,151	-657,1	23,3
C ₂ H ₆	2,06	0,013	291,3	4,6	2,07	0,013	336,8	4,5
CO ₂	1	0,378	-1453,7	13,5	1	0,378	-1453,7	13,5
Zeólita 13X -T=323 K- W[*]=6,28mmol/g								
C ₂ H ₄	1,80	0,070	-177,3	7,7	1,80	0,070	-267,7	7,7
iC ₄ H ₁₀	3,42	0,723	178,4	14,8	3,43	0,770	120,0	15,0
C ₂ H ₆	2,04	0,005	274,7	2,9	2,04	0,005	311,2	2,8
CO ₂	1	0,093	-1349,3	5,7	1	0,093	-1349,3	5,7
BPL Carvão ativado- W[*]=49,10mmol/g								
C ₇ H ₈	1,01	0,217	-20993,0	39,3	1,02	0,217	-20586,0	39,3
C ₆ H ₁₂ O	1	0,177	-18568,6	20,8	1,00	0,177	-18568,6	20,8
C ₇ H ₁₄	2,02	0,169	-7998,0	26,7	1,77	0,170	-13370,8	26,8
Zeólita DAY 13- W[*]=2,76mmol/g								
C ₇ H ₈	1,38	30,554	-176,4	11,2	1,42	15,284	137,5	19,8
C ₃ H ₈ O	1	15,429	-414,3	4,1	1	15,429	-414,3	4,1
Zeólita DAY 55- W[*]=2,85mmol/g								
C ₇ H ₈	1,49	23,481	-103,2	8,0	1,52	18,029	10,7	8,1
C ₃ H ₈ O	1	1,191	498,6	7,2	1	1,191	498,6	7,2
Zeólita DAY 100- W[*]=2,88mmol/g								
C ₇ H ₈	1,50	15,691	154,4	23,4	1,51	9,860	324,1	22,4
C ₃ H ₈ O	1	1,600	356,0	5,8	1	1,600	356,0	5,8
Zeólita ZSM-5 (Si/Al=15) - W[*]=3,94mmol/g								
CO ₂	1	3,155	-3073,5	12,5	1	3,155	-3073,5	12,5
C ₂ H ₄	1,05	15,421	-3890,5	27,6	1,11	15,015	-3619,8	27,8
C ₃ H ₈	2,24	18,392	-312,6	16,2	2,24	18,845	-506,7	16,2

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os parâmetros para os modelos tipo VSM. Observa-se que as capacidades de adsorção do sólido, referentes à formação da monocamada para estes modelos ($N_i^{s,\infty}$) são menores que as estimadas para os modelos MSOM para a menor molécula (W^*). Por exemplo, para os sistemas adsorvidos em H-mordenita, a menor molécula é o CO₂, o qual, segundo o MSOM-M, forma a monocamada com 29,92 mmol/g adsorvidos. Para o VSM-W, esta quantidade é de apenas 3,36.

A Figura 3.1 mostra um típico resultado encontrado para a correlação da adsorção dos componentes puros pelos modelos MSOM, MSOM-M, VSM-N e VSM-W. Pode ser notado que, em geral, todos os modelos ajustam bem os dados experimentais.

Entretanto, é importante salientar que o modelo VSM-N apresenta um processo de estimação de parâmetros muito difícil. Por causa do número de parâmetros (5) o processo de otimização dos parâmetros deste modelo apresenta vários mínimos locais. Isto significa que este conjunto de parâmetros é estatisticamente equivalente. Devido a este fato, o conjunto de parâmetros apresentados na Tabela 3.4 foi escolhido através da imposição de restrições extras. Por definição, quando α_{ij} é zero, a mistura é completamente randômica (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e valores negativos não têm significado físico. De acordo com Prausnitz; Lichtenhaller e Azevedo (1999) um típico valor para este parâmetro é 0,3. Portanto, o conjunto de parâmetros selecionados para este modelos foi aquele que apresentou o menor porém positivo valor para este parâmetro.

A maioria dos dados experimentais de adsorção utilizados para avaliar modelos cobrem apenas a região de baixa pressão, onde a interação adsorbato-adsorbato não têm grande peso sobre a quantidade adsorvida, uma vez que as frações de cobertura são baixas. Então, visando observar se este parâmetro afeta o desempenho dos modelos MSOM testados neste trabalho, alguns cálculos preditivos foram efetuados a altas pressões. A Figura 3.2 apresenta os resultados graficamente para a adsorção de H₂S em H-mordenita a 303 K e C₂H₄ em 13X a 323. O efeito das interações adsorbato-adsorbato pode ser observado, especialmente para o caso da adsorção de H₂S.

Tabela 3.3 Parâmetros estimados para os modelos VSM-W a partir do ajuste das isotermas dos componentes puros

adsorbato	K [kPa⁻¹]	$N_i^{s,\infty}$ [mmol/g]	$\Lambda_{1v} [-]$	$\Lambda_{v1} [-]$	DMR(%)
Zeólita H-mordenita					
C ₃ H ₈	2,100	1,61	7,22	2,13	18,3
CO ₂	2,101	3,22	0,18	5,52	3,2
H ₂ S	8,817	3,36	5,28	2,23	8,4
Zeólita 13X -T=298 K					
C ₂ H ₄	1,161	2,97	0,45	3,30	7,4
i-C ₄ H ₁₀	28,990	2,19	8,40	2,30	24,8
C ₂ H ₆	0,082	2,54	1,09	0,53	3,3
CO ₂	6,383	4,44	0,21	4,88	6,8
Zeólita 13X -T=323 K					
C ₂ H ₄	0,182	2,83	0,62	2,21	6,3
i-C ₄ H ₁₀	2,609	1,95	16,31	0,40	14,2
C ₂ H ₆	0,034	2,29	1,24	0,34	2,1
CO ₂	0,075	4,21	0,04	4,62	3,7
Carvão ativado BPL					
C ₇ H ₈	43,019	11,01	0,13	8,91	7,8
C ₆ H ₁₂ O	36,200	51,57	0,16	13,24	11,0
C ₇ H ₁₄	39,613	34,13	0,06	15,71	3,9
Zeólita DAY13					
C ₇ H ₈	78,920	2,08	5,41	0,18	10,6
C ₃ H ₈ O	16,345	2,71	0,02	4,33	5,3
Zeólita DAY55					
C ₇ H ₈	77,322	1,90	2,64	0,80	8,2
C ₃ H ₈ O	3,553	2,80	0,80	0,45	6,5
Zeólita DAY100					
C ₇ H ₈	31,894	1,89	0,12	2,80	24,5
C ₃ H ₈ O	4,876	2,82	1,03	0,42	4,9
Zeólita ZSM 5 (Si/Al=15)					
CO ₂	10,057	2,96	5,23	3,04	17,4
C ₂ H ₄	18,062	2,49	7,85	2,35	48,4
C ₃ H ₈	25,023	1,88	11,00	0,79	15,7

Tabela 3.4 Parâmetros estimados para os modelos VSM-N a partir do ajuste das isotermas dos componentes puros

adsorbato	K_i [kPa⁻¹]	$N_i^{s,\infty}$ [mmol/g]	τ_{iv}	τ_{vi}	α_i	DMR(%)
H-Mordenita						
C ₃ H ₈	1,540	2,17	0,37	-5,63	0,10	14,0
CO ₂	1,006	3,87	-1,97	1,85	0,35	5,1
H ₂ S	20,357	4,54	-1,80	-1,77	0,29	3,9
Zeólita 13X T=323K						
C ₂ H ₄	2,626	2,97	-1,03	0,47	0,47	7,7
i-C ₄ H ₁₀	7,530	2,98	3,60	-8,86	0,08	22,0
C ₂ H ₆	0,083	2,54	1,06	-0,47	0,22	3,3
CO ₂	4,056	4,32	-1,22	1,18	0,64	7,4
Zeólita 13X T=323K						
C ₂ H ₄	0,469	2,79	-1,11	1,54	0,52	6,2
i-C ₄ H ₁₀	3,345	2,52	-2,32	-7,23	0,23	12,0
C ₂ H ₆	0,035	2,32	1,28	-0,49	0,29	2,1
CO ₂	0,686	4,06	-1,03	0,97	0,58	4,3
BPL Carvão ativado						
C ₇ H ₈	52,907	4,85	-1,57	0,94	0,65	11,6
C ₆ H ₁₂ O	35,043	5,49	-2,22	0,45	0,42	4,9
C ₇ H ₁₄	43,140	2,97	-3,00	2,85	0,24	3,4
Zeólita DAY13						
C ₇ H ₈	30,429	2,80	-1,10	-4,05	0,40	11,2
C ₃ H ₈ O	29,026	2,90	0,45	-0,91	0,63	3,7
Zeólita DAY55						
C ₇ H ₈	3,373	1,83	-1,00	4,92	0,62	7,2
C ₃ H ₈ O	3,123	2,87	0,02	0,83	0,23	7,8
Zeólita DAY100						
C ₇ H ₈	0,668	1,89	-0,76	5,06	0,38	25,0
C ₃ H ₈ O	4,944	2,82	1,59	-0,69	0,17	4,7
Zeólita ZSM-5 (Si/Al=15)						
CO ₂	39,053	4,15	-2,31	-1,71	0,30	8,4
C ₂ H ₄	2,776	1,99	9,60	-2,96	0,25	23,3
C ₃ H ₈	65,116	1,71	-0,56	-1,38	0,42	17,1

Figura 3.1 Isotermas de adsorção para C_4H_{10} , C_2H_4 , CO_2 e C_2H_6 puros em zeólita 13X a 298K.
Dados experimentais de Hyun e Danner (1982).

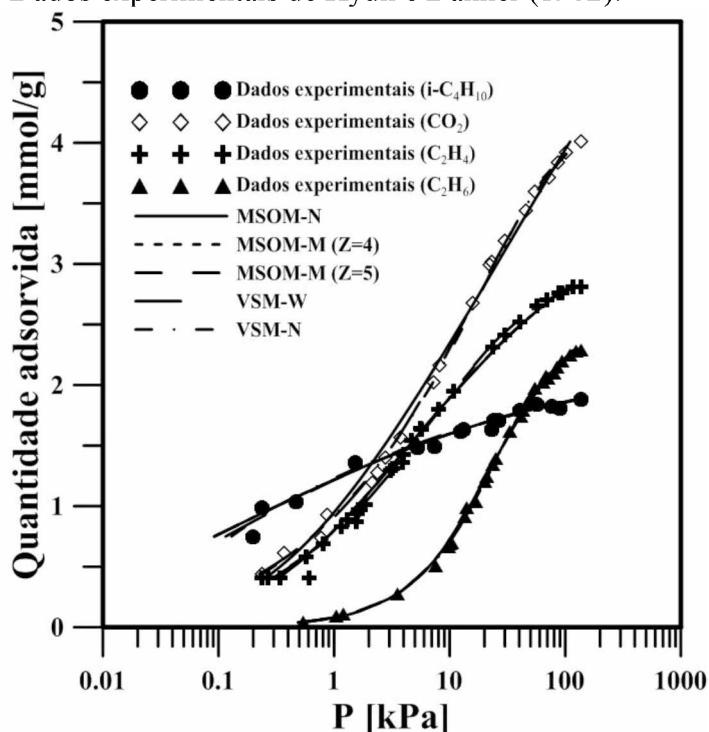
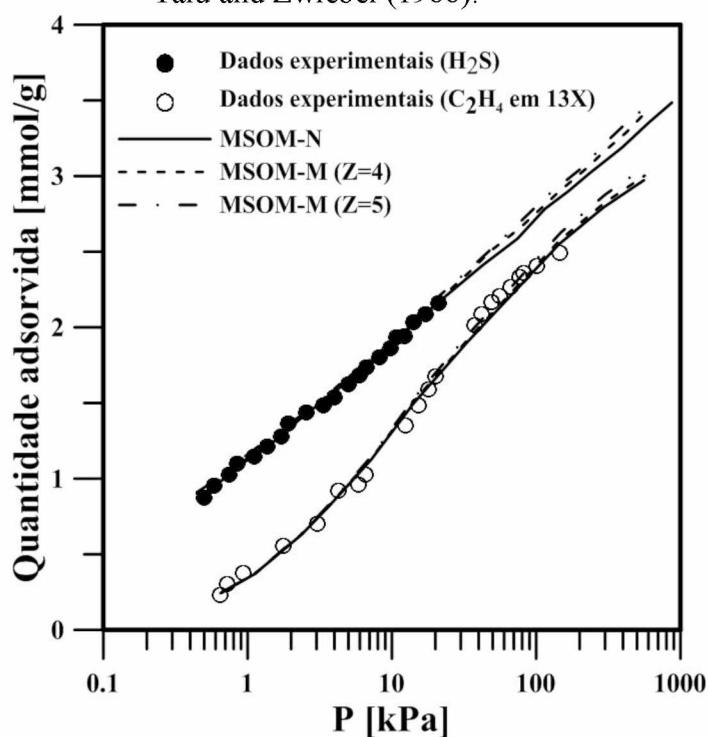


Figura 3.2 Isoterma de adsorção para C_2H_4 em zeólita 13X a 323K; Dados experimentais de Hyun e Danner (1982). Isoterma de adsorção para H_2S em H-Mordenita a 303K; Dados experimentais de Talu and Zwiebel (1986).



3.3.2. Predição das misturas

Utilizando apenas parâmetros estimados a partir das isotermas dos gases puros foram confeccionados diagramas de fase binários e ternários a partir dos modelos estudados. Para ilustrar os resultados obtidos foram selecionados um binário adsorvida em cada sólido para representação do diagrama de fases. A Figura 3.3 apresenta os resultados obtidos para a adsorção de C₃H₈-H₂S em H-mordenita a 303 K e 8,14 kPa. Pode ser notado que esta mistura apresenta um comportamento altamente não ideal, incluindo inversão de seletividade. Para todos os modelos avaliados, apenas o MSOM-M foi capaz de predizer este comportamento.

Na Figura 3.3, pode ser notado que o MSOM com ambos os números de coordenação (Z=4 e Z=5) apresentaram desempenho muito próximos. Este comportamento foi observado nas outras misturas estudadas. Entretanto, todos os sistemas avaliados foram obtidos a baixa pressão, região experimental em que a interação adsorbato-adsorbato tem menor importância. Portanto, para observar o peso do número de coordenação sobre condições de moderada pressão, foram avaliados sistemas preditivos. A Figura 3.4 apresenta o resultado para a predição da adsorção de C₃H₈-CO₂ em H-mordenita a 303 K e 300 kPa. Nesta Figura, pode ser notado que a altas pressões, os diagramas de fase para o MSOM-M igual a Z=4 e Z=5 tornam-se ligeiramente distinguíveis, mas ainda são muito semelhantes.

Como os resultados para o número de coordenação com Z=4 e Z=5 são praticamente idênticos para sistemas à baixa pressão, daqui em diante, os resultados gráficos apresentarão apenas os resultados para Z=4. Todavia, os resultados completos para todos os modelos e misturas são apresentados nas Tabelas 3.5 e 3.6 em termos do desvio médio relativo (DMR).

A Figura 3.5 apresenta os resultados para a adsorção de C₇H₈-C₆H₁₂O em carvão ativado a 1,01.10⁻⁴ kPa. Pode ser notado que apenas o VSM-W prediz o comportamento azeotrópico.

Figura 3.3 Diagrama de fases para a adsorção de C₃H₈- H₂S em H-Mordenita a 303 K e 8,14 kPa.
Modelos avaliados neste trabalho e dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986).

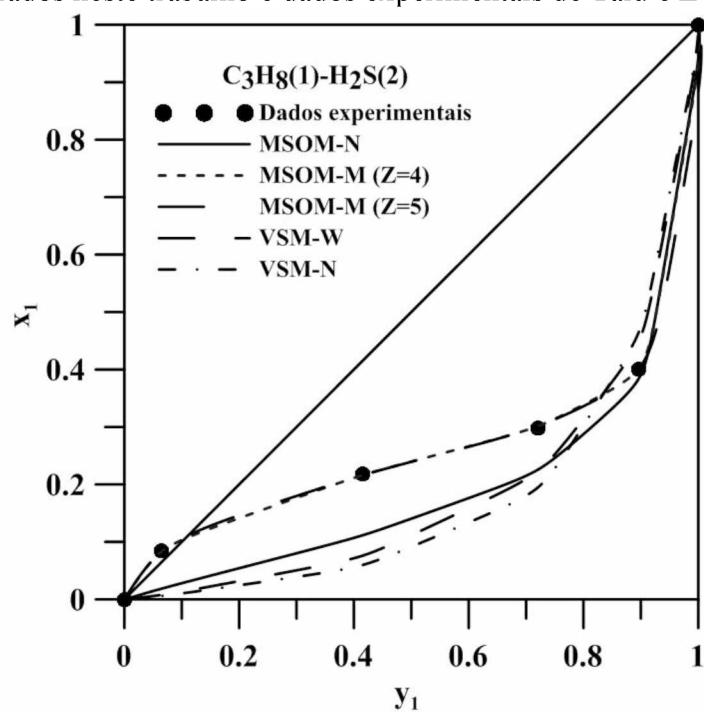


Figura 3.4 Diagrama de fase para a adsorção de C₃H₈- CO₂ em H-Mordenita a 303 K e 300 kPa.
Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986).

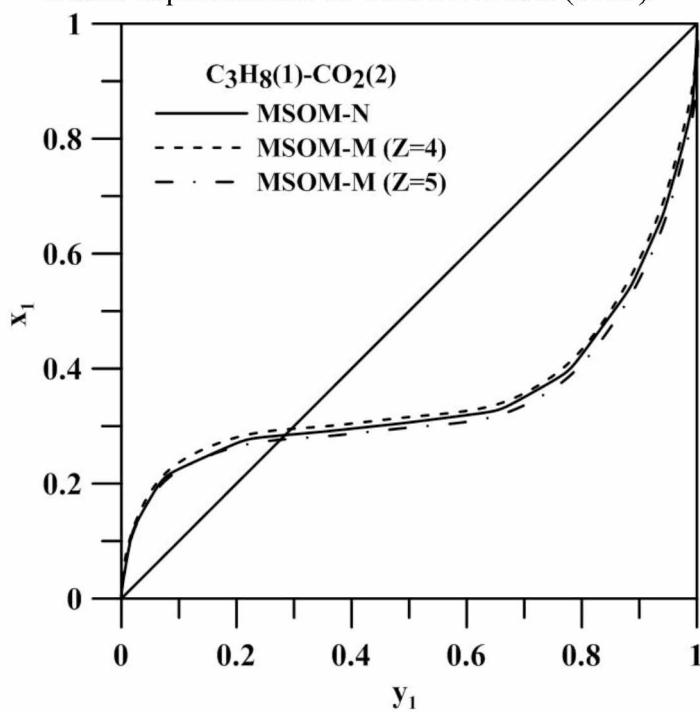
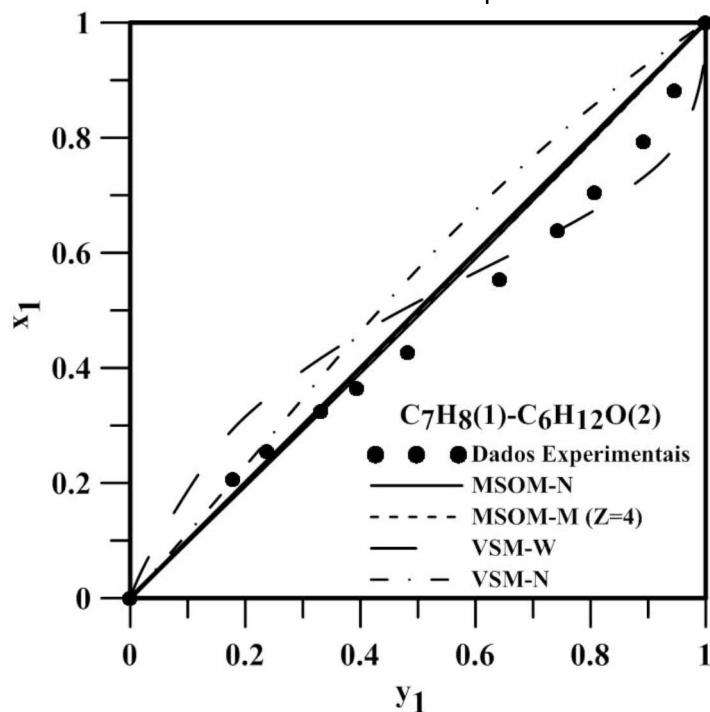


Figura 3.5 O diagrama de fase para a adsorção de C₇H₈-C₆H₁₂O em carvão ativado a 298K e 1,01.10⁻⁴ kPa. Modelos avaliados neste trabalho e dados experimentais de Yu e Neretnieks (1990).



A Figura 3.6 apresenta a predição da adsorção de *i*-C₄H₁₀-C₂H₄ em 13X a 298 K e 137,8 kPa. Nota-se que apenas os modelos tipo MSOM predizem o comportamento azeotrópico. O VSM-N foi o modelo com o pior desempenho na predição da fração molar da quantidade adsorvida e da quantidade adsorvida. A Figura 3.7 apresenta os resultados para a predição da adsorção de C₂H₄-C₃H₈ em ZSM-5 a 293 K, sendo que em (a) está sendo apresentada a correlação entre a fração molar da fase gasosa e a fração molar da fase adsorvida e em (b) está sendo apresentada a correlação entre a fração molar da fase gasosa e a quantidade total adsorvida. É nítido que apenas os modelos tipo MSOM predizem um azeótropo sendo formado. Todavia, estes modelos, em geral, superestimam a quantidade total adsorvida.

Figura 3.6 Diagrama de fases para $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-C}_2\text{H}_4$ (a) Fração molar adsorvida (b) – Quantidade total adsorvida. Valores preditos pelos modelos e dados experimentais de Hyun e Danner (1982).

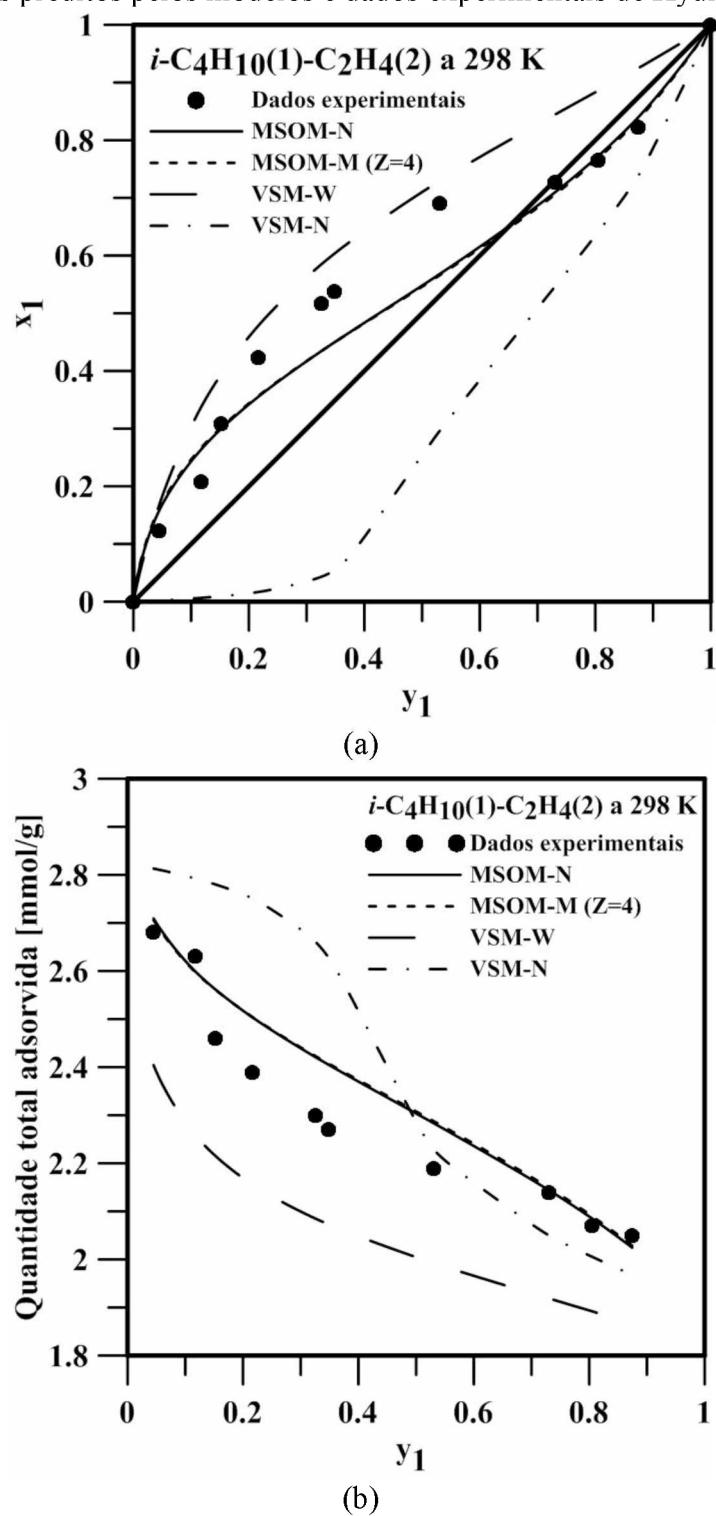
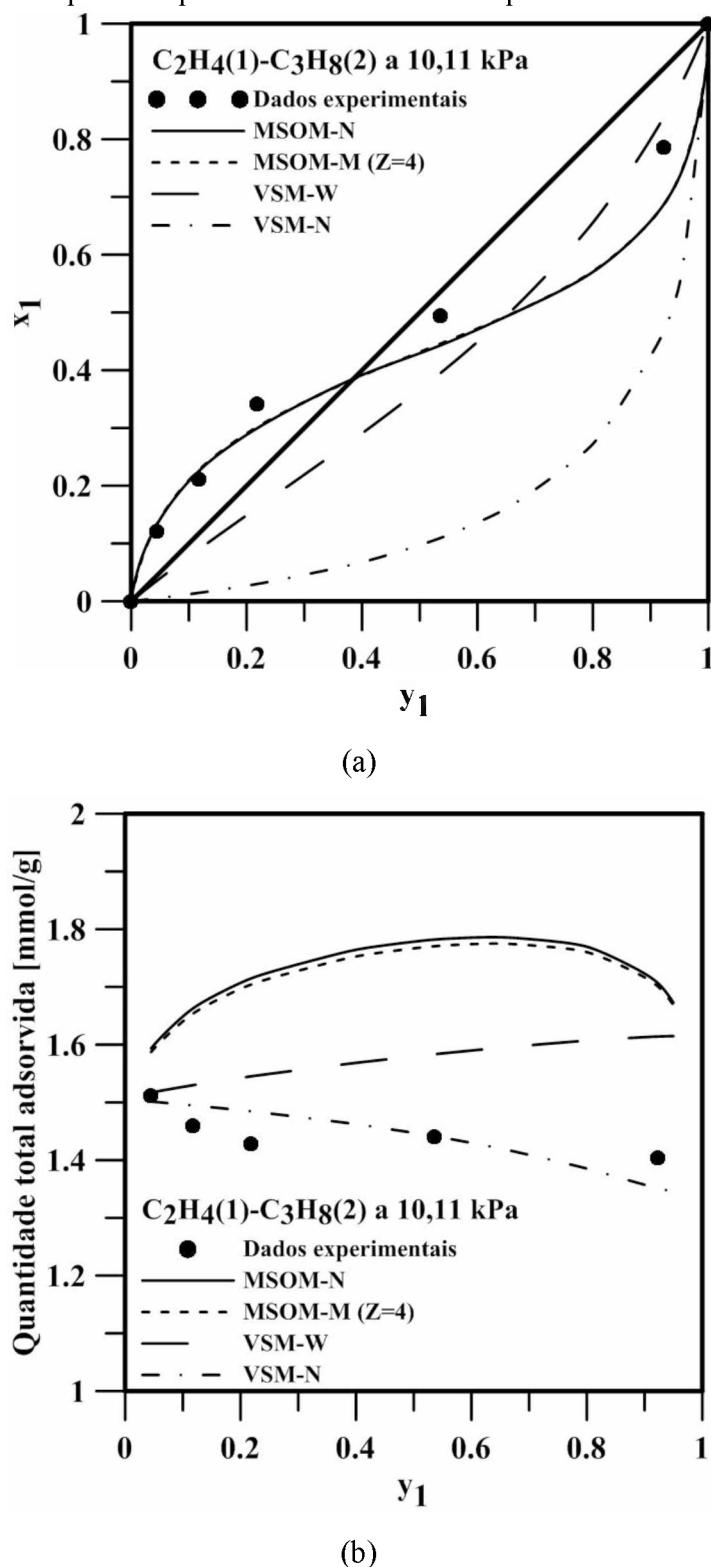


Figura 3.7 Adsorção de C₂H₄-C₃H₈ em ZSM-5 a 293 K (a) Fração molar adsorvida (b) Quantidade total adsorvida. Valores preditos pelos modelos e dados experimentais de Calleja et al. (1998).

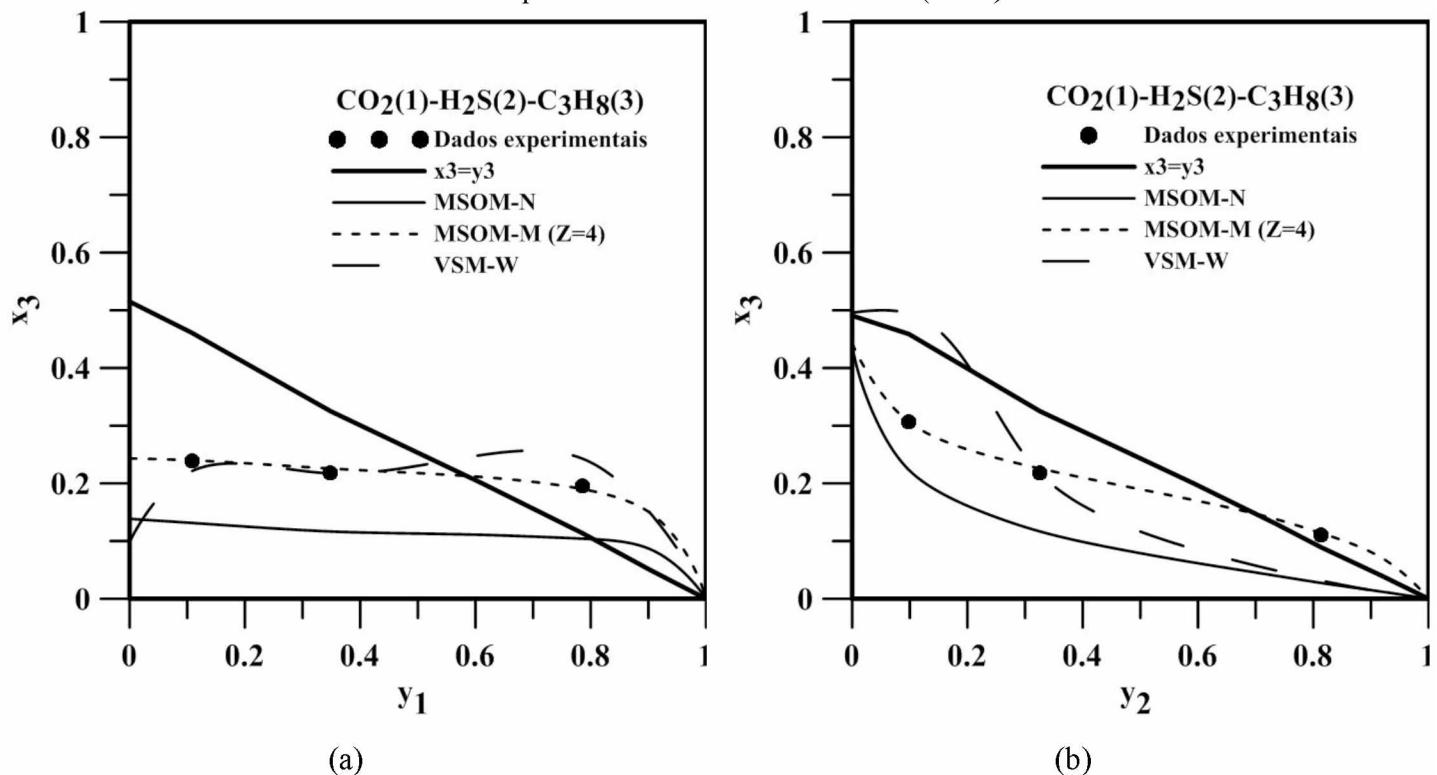


Na Tabela 3.5 nota-se que o VSM-N apresenta o pior desempenho na predição de todos os binários testados. Este tipo de resultado surpreende uma vez que este modelo tem, em geral, os menores desvios na predição da adsorção dos componentes puros devido ao seu alto número de parâmetros (5). Em geral, os modelos tipo MSOM apresentaram os melhores resultados, excluindo as misturas em carvão ativado BPL para os quais o VSM-W apresentou o melhor desempenho. Este fato pode ser explicado pelo fato de que os dados experimentais obtidos por Yu e Neretnieks (1990) foram obtidos a pressões extremamente baixas (10^{-6} atm), onde as variáveis mais importantes são as relativas ao campo de força do sólido. Nos modelos tipo MSOM existe apenas um único parâmetro relacionado a esta variável enquanto o VSM tem pelo menos três: a constante de Henry e os parâmetros de interação entre adsorvato e vazio. Nas baixas pressões, a fração de cobertura é baixa e o número de “vazios” no sólido é alta.

Para todas as 23 misturas binárias testadas, 13 apresentaram comportamento azeotrópico. Os modelos testados MSOM-N, MSOM-M; VSM-W e VSM-N predisseram respectivamente 8, 10, 6 e 3 deles. Dentre todas as misturas ternárias avaliadas, foi selecionado para representação gráfica os sistema composto por CO_2 - H_2S - C_3H_8 em H-mordenita a 303 K e 13,3 kPa. Esta mistura apresentou inversão de seletividade nas curvas de composição. A Figura 3.8 apresenta estes resultados. Pode ser notado nesta Figura que o modelo MSOM-M e o VSM-W predizem a inversão de seletividade apresentada pelo propano. Contudo, o VSM-W predisse a inversão do lado oposto do diagrama, quando a fração molar de H_2S aumenta (Figura 3.8 (b)).

Na Tabela 3.6, na qual os resultados para a correlação das misturas ternárias é apresentada, alguns resultados para o modelo VSM-N estão faltantes. A razão desta falta é pelo motivo de que não foi possível encontrar uma solução numérica para o modelo para estas misturas. Um estudo detalhado da estimativa de parâmetros deste modelo deve ser conduzido uma vez que o alto conjunto de parâmetros possíveis para os componentes puros pode conduzir ou não a resolução do conjunto de equações que representa os sistemas multicomponentes.

Figura 3.8 Fração molar adsorvida de propano como função do aumento da fração molar na fase gasosa de (a) CO_2 ($y_3/y_2=1,0621$) ; (b) H_2S ($y_3/y_1=0,9635$); Em H-mordenita a 303 K e 13,3 kPa.
Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986).



Na Tabela 3.6, pode ser notado que, assim como para os sistemas binários, há um bom desempenho dos modelos tipo MSOM. Para os sistemas binários, foram identificados 6 comportamento tipo azeotrópicos. O modelo MSOM-M, utilizando ambos os número de coordenação ($Z=4$ e $Z=5$), foi capaz de predizer 5 deles. Os modelos MSOM-N e VSM-W predisseram 1 e 4, respectivamente. Entretanto, para entender melhor o peso do número de coordenação sobre a interação adsorvato-adsorvato, dados experimentais a altas pressões e altas frações de cobertura precisam ser avaliados para entender a eficácia do MSOM-M a altas pressões.

Tabela 3.5 Desvios (DMR e MDMR) observados na correlação da adsorção binária.

Mistura (1)-(2)	DMR [%]									
	MSOM-N		MSOM-M (Z=4)		MSOM-M (Z=5)		VSM-W		VSM-N	
	x_I	N_t	x_I	N_t	x_I	N_t	x_I	N_t	x_I	N_t
H-mordenita										
C ₃ H ₈ -CO ₂ (P=41,06 kPa)	17,0	8,0	13,7	9,9	14,7	9,4	27,0	8,7	24,0	9,4
C ₃ H ₈ - H ₂ S (P=8,14 kPa)	38,7	3,9	1,0	15,7	1,1	15,7	48,4	7,6	54,2	7,0
CO ₂ -H ₂ S (P=15,14 kPa)	107,8	20,3	7,4	4,9	9,5	5,3	18,4	2,0	25,6	1,6
MDMR [%]	54,5	10,7	7,4	10,2	8,4	10,1	31,3	6,1	34,6	6,0
Zeólita 13X - T=298K										
i-C ₄ H ₁₀ -C ₂ H ₄ (P=137,80 kPa)	13,1	2,9	13,4	2,9	13,4	3,0	21,6	9,9	67,8	8,4
C ₂ H ₄ -CO ₂ (P=137,80 kPa)	8,1	6,7	7,8	6,4	7,8	6,5	54,3	1,4	24,0	1,6
i-C ₄ H ₁₀ - C ₂ H ₆ (P=137,80 kPa)	33,2	5,4	33,4	5,1	33,3	5,1	17,0	7,3	27,9	4,6
MDMR [%]	18,1	5,0	18,2	4,8	18,2	4,9	30,9	6,2	39,9	4,9
Zeólita 13X T=323K										
i-C ₄ H ₁₀ -C ₂ H ₄ (P=137,80 kPa)	5,1	3,0	4,3	3,0	4,3	3,0	26,8	11,1	85,8	9,7
C ₂ H ₄ -CO ₂ (P=137,80 kPa)	7,8	6,6	7,4	6,3	7,6	6,4	21,1	23,4	7,6	1,3
i-C ₄ H ₁₀ - C ₂ H ₆ (P=137,80 kPa)	32,7	7,3	30,3	6,6	29,7	6,4	12,5	8,0	67,0	2,7
MDMR [%]	15,2	5,7	14,0	5,3	13,9	5,3	20,1	14,2	53,4	4,6
Carvão ativado BPL										
C ₇ H ₁₄ -C ₇ H ₈ (P=1,01 10 ⁻⁴ kPa)	11,6	26,1	10,1	22,3	10,2	24,2	9,5	5,8	49,0	5,4
C ₇ H ₈ -C ₆ H ₁₂ O (P=1,01 10 ⁻⁴ kPa)	13,0	12,5	12,7	12,8	11,6	14,0	13,8	19,5	58,3	13,3
C ₇ H ₁₄ - C ₆ H ₁₂ O (P=1,01 10 ⁻⁴ kPa)	80,4	32,9	58,6	28,5	63,2	29,4	8,5	12,6	424,5	19,0
MDMR [%]	35,0	23,8	27,1	21,2	28,3	22,5	10,6	12,6	177,3	12,6
Zeólita DAY 13 T=318 K										
C ₇ H ₈ - C ₆ H ₁₂ O (P=0,35 kPa)	25,6	9,6	22,3	7,1	22,4	7,2	22,5	11,8	50,4	11,6
C ₇ H ₈ - C ₆ H ₁₂ O (P=1,05 kPa)	20,3	4,2	17,8	2,8	17,9	2,9	20,5	7,8	69,9	4,1
MDMR [%]	22,9	6,9	20,1	5,0	20,1	5,0	21,5	9,8	60,1	7,9
Zeólita DAY 55 T=318 K										
C ₇ H ₈ - C ₆ H ₁₂ O (P=0,35 kPa)	19,0	12,9	17,8	11,8	17,8	11,4	14,6	8,6	20,0	7,3
C ₇ H ₈ - C ₆ H ₁₂ O (P=1,05 kPa)	16,1	6,5	16,2	6,3	16,1	5,8	9,6	1,8	14,0	1,3
MDMR [%]	17,5	9,7	17,0	9,0	16,9	8,6	12,1	5,2	17,0	4,3
Zeólita DAY100 T=318 K										
C ₇ H ₈ - C ₆ H ₁₂ O (P=0,35 kPa)	12,6	8,2	8,4	7,1	8,2	6,3	4,6	4,8	4,3	3,3
C ₇ H ₈ - C ₆ H ₁₂ O (P=1,05 kPa)	8,8	4,2	8,9	2,9	8,7	2,7	3,7	1,3	4,7	1,5
MDMR [%]	10,7	6,2	8,6	5,0	8,4	4,5	4,2	3,1	4,5	2,4
Zeólita ZSM-5 (Si/Al=15)										
CO ₂ - C ₂ H ₄ (P=10,04 kPa)	4,1	7,0	1,5	7,8	1,4	7,8	2,7	13,4	61,7	16,8
CO ₂ - C ₂ H ₄ (P=90,32 kPa)	4,0	2,6	4,6	1,9	4,6	1,9	6,3	1,8	98,6	1,8
CO ₂ - C ₃ H ₈ (P=91,42 kPa)	28,4	13,8	26,8	13,2	27,5	13,4	14,2	2,8	20,6	16,2
C ₂ H ₄ - C ₃ H ₈ (P=10,11 kPa)	10,2	15,1	9,5	14,5	9,6	14,6	39,1	7,2	78,3	2,2
C ₂ H ₄ - C ₃ H ₈ (P=87,54 kPa)	19,0	16,6	17,9	15,4	18,0	15,5	27,9	1,5	79,8	7,4
MDMR [%]	13,1	11,0	12,1	10,6	12,2	10,6	18,0	5,3	67,8	8,9

Tabela 3.6 Desvios (DMR) observados na correlação da adsorção ternária.

Modelo		DMR [%]			
		CO ₂ -H ₂ S-C ₃ H ₈ ^a	C ₇ H ₁₄ -C ₇ H ₈ -C ₆ H ₁₂ O ^b	CO ₂ -C ₂ H ₄ -C ₃ H ₈ ^c	CO ₂ - C ₂ H ₄ -C ₃ H ₈ ^d
MSOM-N	<i>x</i> ₁	99,7	65,6	28,4	16,4
	<i>x</i> ₂	5,3	15,0	17,3	13,9
	<i>x</i> ₃	31,8	17,5	8,5	11,2
	<i>n</i> _t	5,3	26,0	25,7	14,7
MSOM-M (Z=4)	<i>x</i> ₁	8,2	40,3	28,4	15,7
	<i>x</i> ₂	1,9	14,5	16,3	13,2
	<i>x</i> ₃	1,6	15,4	8,1	10,8
	<i>n</i> _t	5,1	22,9	25,0	13,9
MSOM-M (Z=5)	<i>x</i> ₁	8,9	44,9	29,8	16,2
	<i>x</i> ₂	2,2	12,6	16,6	13,4
	<i>x</i> ₃	1,5	15,5	8,1	10,8
	<i>n</i> _t	5,4	24,8	25,2	14,1
VSM-W	<i>x</i> ₁	52,5	42,9	28,8	14,4
	<i>x</i> ₂	9,9	18,2	47,2	42,5
	<i>x</i> ₃	21,6	16,8	9,4	18,0
	<i>n</i> _t	26,3	20,0	11,11	1,9

^aH-mordenita/13,40 kPa; ^bBPL/9,45.10⁻⁶ atm; ^cZSM5/30,35kPa; ^dZSM-5/81,91kPa

3.4. Conclusões

Neste Capítulo foi apresentada uma comparação entre modelos de ocupação de múltiplos sítios (MSOM) e modelos de solução de vazios (VSM). A modelagem que contabiliza o tamanho relativo das moléculas e a interação lateral se mostrou mais efetiva para a representação da inversão de seletividade, o que indica que a diferença de tamanho entre os adsorbatos e a interação lateral sejam os fatores importantes para a descrição do azeotropo de adsorção.

CAPÍTULO 4. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA HETEROGENEIDADE ENERGÉTICA NA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE: PARTE I

4.1. Introdução

Os primeiros modelos referentes à adsorção apresentados na revisão teórica do Capítulo 2 desta tese são baseados em algumas simplificações no equacionamento que tornam a visão geral do processo bastante ideal (RUTHVEN, 1984). No caso da adsorção de misturas de gases multicomponente, o problema é mais exigente do ponto de vista teórico e experimental e, como pontuado no Capítulo 2, é necessário sair da modelagem não estruturada dos átomos para a estruturada a fim de se representar a diferença de tamanho entre as moléculas. Além disso, já é sabido que nenhum sólido, na prática é homogêneo energeticamente. Em termos de modelagem, a formulação *patchwise* tem supremacia sobre os modelos randômicos tendo em vista a simplificação matemática do fenômeno.

De acordo com Sanchez-Varreti *et al.* (2012), existe uma lacuna de modelos que descrevam ao mesmo tempo a adsorção em múltiplos sítios, interações laterais e a topografia do sólido. Pensando nesta afirmação e tendo em mente o fato de que é muito comum a isotermia do tipo I pela classificação de Giles (GILES *et al.*, 1960), que está relacionada com a formação de uma monocamada, o estudo deste Capítulo e do subsequente foi desenvolvido. O objetivo principal dos Capítulos 4 e 5 é avaliar a capacidade do MSOM-M em descrever a adsorção de misturas gasosas em superfície heterogênea. Para isso, os mesmos fazem uso de diferentes estratégias.

No presente Capítulo, o modelo MSOM-M com distribuição semi-gaussiana, conforme metodologia proposta por Romanuelo (1999), é avaliado para representar o ajuste do comportamento de diferentes sistemas disponíveis na literatura. Romanuelo utilizou o formalismo de Nitta *et al.* (1991) o qual adota a distribuição gaussiana assimétrica para estender o MSOM-M para superfícies heterogêneas. Foram estudados 17 sistemas binários adsorvidos em 5 sólidos diferentes, dentre os quais 3 eram zeólitas: 13X, H-mordenita e silicalita. Foi verificado que a função de distribuição de probabilidade pouco afeta a capacidade preditiva do modelo e que, para os carvões ativados, os dados experimentais de misturas foram melhor preditos, possivelmente pela reparametrização do modelo MSOM-M e por estes materiais apresentarem maior distribuição de tamanho de poros. Além disso, o desempenho do modelo foi aprimorado para a predição da

capacidade total adsorvida de misturas em carvões ativados, mas apresentou pouca melhoria na predição de sistemas adsorvidos em zeólitas. Dos sistemas avaliados por Romanuelo (1999), 5 sistemas binários estavam adsorvidos a moderadas pressões (<5 bar). Todos os demais estavam adsorvidos a baixas pressões.

Neste Capítulo, foram selecionados sistemas que apresentam diferença de tamanho e adsorção a altas pressões. Trata-se de uma fonte de não idealidades a transição da cobertura da superfície quando os microporos são preenchidos a altas pressões, ou seja, altas quantidades adsorvidas em adsorventes microporosos com dimensões de poro da mesma ordem de magnitude das moléculas adsorvidas (SIEVERS; MERSMANN, 1993). A escolha dos sistemas a altas pressões também foi baseada no fato de que é esperado que a altas pressões haja um aumento na fração de cobertura comparando-se com dados obtidos a pressões mais baixas. Em valores de pressões mais altas espera-se que os parâmetros relacionados com a formação da monocamada e interação adsorvato-adsorvato sejam melhor estimados.

4.2.Fundamentos teóricos

A quantidade total adsorvida (N_T) de um gás puro a dadas P e T fixas, utilizando-se a hipótese de uma distribuição discreta de energia é:

$$N_T = \sum_{k=1}^m n^k(T, P, \varepsilon^k) h^k \quad (4.1)$$

na qual m é a região do sólido caracterizada por uma certa energia adsorptiva (ε^k); n^k é a quantidade adsorvida no *patch* que tem certa energia ε^k ; h^k é a probabilidade ou a fração do sólido que tem energia ε^k .

Uma maneira prática de avaliar um modelo *patchwise* é utilizando a metodologia e equacionamento proposto por Nitta *et al.* (1991). Neste trabalho, os autores estenderam a equação de uma isoterma baseada na teoria do fluido bidimensional para superfícies heterogêneas utilizando a teoria *patchwise* e a função de distribuição Gaussiana assimétrica. Assim, a isoterma local para os componentes puros pode ser avaliada em todas as regiões do sólido caracterizada por uma energia de adsorção específica em termos de uma energia de referência, a qual provê uma constante de Henry de referência.

Em termos de uma dada energia de referência (ε^0), é possível determinar a relação entre a energia potencial nas diferentes regiões do sólido conforme mostrado por Nitta *et al.* (1991). Estes autores explicitaram a constante de Henry como função da energia do sítio:

$$K = j_s(T)\xi \frac{\Lambda^3}{j_g k_B T} \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

na qual Λ é comprimento de onda de Broglie, j_g é a função de partição interna da fase gasosa, $j_s(T)$ é a função de partição molecular na fase superficial. ξ é parâmetro relacionado com a flexibilidade da molécula

Num estado de referência, tem-se que:

$$K^0 = j_s^0(T)\xi \frac{\Lambda^3}{j_g k_B T} \exp\left(\frac{\varepsilon^0}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

Dividindo K por K^0 :

$$\frac{K}{K^0} = \frac{j_s(T)}{j_s^0(T)} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

Nitta *et al.* (1991) propuseram que:

$$\frac{j_s(T)}{j_s^0(T)} = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon^0}\right)^{-0,5} \quad (4.5)$$

pois de acordo com Hill (1946), a frequência da oscilação vertical é proporcional à raiz quadrada da energia adsorptiva. Logo,

$$K = K^0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon^0}\right)^{-0,5} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

Definindo a variável t que representa a energia adimensionalizada:

$$t = \frac{\frac{\varepsilon}{k} - \frac{\varepsilon^0}{k}}{\sqrt{2}\sigma^*} \quad (4.7)$$

E substituindo-se a Eq. 4.7 na Eq. 4.6, mostra-se que:

$$K^{(k)} = K^0 \left(1 + \frac{\sqrt{2}\sigma^*}{\varepsilon^0/k_B} t^{(k)} \right)^{-1/2} \exp\left(\frac{\sqrt{2}\sigma^*}{T} t^{(k)}\right) \quad (4.8)$$

sendo σ^* o desvio padrão considerando uma distribuição semi-Gaussiana que tem sua função densidade de probabilidade:

$$h(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma^* \sqrt{2\pi}} \exp[-t^2] \quad (4.9)$$

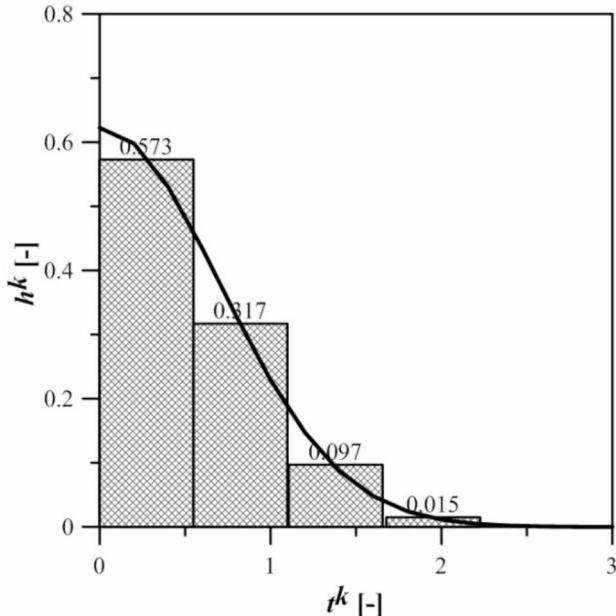
No trabalho de Nitta *et al.* (1991), foram arbitradas 4 regiões de trabalho a partir de procedimentos numéricos apropriados, tendo por base o valor de ε^0 igual à 21 kJ/mol. Os valores são apresentados na Tabela 4.1 em conjunto com os valores de probabilidade (h) de adsorção em cada região. Estes valores foram utilizados por Romanuelo (1999) para adaptação do MSOM-M e esta modelagem será aqui chamada de HMSOM-M. A Figura 4.1 explicita uma representação esquemática destes valores. Nesta Figura, a linha contínua representa a curva da distribuição normal. Com base no exposto, o modelo de Nitta *et al.* (1991) com isoterma local representada pela Eq. 2.30 (modelo do fluido bidimensional) apresenta 5 parâmetros a serem estimados K_0 , ε^0/k , σ^* , M_i e v_{ii}/k ; sendo que o subscrito i indica a espécie química de interesse. O modelo do fluido bidimensional heterogêneo, neste Capítulo vem representado pela sigla HTDFM.

Tabela 4.1 Energia adimensionalizada (t) e probabilidade de adsorção (h) em um *patch* k para o modelo de Nitta *et al.* (1991)

Região	t	h^k
1	0,2735	0,573
2	0,8230	0,317
3	1,3803	0,097
4	1,9518	0,015

Fonte: Nitta *et al.* (1991)

Figura 4.1 Representação esquemática da discretização da função assimétrica de Gauss.
Distribuição original de Nitta et al. (1991).



Fonte: Adaptado de Nitta *et al.* (1991)

4.3. Metodologia

Neste estudo foram avaliados 2 modelos de ocupação de múltiplos sítios os quais consideram o sólido homogêneo (MSOM-N e MSOM-M), dois considerando o sólido heterogêneo (HMSOM-N e HMSOM-M) e próprio modelo de fluido bidimensional aplicado a estrutura heterogênea (HTDFM). Todos os modelos heterogêneos utilizaram a distribuição semi-gaussiana proposta por Nitta *et al.* (1991) para correlacionar as energias nos 4 *patches* considerados.

Os modelos HMSOM-M e HMSOM-N têm 6 parâmetros para serem determinados (M , r , ε^0 , σ^* , u_{ii} e K^0). Utilizando a metodologia do Capítulo 3, em que se arbitra r igual à 1 para a menor molécula foi possível reduzir o número de parâmetros para 5: M , ε^0 , σ^* , u_{ii} e K^0 para menor molécula e r , ε^0 , σ^* , u_{ii} e K^0 para as demais. O modelo HTDFM contém 5 parâmetros ser estimados K_0 , ε^0/k , σ^* , M_i e v_{ii}/k .

Durante o desenvolvimento do trabalho, para regressão dos parâmetros das isotermas dos componentes puros, foi realizado um estudo preliminar para avaliar a influência do número de coordenação sobre o MSOM-M. Este estudo visou suprir a lacuna deixada no Capítulo anterior, uma vez que o mesmo somente avaliou sistemas adsorvidos a baixa pressão. Os valores mais comuns para Z variam de 2 a 8; logo, foram utilizados neste Capítulo os valores de 2, 4, 6 e 8

(GAO; COSTA; BHATIA, 2014; HOLMES; BATCHELOR; KING, 1988; QIU; YU; MI, 2012; WANG, JUAN; XIA; YU, 2015b; ZENG; GREELEY, 2014).

Diferentemente do Capítulo 3, o desvio apresentado nas isotermas dos componentes puros refere-se à pressão e não à quantidade adsorvida uma vez que o modelo heterogêneo não pode ser escrito de forma explícita para esta segunda variável. Os parâmetros dos modelos foram ajustados em rotina elaborada em Fortran (*software* Fortran PowerStation 4.0) a qual faz uso do Método da Máxima Verossimilhança (MYUNG, 2003).

De posse dos parâmetros que predisseram as isotermas dos componentes puros, a correção de misturas de deu de forma preditiva, sem o ajuste dos dados experimentais relativos à adsorção das mesmas. O cálculo das isotermas das misturas foi efetuado por rotinas elaboradas do *software* Maple 17. A regra de mistura representada pela Eq. 3.2 foi utilizada para os modelos de ocupação de múltiplos sítios, conforme metodologia apresentada no Capítulo 3. Quanto ao HTDFM, a regra de mistura utilizada é a mesma sugerida no artigo original, a qual representa a média aritmética:

$$\nu_{ij}/k = \frac{\nu_{ii}/k + \nu_{jj}/k}{2} \quad (4.10)$$

Os sistemas estudados são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3, sendo que na primeira são apresentados os componentes puros e na segunda as misturas. Na primeira das Tabelas N# indica o número do componente a ser indicado na legenda dos resultados e *Np* o número de pontos experimentais de cada isoterma. N## indica o número da mistura na Tabela 4.3, o qual foi empregue na seção de resultados para identificação das mesmas.

Para seleção dos sistemas, optou-se por incluir todos os sistemas encontrados na revisão de literatura os quais foram adsorvidos a altas pressões. Contudo, deve-se ter cautela ao se analisar os resultados referentes aos sistemas de Ritter e Yang (1987), Chen e Ritter (1990) e DeGance (1992) uma vez que algumas das isotermas dos componentes puros apresentam poucos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros dos modelos.

Os desvios da idealidade da fase gasosa, neste Capítulo e sempre que necessário nesta tese, foram calculados utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) e as coordenadas do ponto crítico e fator acêntrico necessários para o uso da equação de estado foram consultados em Poling, Prausnitz e O'Connell (2001). No caso de misturas, fez-se uso das regras de mistura clássicas de van der Waals.

Tabela 4.2 Referência bibliográfica e característica das isotermas monocomponentes avaliadas

Referência	Pressão (P) Máxima [bar]	Componente (N#) [Np]	T [K]
Reich, Ziegler e Rogers (1980)	35,00	Carvão ativado	CH ₄ (1) [23]
			CH ₄ (2) [25]
			C ₂ H ₆ (3) [18]
			C ₂ H ₆ (4) [16]
			C ₂ H ₄ (5) [16]
			C ₂ H ₄ (6) [16]
Ritter e Yang (1987)	27,58	Carvão ativado	CH ₄ (7) [7], CO (8) [5],
			CO ₂ (9) [4], H ₂ (10) [7]
Chen e Ritter (1990)	55,16	5A - zeólita	H ₂ (11) [9], CH ₄ (12) [8],
			CO ₂ (13) [8], CO (14) [5]
			H ₂ (15) [4], CH ₄ (16) [8],
Wu <i>et al.</i> (2005)	10,00	Carvão ativado	CO ₂ (17) [7], CO (18) [6]
			H ₂ (19) [15], N ₂ (20) [17],
			CH ₄ (21) [17]
			H ₂ (22) [13], N ₂ (23) [17],
Talu <i>et al.</i> (1996)	18,00	5A – zeólita	CH ₄ (24) [15]
			N ₂ (25) [10], O ₂ (26) [10]
DeGance (1992)	136,00	Carvão ativado	N ₂ (27) [6], CO ₂ (28) [5],
Sudibandriyo <i>et al.</i> (2003)	10,00		CH ₄ (29) [7]
		Carvão ativado	N ₂ (30) [19], CH ₄ (31) [12],
			CO ₂ (32) [17]

Tabela 4.3 Referência bibliográfica e característica das isotermas monocomponentes avaliadas

Referência	Mistura	Número da Mistura (N##)
Reich, Ziegler e Rogers (1980)	C ₂ H ₆ (1)-CH ₄ (2) 212,7 K	1
	C ₂ H ₆ (1)-CH ₄ (2) 301,4 K	2
	C ₂ H ₄ (1)- CH ₄ (2) 212,7 K	3
	C ₂ H ₄ (1)- CH ₄ (2) 301,4 K	4
	C ₂ H ₆ (1)-C ₂ H ₄ (2) 212,7 K	5
	C ₂ H ₆ (1)-C ₂ H ₄ (2) 301,4 K	6
	C ₂ H ₄ (1)-CH ₄ (2)-C ₂ H ₆ (3) 212,7 K	7
	C ₂ H ₄ (1)-CH ₄ (2)-C ₂ H ₆ (3) 301,4 K	8
Ritter e Yang (1987)	CO ₂ (1)-CO(2)	9
	CH ₄ (1)-CO(2)	10
	CO ₂ (1)-CH ₄ (2)	11
	CO(1)-H ₂ (2)	12
	CO ₂ (1)-CH ₄ (2)- H ₂ (3)	13
	CH ₄ (1)-H ₂ (2)-CO(3)	14
Chen e Ritter (1990)	CO(1)-H ₂ (2) 298 K	15
	CO(1)-H ₂ (2) 373 K	16
	CH ₄ (1)-CO(2) 298 K	17
	CH ₄ (1)-CO(2) 373 K	18
	CO ₂ (1)-CO(2) 298 K	19
DeGance (1992)	CH ₄ (1)-N ₂ (2)	20
	CH ₄ (1)-N ₂ (2)-CO ₂ (3)	21
Talu <i>et al.</i> (1996)	N ₂ (1)-O ₂ (2)	22
Sudibandriyo <i>et al.</i> (2003)	CH ₄ (1)-N ₂ (2)	23
	CO ₂ (1)-CH ₄ (2)	24
	N ₂ (1)-CO ₂ (2)	25
Wu <i>et al.</i> (2005)	CH ₄ (1)-N ₂ (2)-H ₂ (3) 298 K	26
	CH ₄ (1)-N ₂ (2)-H ₂ (3) 313 K	27

4.4. Resultados e discussão

4.4.1. Regressão dos parâmetros a partir das isotermas dos componentes puros

O parâmetro M , calculado a partir da isotermia da menor molécula de cada sistema, independentemente do valor de Z são os mesmos tanto para o MSOM-M quanto para o MSOM-N, uma vez que para r igual à 1, os modelos são iguais. Os valores estimados são apresentados na Tabela 4.4 para a modelagem homogênea e heterogênea.

Tabela 4.4 Valores de capacidade de adsorção do sólido para os modelos MSOM-M, MSOM-N, HMSOM-M e HMSOM-N

Referência	Menor Molécula	T [K]	M [mmol/g] (para homogêneos)	M [mmol/g] (para heterogêneos)
Reich, Ziegler e Rogers (1980)	CH_4	212,7	291,240	25,331
		301,4	41,537	21,563
Ritter e Yang (1987)	CH_4	296,0	14,411	10,996
Chen e Ritter (1990)	H_2	298,0	5,628	5,924
		373,0	3,212	4,053
Wu <i>et al.</i> (2003)	H_2	298,0	12,093	10,645
		313,0	8,047	5,246
Talu <i>et al.</i> (1996)	N_2	296,1	13,911	36,237
DeGance (1992)	N_2	319,3	2,2028	3,145
Sudibandryo <i>et al.</i> (2003)	N_2	318,2	9,435	29,397

Os dados de capacidade de adsorção do sólido obedecem fisicamente ao esperado nos casos em que há isotermas em temperaturas diferentes para um mesmo sólido. Nestes sistemas, se a temperatura aumenta, a capacidade adsorptiva diminui o que condiz com o caráter exotérmico do fenômeno da adsorção. Para ilustrar este fato, cita-se o sistema de Wu *et al.* (2003), para adsorção de H_2 em carvão ativado; quando a temperatura passa de 298 para 313 K. Para esta mudança, o sólido, segundo o modelo homogêneo, tem sua capacidade máxima de adsorção reduzida de 12,1 para 8,0 mmol/g.

Ainda sobre a Tabela 4.4, comparando-se modelos homogêneos e heterogêneos, nota-se que o parâmetro de formação da monocamada apresenta flutuações de uma modelagem para a outra. Atenção especial se dá para a adsorção de metano a 212,7 K, com dados experimentais de Reich,

Ziegler e Rogers (1980). A modelagem homogênea estimou uma capacidade de saturação do sólido de 291,24 mmol/g, o que provavelmente configura-se como uma falta de ajuste do modelo homogêneo, uma vez que valores desta magnitude não são encontrados em isotermas experimentais que atingiram a saturação em carvão ativado. A modelagem heterogênea apresenta valores mais condizentes com a realidade física, indicando que a inclusão de parâmetros auxilia na correta adequação dos parâmetros do modelo.

Os demais parâmetros para o MSOM-M, relativos aos componentes puros, são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3. Estes resultados estão em função do número identificador do componente ($N^{\#}$) informado na Tabela 4.4. Quanto à Figura 4.2 são apresentados os parâmetros r_i obtidos, parâmetros que representam o número de segmentos relativos da molécula. Exceto para os componentes de $N^{\#}$ igual 2 e 5, foi mantido em patamar menor do que 10. Estes resultados estão na mesma ordem de grandeza dos obtidos no Capítulo 3. Quanto aos valores obtidos de r_i que indicam alta dissimilaridade de tamanho, pressupõe-se que estes resultados devem ser analisados com cautela, pois, provavelmente, advêm da imprecisão dos dados experimentais tendo em vista que não estão sendo avaliadas moléculas de cadeia longa. Um exemplo: a molécula de $N^{\#}$ igual a 3 (C_2H_6 adsorvido em carvão ativado a 212,7 K), apresenta valores elevados para o parâmetro r_i (aproximadamente 27 para $Z=2$, 19 para $Z=4,6$ e 8). Dessa forma, o C_2H_6 ocuparia 27 ou 19 vezes mais sítios que a molécula de CH_4 que é neste caso o componente com $r_i=1$, algo que é pouco provável tendo em mente a pequena diferença de tamanho da cadeia carbônica das moléculas adsorvidas.

Para a Figura 4.3 (a), o valor de $u_{ii}/(RT)$ para o componente de $N^{\#}$ igual 1 foi omitido, devido ao valor estar fora da escala. O respectivo valor do parâmetro é de 141,1 que é igual para todos os valores de Z , em virtude de se tratar da menor molécula do sistema. Ainda sobre a Figura 4.3 (b), identifica-se que o parâmetro $u_{ii}/(RT)$ pode apresentar valores bem diversos, tanto em magnitude quanto em relação à previsão de atração ou repulsão. Uma molécula pode ter um comportamento atrativo em um sólido e repulsivo em outro: por exemplo, a molécula de metano ($N^{\#}$ igual 21 tem caráter atrativo e $N^{\#}$ igual 29 tem caráter repulsivo).

É importante salientar que este trabalho, traz uma limitação para a avaliação paramétrica do modelo MSOM-M que está relacionada à qualidade dos dados experimentais. Apesar da alta pressão, a totalidade dos dados analisados apresenta certa lacuna de dados na região de saturação. Além disso, na região de alta pressão, há uma grande incerteza na medida. Estes fatos trazem para as soluções obtidas certas flutuações que devem ser analisadas com precaução, pois dificultam a

inferência sobre as possíveis causas das variações dos parâmetros. Por exemplo, para o sistema N# igual a 1 e igual a 2 (CH_4 adsorvido em carvão ativado a 212,7 e 301,4 K), em relação ao parâmetro $u_{ii}/(RT)$ do sistema, na primeira temperatura o valor de 141,1 foi encontrado para todos os valores de Z e para a segunda temperatura o valor obtido foi de aproximadamente -15, ou seja, uma grande mudança em termos de magnitude e do tipo de interação (de repulsiva passou para atrativa). Caso não houvesse grande incerteza na medida e os dados na região de saturação estivessem completos, seria possível inferir que esta variação de parâmetros se daria pelo fato de que na maior temperatura a interação sólido-adsorvente é menor o que pode possibilitar uma maior atração entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Na menor temperatura, como há uma maior interação entre o adsorvente e o adsorvato a molécula adsorvida pode estar "menos móvel para ser atraída por outra molécula adsorvida em algum dos sítios vizinhos". Mas sem ter dados experimentais na região de saturação e difícil discutir o que é incerteza da estimativa dos parâmetros e o que é ocasionado pelo próprio fenômeno físico.

Figura 4.2 Parâmetros em função do número de identificação do componente $N^{\#}$ e do número relativo de segmentos (r_i)

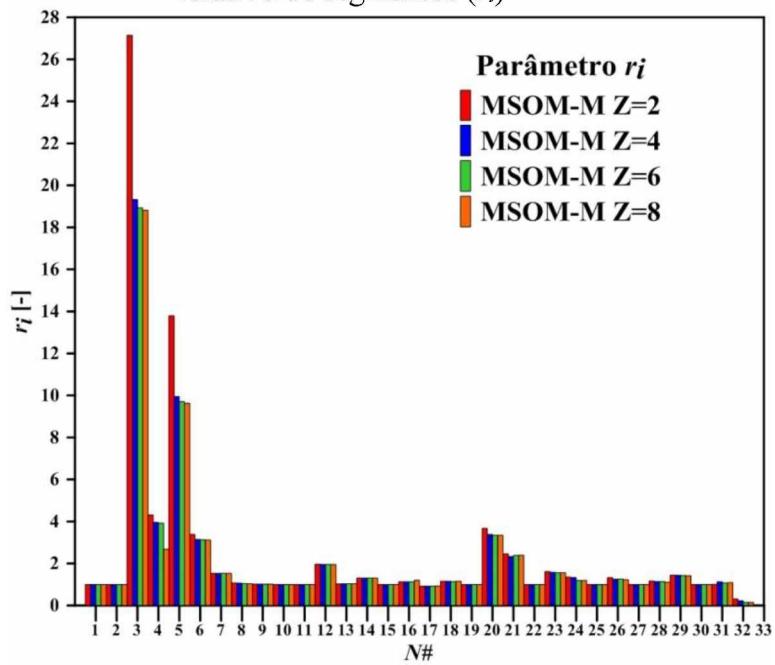
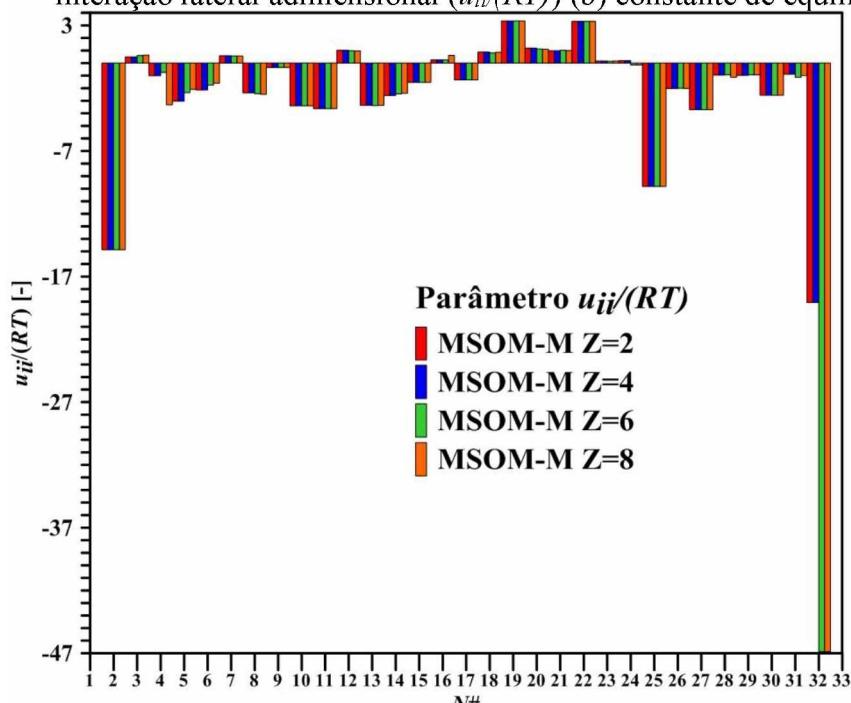
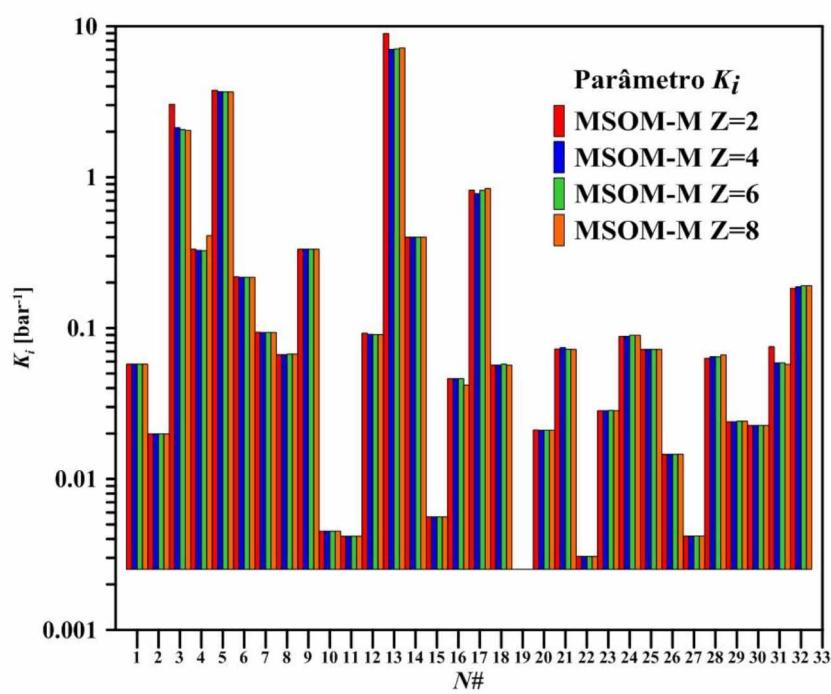


Figura 4.3 Parâmetros em função do número de identificação do componente $N\#$ e (a) parâmetro de interação lateral adimensional ($u_{ii}/(RT)$) (b) constante de equilíbrio (K_i)



(a)



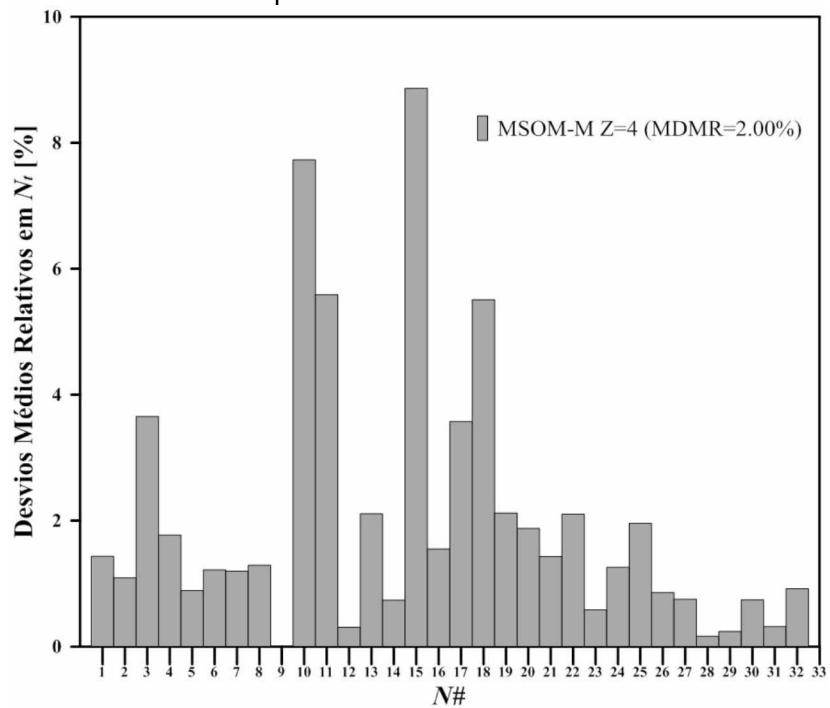
(b)

As constantes de equilíbrio, representadas na Figura 4.3 (b), como já era esperado, variam de valores tendendo a 0 a “infinito” uma vez que este parâmetro refere-se ao grau de inclinação da

reta (P versus quantidade adsorvida) formada pela isotermia no limite de pressão tendendo a zero (regime de Henry). Pela Figura 4.3 (b) também é possível notar que estão sendo modelados resultados com diferentes características físicas, apresentando alta atração sólido-gás (K_i alto) e baixa atração sólido gás (K_i baixo).

Avaliando-se todos os sistemas, a média dos desvios médios relativos em relação às quantidades adsorvidas das 32 isotermas preditas foi de 1,90, 2,00, 2,59 e 2,61% para Z igual a 2, 4, 6 e 8, respectivamente. Os desvios obtidos para os sistemas avaliado com $Z=4$ são apresentados na Figura 4.4. Os desvios na quantidade adsorvida foram praticamente iguais, independente do valor de Z . Considerando uma incerteza na quantidade adsorvida experimental dos gases puros de 6% (SUDIBANDRIYO *et al.*, 2003) não há diferença significativa entre a capacidade preditiva do modelo MSOM-M frente aos valores de Z variando de 2 a 8 para os adsorbatos puros. Então, o valor de $Z=4$ foi arbitrariamente utilizado para a correlação de misturas e HMSOM-M.

Figura 4.4 Desvios médios relativos e média dos desvios (MDRM) em relação à quantidade adsorvida para MSOM-M com $Z=4$



As Tabelas 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam os parâmetros obtidos para o MSOM-N, HMSOM-M, MSOM-N e HTDFM, respectivamente.

Tabela 4.5 Parâmetros estimados para o MSOM-N pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros

Adsorvato ($N\#$)	K_i [bar $^{-1}$]	r_i [-]	u_{ii}/R [-]	DMR [%]
Reich <i>et al.</i> (1980)				
CH ₄ (1)	0,058	1,000	-30014,450	0,936
CH ₄ (2)	0,020	1,000	-11979,587	0,620
C ₂ H ₆ (3)	4,487	14,467	13,057	4,289
C ₂ H ₆ (4)	0,742	7,342	-102,632	1,550
C ₂ H ₄ (5)	0,034	7,714	-391,937	0,710
C ₂ H ₄ (6)	0,403	7,136	-75,035	0,261
Ritter e Yang (1987)				
CH ₄ (7)	0,060	2,015	237,950	1,265
CO (8)	0,048	1,244	-694,533	1,289
CO ₂ (9)	0,258	1,301	-73,932	0,797
H ₂ (10)	0,003	1,000	-1529,388	13,720
Chen e Ritter (1990)				
H ₂ (11)	0,004	1,000	-1077,353	5,496
CH ₄ (12)	0,129	1,829	89,335	1,778
CO ₂ (13)	124,277	1,000	-2439,115	2,731
CO (14)	0,411	1,246	-797,886	0,570
H ₂ (15)	0,006	1,000	-572,904	9,984
CH ₄ (16)	0,041	1,197	232,617	1,676
CO ₂ (17)	47,221	1,000	-2572,260	6,188
CO (18)	0,051	1,238	424,944	5,914
Wu <i>et al.</i> (2003)				
H ₂ (19)	0,003	1,000	1003,001	2,134
N ₂ (20)	0,023	1,780	58,963	2,930
CH ₄ (21)	0,074	2,354	264,735	2,831
H ₂ (22)	0,003	1,000	1040,602	3,156
N ₂ (23)	0,028	1,662	106,247	1,520
CH ₄ (24)	0,091	1,106	-132,598	1,185
Talu <i>et al.</i> (1996)				
N ₂ (25)	0,072	1,000	-2910,469	1,954
O ₂ (26)	0,015	1,164	-690,352	0,736
DeGance (1993)				
N ₂ (27)	0,004	1,000	-1182,219	0,572
CO ₂ (28)	0,065	1,135	-291,355	0,065
CH ₄ (29)	0,024	1,436	-251,548	0,188
Sudibandryo <i>et al.</i> (2003)				
N ₂ (30)	0,023	1,000	-813,049	0,475
CH ₄ (31)	0,072	1,000	-692,594	2,447
CO ₂ (32)	0,799	1,000	-1033,386	11,887
MDMR(%)= 2,87				

Avaliando-se os parâmetros disponíveis na Tabela 4.5, inferências semelhantes às obtidas para o MSOM-M podem ser realizada para os parâmetros r_i , u_{ii}/R e K_i .

Tabela 4.6 Parâmetros estimados para o HMSOM-N pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros

Adsorvato (<i>N</i> #)	<i>K</i> ₀ [bar ⁻¹]	ε^0/k [K]	σ^* [K]	<i>r</i> _{<i>i</i>} [-]	<i>u</i> _{<i>ii</i>} /R [-]	DMR [%]
Reich <i>et al.</i> (1980)						
CH ₄ (1)	0,103	1.358,872	466,848	1,000	-2264,404	1,434
CH ₄ (2)	0,008	796,105	515,528	1,000	-1509,938	1,093
C ₂ H ₆ (3)	2,020	225,127	783,673	2,788	-62,614	3,915
C ₂ H ₆ (4)	0,157	1.076,857	583,953	1,632	-1174,898	2,000
C ₂ H ₄ (5)	0,085	1.096,481	397,454	1,365	-1416,017	1,257
C ₂ H ₄ (6)	0,090	225,931	744,609	1,418	-1430,491	1,393
Ritter e Yang (1987)						
CH ₄ (7)	0,084	114,618	10,301	1,621	201,417	1,064
CO (8)	0,005	61,241	853,848	1,873	564,494	1,649
CO ₂ (9)	0,121	19,153	758,355	1,091	279,590	0,001
H ₂ (10)	0,004	31,597	234,662	1,000	-502,553	7,729
Chen e Ritter (1990)						
H ₂ (11)	0,004	109,691	10,496	1,000	-789,536	5,588
CH ₄ (12)	0,029	29,206	744,255	1,943	520,826	0,268
CO ₂ (13)	33,977	351,175	884,727	1,000	-2345,040	2,089
CO (14)	0,122	28,277	902,642	1,027	-1.033,369	1,070
H ₂ (15)	0,005	1.972,890	21,559	1,000	-848,033	8,864
CH ₄ (16)	0,013	155,361	616,591	1,452	412,841	1,334
CO ₂ (17)	9,849	3.000,000	229,637	1,053	-2393,757	4,284
CO (18)	0,044	56,808	52,087	1,478	461,054	5,402
Wu <i>et al.</i> (2003)						
H ₂ (19)	0,004	43,813	119,168	1,000	686,720	2,120
N ₂ (20)	0,016	178,754	321,339	2,632	341,239	3,085
CH ₄ (21)	0,071	203,033	217,895	1,852	268,372	2,760
H ₂ (22)	0,001	64,632	619,807	1,000	652,871	2,103
N ₂ (23)	0,023	294,491	309,485	1,270	151,635	1,529
CH ₄ (24)	0,027	1.551,769	461,160	1,132	455,658	1,387
Talu <i>et al.</i> (1996)						
N ₂ (25)	0,030	59,755	169,623	1,000	-8067,370	1,959
O ₂ (26)	0,012	10,448	204,334	1,570	-1179,119	1,327
DeGance (1993)						
N ₂ (27)	0,003	40,661	417,605	1,000	-1668,895	0,754
CO ₂ (28)	0,013	343,704	527,641	1,577	8,625	0,043
CH ₄ (29)	0,039	10,000	179,273	1,860	-169,653	0,247
Sudibandryo <i>et al.</i> (2003)						
N ₂ (30)	0,007	211,578	81,735	1,000	-3597,806	0,744
CH ₄ (31)	0,008	53,153	762,123	1,024	-2487,714	0,309
CO ₂ (32)	0,008	1.351,399	739,709	1,026	-1682,534	0,841
MDMR(%)= 2,18						

Tabela 4.7 Parâmetros estimados para o HMSOM-M pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros

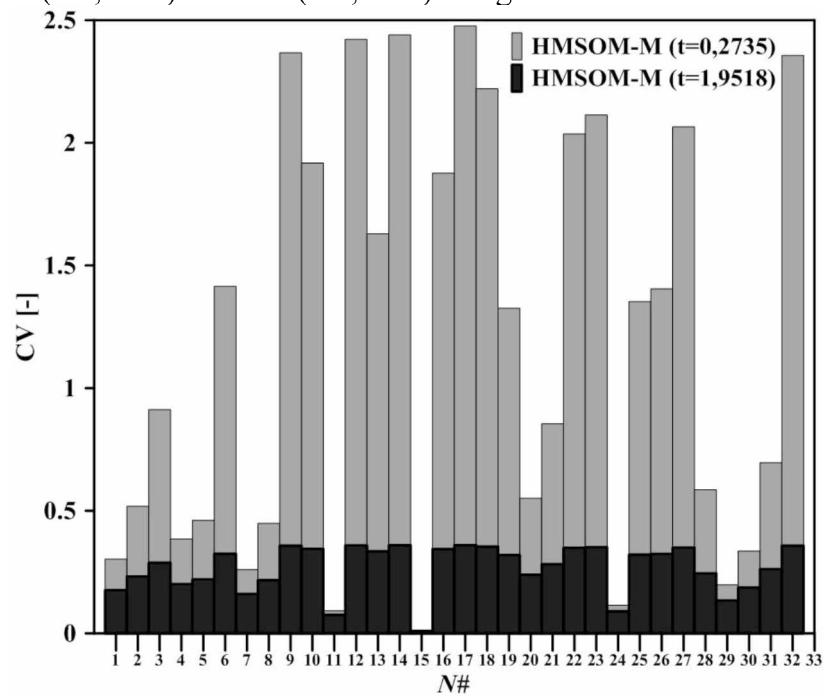
Adsorvato (<i>N</i> #)	K_0 [bar $^{-1}$]	ε^0/k [K]	σ^* [K]	r_i [-]	u_{ii}/R [-]	DMR [%]
Reich <i>et al.</i> (1980)						
CH ₄ (1)	0,103	1358,872	466,848	1,000	-2264,404	1,434
CH ₄ (2)	0,008	796,105	515,528	1,000	-1509,938	1,093
C ₂ H ₆ (3)	2,285	485,020	683,185	2,818	-148,038	3,653
C ₂ H ₆ (4)	0,155	1247,647	563,729	1,842	-1083,806	1,772
C ₂ H ₄ (5)	0,072	758,697	425,778	2,060	-607,980	0,891
C ₂ H ₄ (6)	0,100	223,045	696,837	1,526	-1444,487	1,220
Ritter e Yang (1987)						
CH ₄ (7)	0,084	34,757	10,049	1,626	253,678	1,198
CO (8)	0,011	1066,651	578,712	1,209	-292,385	1,293
CO ₂ (9)	0,103	26,996	755,715	1,091	290,804	0,001
H ₂ (10)	0,004	31,597	234,662	1,000	-502,553	7,729
Chen e Ritter (1990)						
H ₂ (11)	0,004	109,691	10,496	1,000	-789,536	5,588
CH ₄ (12)	0,033	19,678	752,463	1,952	648,446	0,309
CO ₂ (13)	142,059	133,948	589,606	1,000	-2532,899	2,109
CO (14)	0,067	25,322	1097,066	1,228	-465,835	0,738
H ₂ (15)	0,005	1972,890	21,559	1,000	-848,033	8,864
CH ₄ (16)	0,010	108,745	743,556	1,533	652,740	1,552
CO ₂ (17)	1,709	20,674	1218,301	1,000	-1852,608	3,575
CO (18)	0,080	14,758	231,899	1,444	484,156	5,508
Wu <i>et al.</i> (2003)						
H ₂ (19)	0,004	43,813	119,168	1,000	686,720	2,120
N ₂ (20)	0,004	747,185	523,412	2,312	650,699	1,877
CH ₄ (21)	0,015	413,695	528,475	2,244	744,149	1,432
H ₂ (22)	0,001	64,632	619,807	1,000	652,871	2,103
N ₂ (23)	0,012	55,112	638,030	1,288	587,809	0,584
CH ₄ (24)	0,022	4000,000	482,507	1,078	498,450	1,261
Talu <i>et al.</i> (1996)						
N ₂ (25)	0,030	59,755	169,623	1,000	-8067,370	1,959
O ₂ (26)	0,005	74,440	228,865	2,291	-551,506	0,859
DeGance (1993)						
N ₂ (27)	0,003	40,661	417,605	1,000	-1668,895	0,754
CO ₂ (28)	0,053	31,752	24,059	1,502	-218,132	0,166
CH ₄ (29)	0,017	106,100	22,688	1,916	-209,597	0,243
Sudibandryo <i>et al.</i> (2003)						
N ₂ (30)	0,007	211,578	81,735	1,000	-3597,806	0,744
CH ₄ (31)	0,003	787,507	750,023	1,604	-873,088	0,320
CO ₂ (32)	0,023	31,042	825,054	1,264	-1065,826	0,920
MDMR(%)= 1,9996						

Tabela 4.8 Parâmetros estimados para o HTDFM pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros

Adsorvato (<i>N</i> #)	<i>K</i> ₀ [bar]	ε^0/k [K]	σ^* [K]	<i>M</i> _{<i>i</i>} [mmol/g]	v_{ii}/k [-]	DMR [%]
Reich <i>et al.</i> (1980)						
CH ₄ (1)	0,032	1335,214	584,252	15,416	676,722	3,253
CH ₄ (2)	0,015	1292,012	338,934	13,127	717,674	2,526
C ₂ H ₆ (3)	2,222	489,880	636,591	10,747	1048,870	3,992
C ₂ H ₆ (4)	0,183	250,550	615,920	10,203	833,549	2,595
C ₂ H ₄ (5)	0,017	940,022	692,901	11,688	890,375	1,682
C ₂ H ₄ (6)	0,071	253,928	731,502	10,805	1032,708	2,139
Ritter e Yang (1987)						
CH ₄ (7)	0,048	649,458	153,700	11,821	1089,008	0,898
CO (8)	0,007	259,310	679,464	12,041	1032,681	1,931
CO ₂ (9)	0,018	180,141	767,810	16,374	2000,000	0,146
H ₂ (10)	0,001	259,012	583,466	14,352	355,598	12,228
Chen e Ritter (1990)						
H ₂ (11)	0,001	167,160	671,842	7,097	370,312	6,466
CH ₄ (12)	0,009	313,187	697,795	4,047	2662,981	0,480
CO ₂ (13)	0,897	515,072	473,669	8,149	9,810	3,634
CO (14)	0,029	100,941	965,490	6,355	479,611	0,586
H ₂ (15)	0,005	180,076	243,548	3,000	594,595	8,484
CH ₄ (16)	0,025	108,930	100,000	5,814	826,477	1,570
CO ₂ (17)	0,394	954,941	718,694	5,195	2,580	4,583
CO (18)	0,021	2994,022	99,510	6,682	923,637	6,614
Wu <i>et al.</i> (2003)						
H ₂ (19)	0,003	10,006	11,093	12,800	1000,000	3,261
N ₂ (20)	0,009	664,732	176,721	17,609	8,523	3,029
CH ₄ (21)	0,027	296,168	482,299	6,957	2000,000	2,015
H ₂ (22)	0,003	1612,331	10,000	7,952	873,427	5,904
N ₂ (23)	0,004	127,658	659,832	10,154	1802,073	0,587
CH ₄ (24)	0,030	343,980	138,092	17,283	7,178	1,166
Talu <i>et al.</i> (1996)						
N ₂ (25)	0,041	18,648	750,166	5,805	1472,639	0,793
O ₂ (26)	0,009	218,699	329,076	10,237	581,849	0,640
DeGance (1993)						
N ₂ (27)	0,002	150,782	386,937	2,119	246,453	0,573
CO ₂ (28)	0,006	2120,801	598,995	3,160	1117,974	0,147
CH ₄ (29)	0,003	1021,660	630,846	2,318	953,319	0,139
Sudibandryo <i>et al.</i> (2003)						
N ₂ (30)	0,005	104,976	536,874	14,785	11,806	0,385
CH ₄ (31)	0,002	644,675	841,691	21,837	2,762	0,346
CO ₂ (32)	0,010	17,616	1050,164	31,377	2,364	0,922
MDMR(%)=						2,62

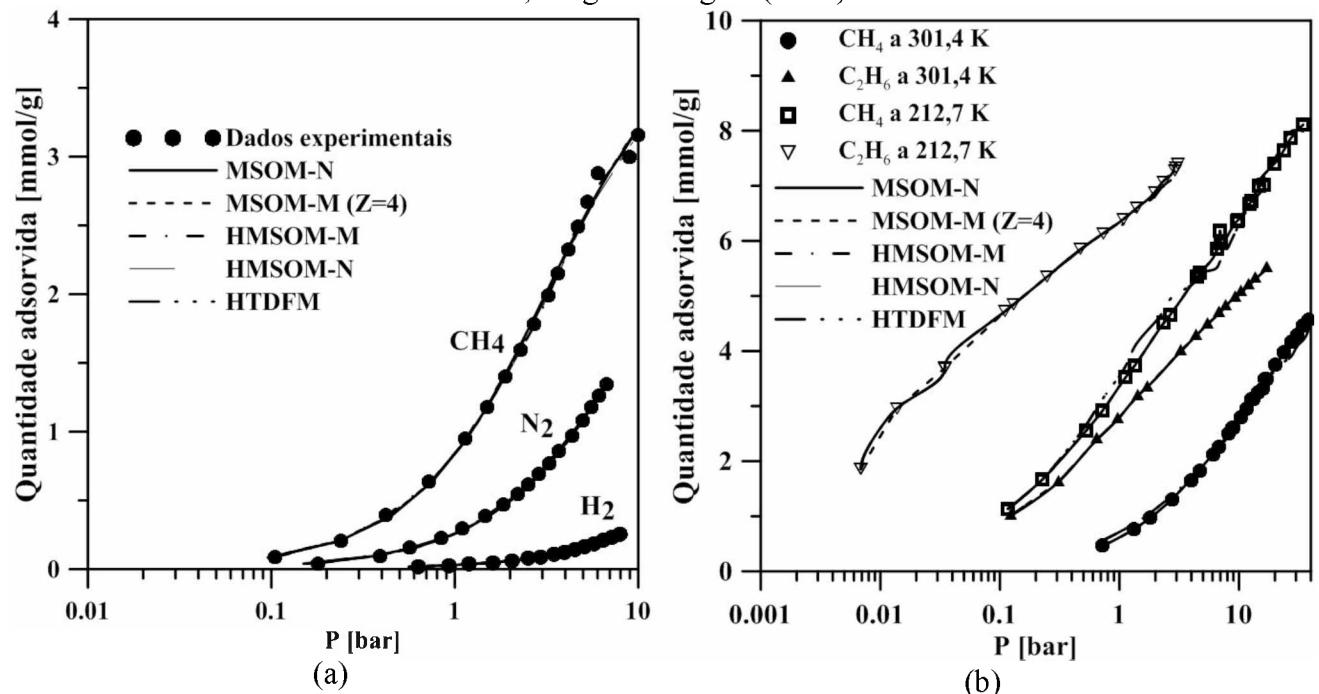
Nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8, nota-se que o desvio padrão (σ^*) da distribuição, em muitos casos foi superior ao valor da energia de referência. A fim de se avaliar a distribuição estatística, a energia de adsorção dos *patch* (ε/k) de menor ($t=0,2735$) e maior energia ($t=1,9518$) adimensionalizadas foram calculadas para os modelos heterogêneos. No caso do HMSOM-M, a média das energias calculadas para as 32 isotermas foi de 1,29 kcal/mol para o *patch* de menor energia e de 3,51 kcal/mol para o *patch* de maior energia. Estes valores estão de acordo com a faixa experimental comumente verificada (TORRE; BOTTANI, 1996; TORRE *et al.*, 2004). De posse das energias por *patch*, o coeficiente de variação foi calculado (CV), o qual é definido como a razão do desvio padrão pela média da distribuição (ε/k). Os valores de CV calculados para o HMSOM-M são apresentados na Figura 4.5. Os resultados para os demais modelos foram omitidos, mas estão na mesma ordem de grandeza. Pela Figura 4.5, nota-se que a dispersão é menor para a maior energia. Não foi possível encontrar na literatura uma referência que informasse os valores adequados de CV para a distribuição de energia dos poros.

Figura 4.5 Coeficientes de variação (CV) calculados para o modelo HMSOM-M para os *patches* de maior ($t=1,9518$) e menor ($t=0,2735$) energia adimensionalizada



Comparando os modelos MSOM-N, MSOM-M ($Z=4$), HMSOM-M ($Z=4$), HMSOM-N e HTDFM, os desvios globais obtidos na quantidade adsorvida são de 2,87; 2,00; 1,9; 2,19 e 2,62, respectivamente. Considerando a incerteza na medida, os modelos se mostraram equivalentes. A Figura 4.6 apresenta uma ilustração dos resultados obtidos para a adsorção de H_2 , N_2 e CH_4 em carvão ativado 298 K, com dados experimentais de Sudibandriyo *et al.* (2003) e para para CH_4 e C_2H_6 em carvão ativado, dados de Reich, Ziegler e Rogers (1980). Nota-se que mesmo em escala logarítmica, a diferença entre a predição dos modelos é indistinguível.

Figura 4.6 Isotermas de adsorção (a) para CH_4 , N_2 e H_2 puros em carvão ativado a 298K, dados experimentais de Sudibandriyo *et al.* (2003); (b) para CH_4 e C_2H_6 em carvão ativado, dados de Reich, Ziegler e Rogers (1980).



4.4.2. Correlação de misturas

Quanto à correlação das misturas, neste Capítulo, optou-se por uma apresentação condensada na forma gráfica devido ao grande número de sistemas estudados. A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos referentes à correlação de misturas utilizando os modelos homogêneos (MSOM-M e MSOM-N). Enquanto o *DMR* representa o desvio médio relativo para uma dada isoterma, a *MDMR* (média dos desvios médios relativos) refere-se a todos os sistemas com o mesmo Z . É interessante notar que, apesar das flutuações nos parâmetros obtidos para as

isotermas dos componentes puros, não houve diferença nos resultados das misturas. Para realização desta afirmação, considera-se que a incerteza média na medida para as quantidades adsorvidas é de 4% (SUDIBANDRIYO *et al.*, 2003). O modelo MSOM-N apresentou uma MDMR geral maior para os sistemas em questão devido a falta de ajuste evidente para as misturas 3, 5 e 7. Mas em geral, os modelos foram bastante próximos.

A Figura 4.8 apresenta os desvios para as misturas e faz uma comparação entre os modelos heterogêneos estudados. Para as misturas com $N_{\#}$ igual 9-14, 16 e 18, os desvios não são apresentados uma vez não foi possível encontrar uma solução numérica para o conjunto de equações não lineares que representam o sistema. Todas estas misturas pertencem às referências bibliográficas que apresentaram poucos dados experimentais (Ritter e Yang (1987) e Chen e Ritter (1990)) para a regressão dos parâmetros referentes aos componentes puros. Logo, os motivos para a falta de ajuste, provavelmente se devem a não representação do sistema pelos parâmetros obtidos para representar os componentes puros. Contudo, apesar do sistema de DeGance (1993) apresentar poucos dados para a regressão dos parâmetros, as misturas referentes a esta referência bibliográfica ($N_{\#}$ 20-21) foram correlacionadas pelos modelos heterogêneos.

Este fato traz a tona uma grande desvantagem dos modelos heterogêneos: o elevado número de parâmetros determinados a partir das isotermas dos adsorbatos puros, eleva o número de possíveis regiões de mínimos locais. Assim, pode-se obter um conjunto de parâmetros que correlaciona muito bem os dados de isotermas dos componentes puros, porém quando estes parâmetros são usados para a predição das misturas, os mesmos não são capazes de predizer o comportamento em questão. O grande número de parâmetros (a exemplo do modelo VSM-N do Capítulo 3) deve ser evitado quando os mesmos não se fazem necessários. Sugere-se, para estudos futuros, por exemplo, que para moléculas com tamanhos próximos adote-se $r=1$ para todas as moléculas. Para moléculas apolares, a princípio, uma simplificação do fenômeno seria avaliar a formulação com u_{ii}/R nulo.

Figura 4.7 Efeito do número de coordenação sobre a predição de misturas através de modelos homogêneos (a) efeito sobre a fração molar adsorvida; (b) efeito sobre a quantidade total adsorvida

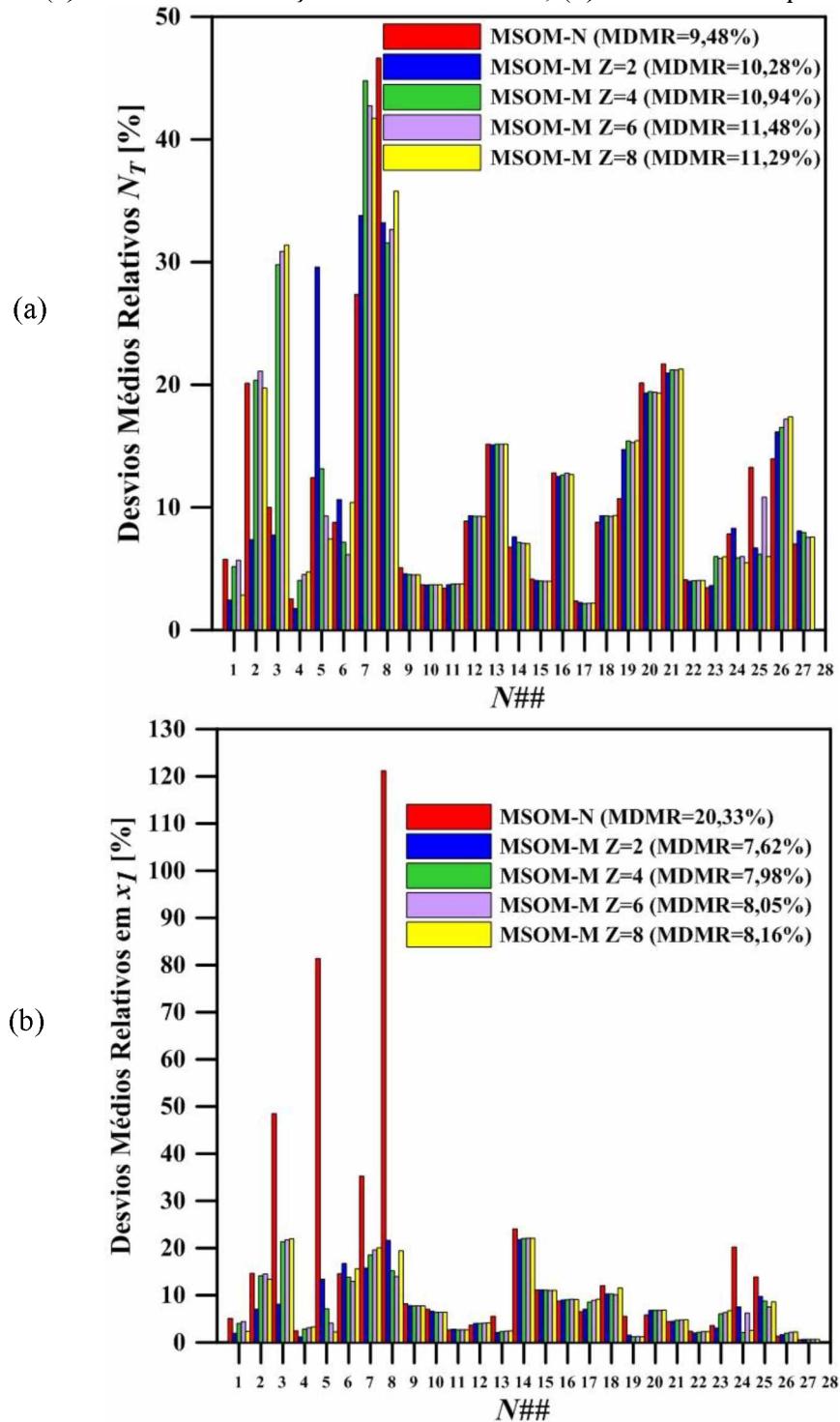
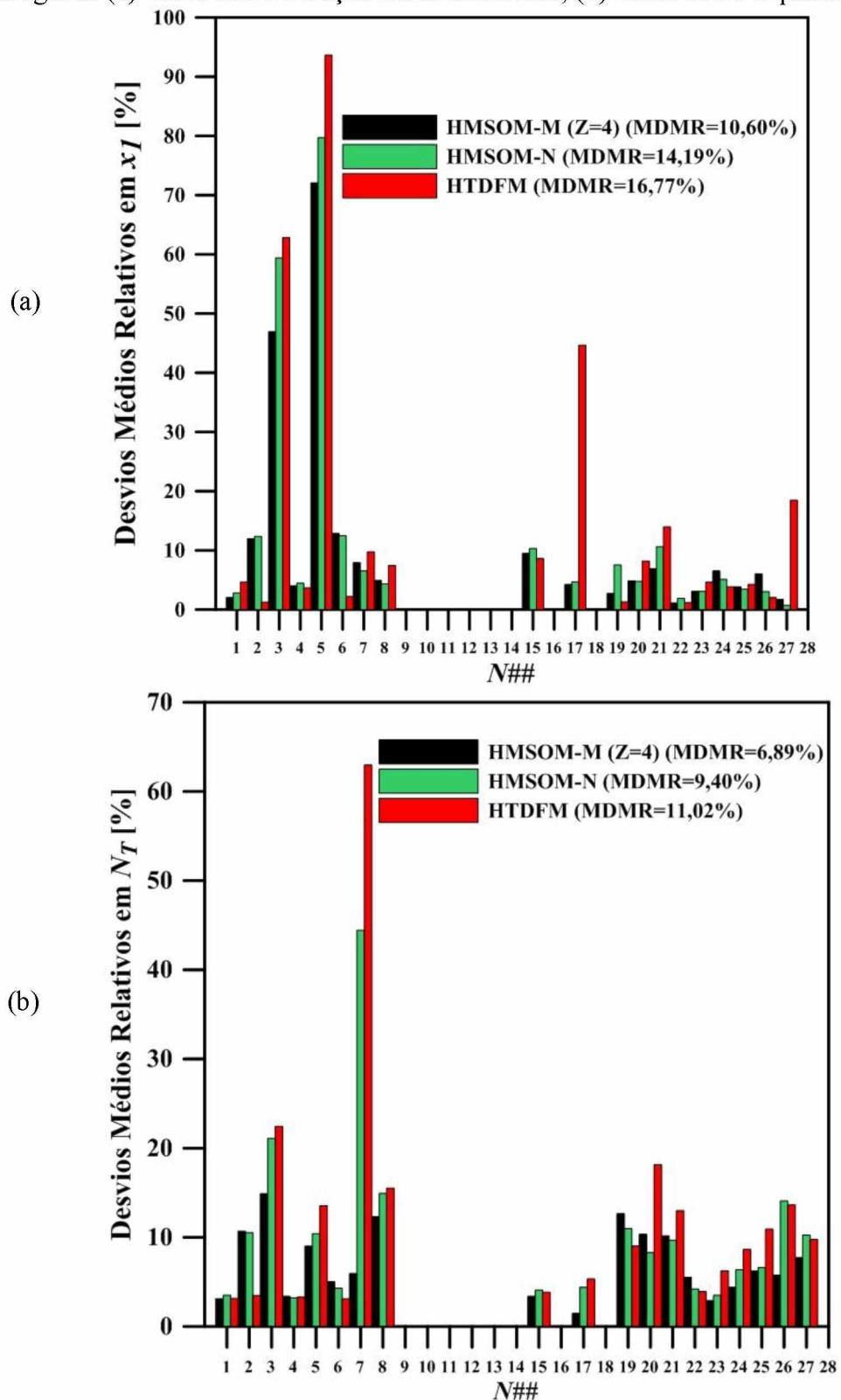


Figura 4.8 Correlação de misturas via modelagem homogênea (MSOM-M) e modelagem heterogênea (a) efeito sobre a fração molar adsorvida; (b) efeito sobre a quantidade total adsorvida



Ainda sobre a correlação de misturas, a modelagem heterogênea promove uma melhor correlação da quantidade total adsorvida, sendo que o HMSOM-M alcançou, avaliando a média de

todos os desvios, um valor de MDMR igual a 6,89%. A melhoria na predição desta variável, provavelmente deve ao fato de que a capacidade de saturação do sólido foi melhor estimada para a menor molécula, devido ao maior número de parâmetros. Todavia, houve uma diminuição da predição da fração molar adsorvida. Uma possível explicação se deve ao aumento de mínimos locais, gerando uma maior incerteza nos parâmetros, em especial, na região da constante de Henry.

Baseado nos desvios e na comparação de dados experimentais e preditos verificou-se que a modelagem com o modelo MSOM-M foi capaz de representar o comportamento qualitativo de todos os sistemas. Em alguns casos, a modelagem heterogênea aprimorou o resultado, mas em casos pontuais. As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 ilustram o desempenho típico dos modelos. Em cada Figura, o número identificador das misturas (N##) foi sinalizado.

Na Figura 4.9(a), verifica-se similaridade entre as modelagens. Uma vez que as previsões estão próximas a $\pm 4\%$ dos dados experimentais. Por exemplo, na pressão de 20 bar, a quantidade total adsorvida é de 5,81 mmol/g e o intervalo de 5,58-6,08 mmol/g são considerados dentro da incerteza da medida. Os modelos MSOM-M, MSOM-N, HMSOM-N, HMSOM-M e HTDFM predizem quantidades totais adsorvidas de 6,54; 5,12; 4,99; 5,14 e 5,64 mmol/g. Apesar da previsão certeira do HTDFM, seu desempenho não se mantém para o sistema ternário apresentado na Figura 4.9(b). Nas Figuras 4.10 e 4.11, nota-se grande similaridade entre os modelos.

Malek e Farooq (1996) afirmam em seu trabalho que uma das principais fontes de não-idealidade de uma isoterma de gases advém da heterogeneidade da superfície e que esta heterogeneidade depende do tamanho relativo dos adsorbatos e da natureza dos sítios de adsorção. As observações de Malek e Farooq concordam com as hipóteses adotadas em outras referências (JARONIEC; MADEY; LU, 1988; JARONIEC; PIOTROWSKA, 1980; NITTA *et al.*, 1991; NITTA; KURO-OKA; KATAYAMA, 1984). Contudo, pelos resultados obtidos neste trabalho, em termos gerais, é possível conseguir uma representação satisfatória dos sistemas apenas com os modelos homogêneos. Com base na formulação apresentada, pode-se dizer que para sistemas adsorvidos a altas pressões, os parâmetros mais relevantes para a descrição do sistema são as interações adsorvente/adsorvato, as interações laterais e o tamanho relativo das moléculas. A heterogeneidade do sólido, pelos resultados apresentados, se apresentou como uma variável de menor importância.

Figura 4.9 Isotermas de adsorção (a) $\text{C}_2\text{H}_4(1)\text{-CH}_4(2)$; (b) $\text{C}_2\text{H}_4(1)\text{-CH}_4(2)\text{-C}_2\text{H}_6(3)$ em carvão ativado a 301,4 K; dados experimentais de Reich, Ziegler e Rogers (1980).

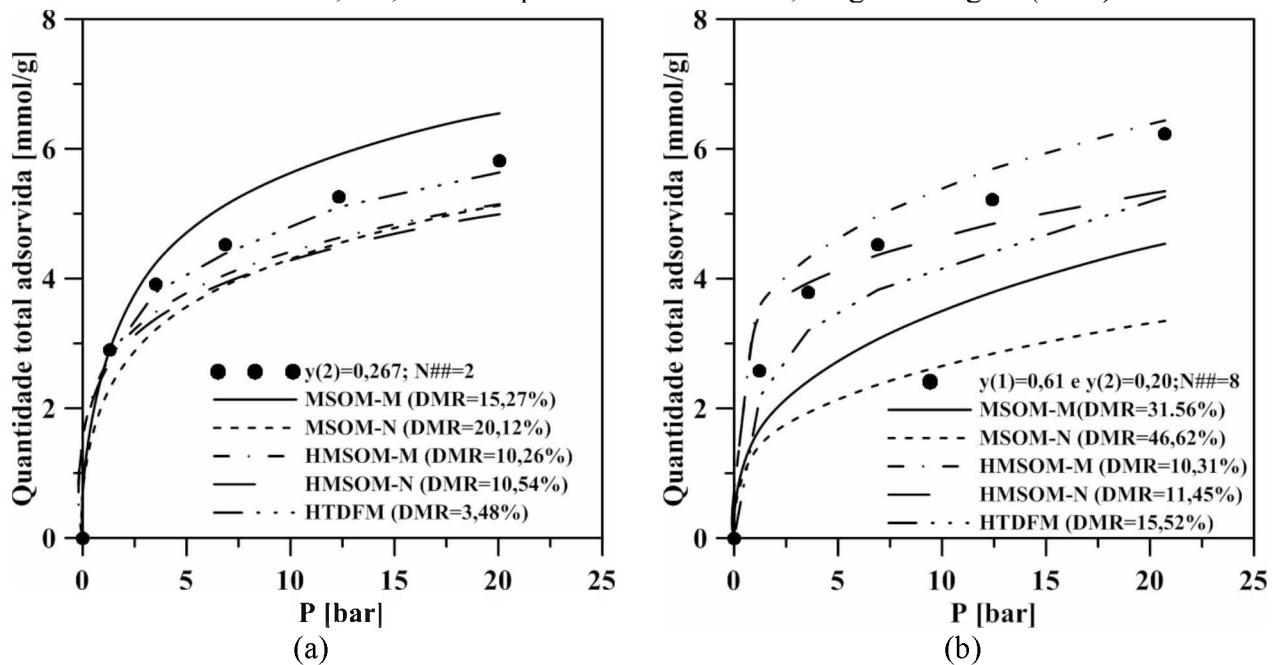


Figura 4.10 Isotermas de adsorção o sistema ternário $\text{CH}_4(1)\text{-N}_2(2)\text{-H}_2(3)$ em carvão ativado a 298 K em função da pressão de equilíbrio: (a) Quantidade total adsorvida (b) fração molar adsorvida; dados experimentais de Wu *et al.* (2003).

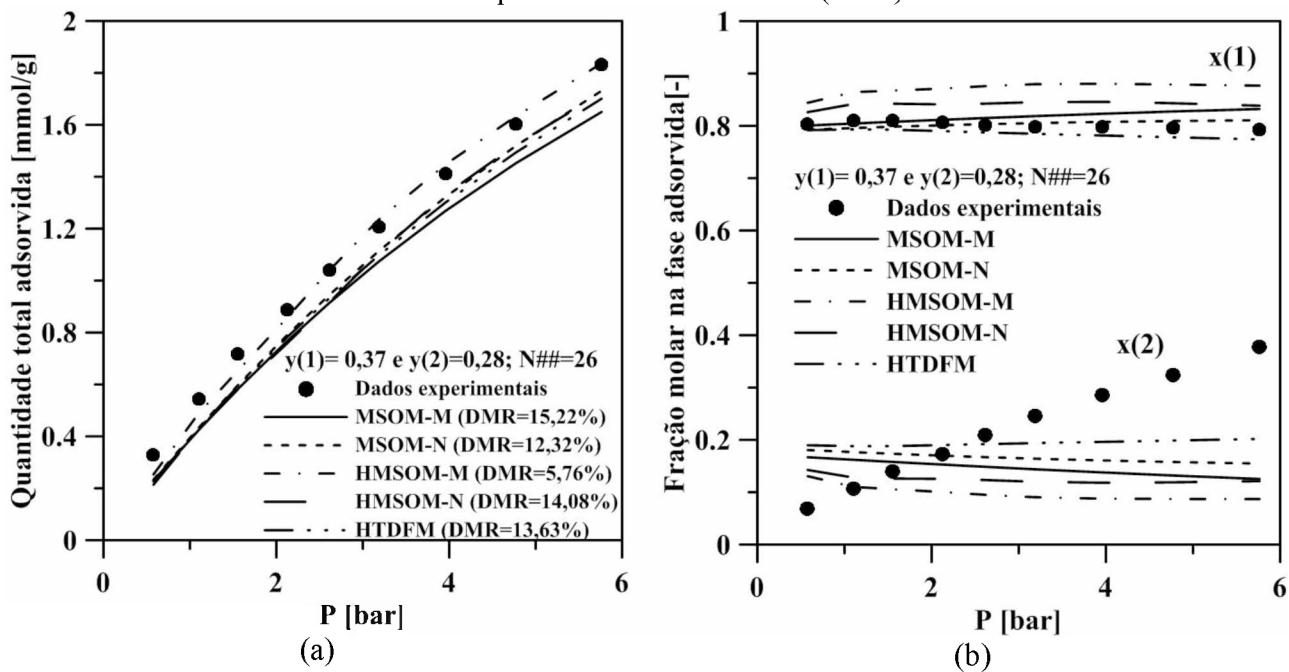
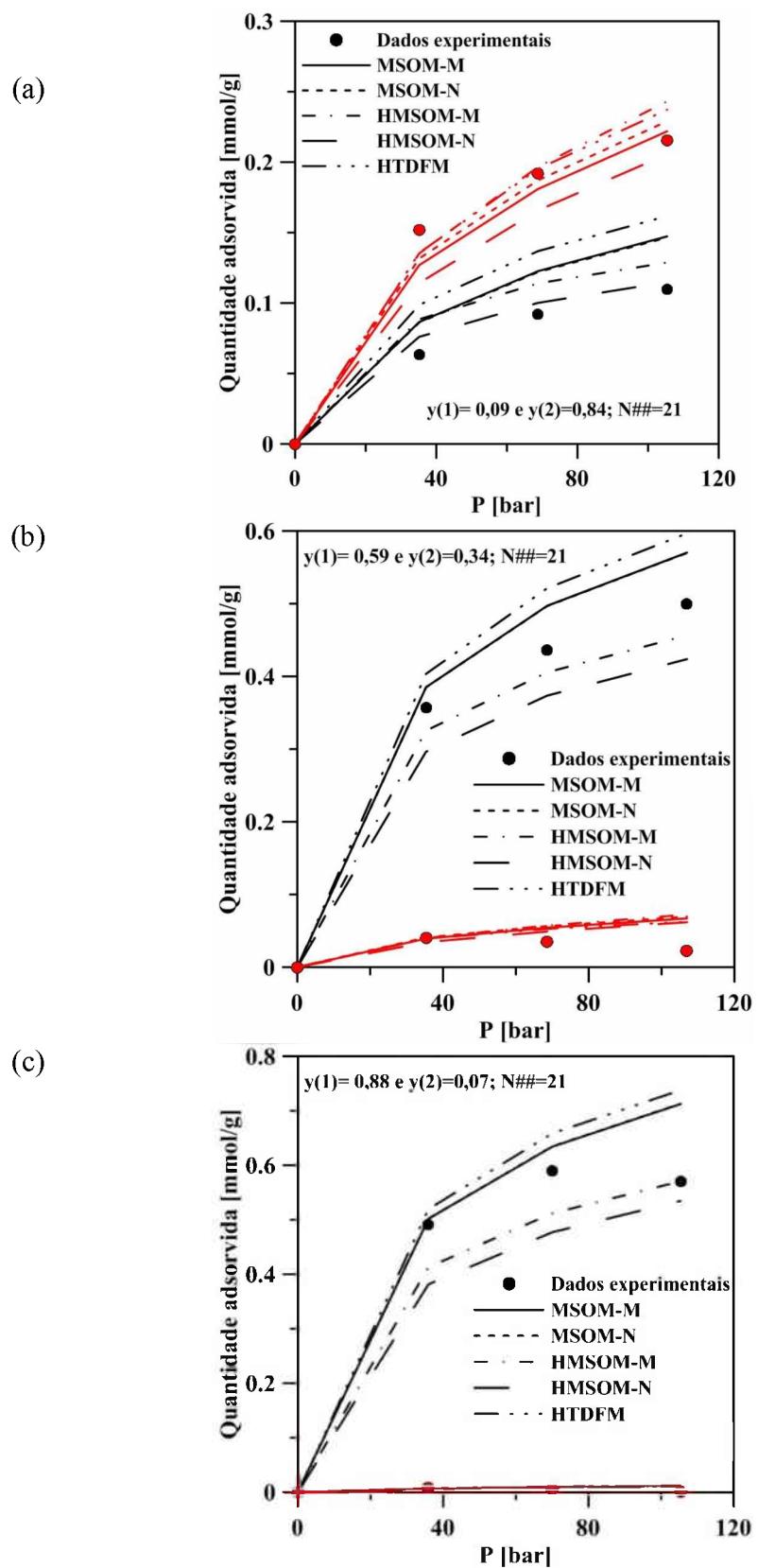


Figura 4.11 Isotermas de adsorção no sistema $\text{CH}_4(1)\text{-N}_2(2)\text{-CO}_2(3)$ a 319,20 K em função da pressão de equilíbrio: quantidade adsorvida para diferentes frações molares da fase gasosa em (a), (b) e (c); dados experimentais de DeGance (1992). Vermelho para o componente 1 e preto para o 2.



4.5. Conclusão

Em virtude do que foi exposto é possível concluir que o número de coordenação do *lattice* atribuído pela aproximação de Guggenheim ao modelo MSOM-M não influí significativamente na capacidade preditiva do modelo para os sistemas avaliados.

A contabilização da heterogeneidade pela distribuição semi-Gaussiana proposta por Nitta *et al.*, 1991) reparametriza o MSOM-M e pode auxiliar na melhor correlação de misturas no que tange à predição das quantidades totais adsorvida. O modelo HMSOM-M apresenta desempenho similar ao HTDFM.

CAPÍTULO 5. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA HETEROGENEIDADE ENERGÉTICA NA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE: PARTE II

5.1. Introdução

Foi verificado que a inclusão da heterogeneidade do sólido para o modelo MSOM-M é capaz de melhorar a capacidade preditiva da modelagem da adsorção de alguns sistemas não-ideais adsorvidos a alta pressão envolvendo adsorção em carvão ativado. No trabalho de Romanielo *et al.* (1999) conclusão similar foi obtida para adsorção em baixas e moderadas pressões.

Ainda nesta referência citada, para as três zeólicas que foram avaliadas, a inclusão da heterogeneidade energética do sólido não melhorou a capacidade preditiva do modelo de múltiplos Sítios (MSOM-M). No Capítulo anterior, os sistemas referentes à adsorção de Chen e Ritter (1990) foram fracamente correlacionados. Para sistema de Talu *et al.* (1996) não foi verificado proeminente aumento na capacidade preditiva da adsorção e não está claro se o pouco efeito da reparametrização do MSOM-M ocorreu devido a pressão diminuir a influência da heterogeneidade sobre a adsorção ou não.

Logo, no presente Capítulo, propõe-se uma nova forma de avaliação da energia adimensional de adsorção para zeólicas, baseando-se a parametrização na distribuição semi-Gaussiana na distribuição de volume de poros. A associação da geometria dos poros como geradora de heterogeneidade energética é razoável, a exemplo dos modelos de Dubinin-Radushkevich e Dubinin-Astakhov apresentados na revisão de literatura. É importante salientar que neste tipo de abordagem, o sítio de adsorção não refere-se a um tipo de átomo da estrutura (por exemplo, o oxigênio ou os cátions), mas sim aos canais e às cavidades.

5.2. Desenvolvimento de uma modificação do MSOM-M para zeólicas

Para a construção do estudo de caso, três premissas são importantes de serem enfatizadas:

- As regiões de trabalho idealizadas por Nitta *et al.* (1991) foram testadas no artigo original para um carvão ativado e não trazem consigo informações intrínsecas do material. Ou seja,

independente do sólido a ser estudado, as probabilidades de adsorção para cada *patch* são fixas como na Tabela 4.1, apresentada no Capítulo anterior.

- Romanielo (1999) e o Capítulo anterior mostraram que a inclusão da contabilização dos efeitos da heterogeneidade ao MSOM-M (HMSOM-M) via distribuição Gaussiana assimétrica de Nitta *et al.* (1991) apresenta pouco efeito para zeólitas.

A análise destas premissas permite ao leitor conjecturar que possa a distribuição de Nitta *et al.* (1991) não estar adequadamente parametrizada para zeólitas. Em virtude disso, o presente Capítulo visa avaliar uma alternativa de se relacionar a energia adimensionalizada de adsorção pelo modelo MSOM-M para materiais zeolíticos.

Do banco de dados ZEOMICS, a distribuição de volume poros das zeólitas tipo FAU, LTA, MFI e MOR é representada na Tabela 5.1 em função do diâmetro de poros. A fração de volume de cada tipo de poros será utilizada como a probabilidade de adsorção no referido *patch* (poro).

Tabela 5.1 Distribuição de volume de poros de zeólitas tipo FAU, LTA, MFI e MOR
Porcentagem de volume de poros (%)

Sólido	Diâmetro dos canais (Å)		Diâmetro das cavidades (Å)			Volume total de poros (cm ³ /g)	
	<4	4-6	>6	<6	6-8		
FAU	4	-	2	4	13	77	0,506
LTA	6	3	-	5	17	70	0,508
MFI	11	53	-	10	26	-	0,242
MOR	16	-	48	36	-	-	0,293

Fonte: First *et al.* (2011)

Fixadas as probabilidades (*h*) com base na Tabela 5.1, foi elaborada uma rotina em Maple para busca da solução (*t*) utilizando a Eq. 4.9 iterativamente, tendo em vista os intervalos da função semi-gaussiana. Para o estudo deste Capítulo, foram selecionados os seguintes sistemas:

- Adsorção de CO₂-H₂S-Propano à 303 K e pressões menores que 0,5 bar em zeólita H-mordenita. Dados obtidos por Talu e Zwiebel (1986);
- Adsorção de tolueno-propanol à 318 K e pressões 3,5*10⁻³ e 0,01 bar em zeólita DAY100. Dados obtidos por Sakuth, Meyer e Gmehling (1998);
- Adsorção de sistemas binários envolvendo H₂-CH₄-CO₂-CO em zeólita 5A à 298,15 K e pressões de 14,78 e 21 bar. Dados obtidos por Chen e Ritter (1990);

- Adsorção de sistema binário envolvendo CH₄-CO₂ em zeólita 5A 303 K e 4 bar. Dados obtidos por Mofarahi e Gholipour (2014);
- Adsorção de sistemas binários e ternário envolvendo metano-etano-propano-butano à 300 K e pressões de 3,45 e 6,55 bar em MFI (Si/Al=∞). Dados obtidos por Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990);
- Adsorção de sistemas binário envolvendo CH₄ e tetrafluorometano em MFI (Si/Al=∞) à 10 e 17 bar na temperatura de 298,15 K. Dados de Buss e Heuchel (1997);
- Adsorção de sistema binário CH₄ e CO₂ em 13X à 303 K e nas pressões de 4 e 6 bar. Dados experimentais de Gholipour e Mofarahi (2016);
- Adsorção de sistema binário CO₂ e N₂ em 13X à 298 K e nas pressões de 1,20; 3.00 e 10.00 bar em zeólita 13X. Dados experimentais de Hefti *et al.* (2015).

É importante apontar que algumas das zeólitas no estudo apresentam cátions na estrutura e a presença de cátions altera o volume de poros disponível da zeólita em relação aos valores padrão consultados para as estruturas puramente silícicas do banco de dados ZEOMICS. Contudo, espera-se com o modelo, avaliar se os mesmos são razoáveis para diferentes estruturas com a mesma rede cristalográfica base.

Os modelos avaliados no estudo deste Capítulo são: MSOM-M (modelo modificado apresentado no Capítulo 3), HMSOM-M (modelo MSOM-M como isoterma local com distribuição de energias semi-gaussiana conforme proposto por Nitta *et al.* 1991), HMSOM-Z (modelo MSOM-M com distribuição semi-gaussiana reparametrizada) e HTDFM (modelo do fluido bidimensional com distribuição de Nitta *et al.* 1991). Demais detalhes da metodologia, seguem como no Capítulo 4. Para a análise dos resultados deste Capítulo, adotou-se 5% de incerteza na medida da quantidade adsorvida dos gases puros e 4 % nas misturas (SUDIBANDRIYO *et al.*, 2003).

5.3. Resultados e discussão

Os valores de t propostos para cada tipo de estrutura, bem como também a probabilidade de adsorção h para cada *patch* (k) tendo por base a distribuição gaussiana assimétrica são apresentados na Tabela 5.2. Por exemplo, a zeólita FAU apresenta 4% da sua distribuição de volume de poros referente aos canais de diâmetro menor que 4 Å, 2% referentes aos canais de diâmetro maior que 6. Além disso, 4% do volume refere-se à cavidade com diâmetro menor que 4,

13% entre 6 e 8 e 77% maior que 8 Å. O que confere ao sólido, de acordo com a modelagem proposta neste trabalho 5 *patches* de adsorção. O *patch* com maior probabilidade para a adsorção é aquele com maior disponibilidade na superfície e, portanto, menor energia adimensionalizada (as cavidades com diâmetro maior que 8 Å, ocupam 77% do volume de poro da superfície, logo, têm 77% de chance para a adsorção).

Tabela 5.2 Energia adimensionalizada (t) e probabilidade (h) de adsorção considerando a distribuição de volume de poros de zeólitas tipo FAU, LTA, MFI e MOR

Região	t	h^k
FAU		
1	1,9134	0,02
2	1,7227	0,04
3	1,7227	0,04
4	1,3376	0,13
5	0,1015	0,77
LTA		
1	1,777	0,02970
2	1,627	0,04950
3	1,571	0,05941
4	1,193	0,1683
5	0,09243	0,6931
MFI		
1	1,299	0,1000
2	1,262	0,1100
3	0,8562	0,2600
4	0,1446	0,5300
MOR		
1	1,0655	0,1600
2	0,5695	0,3600
3	0,1913	0,4800

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam de forma gráfica, a distribuição discreta das energias adimensionalizadas t para cada *patch* (m) em função da distribuição contínua de probabilidades h . Na Figura 5.1 são representadas as distribuições propostas para as zeólitas tipo FAU e LTA. Na Figura 5.2 são representadas as distribuições para as zeólitas do tipo MFI e MOR. Nestas Figuras, a linha contínua representa a curva da distribuição probabilística utilizada. Pode ser notado que para o ajuste de uma distribuição gaussiana assimétrica as energias de adsorção se organizam de formas completamente diferentes para cada zeólita. Além disso, observa-se que a distribuição do volume de poros não se espalha por toda a curva da distribuição estatística para as zeólitas FAU e LTA. Apesar disso, regressões foram realizadas para todas as zeólitas com o modelo estatístico, com o objetivo de verificar a força paramétrica do modelo frente à distribuição dos *patches*.

É importante salientar que quando se estuda um modelo em estatística, os valores que se supõem serem normalmente distribuídos são as médias das amostras. A suposição da normalidade não afirma que as observações dentro de uma determinada amostra são normalmente distribuídas, nem afirma que os valores dentro da população (no caso a porcentagem do volume de poros) seguem uma distribuição normal. A Suposição da Normalidade afirma que as médias da população seguem uma distribuição normal (NORMAN, 2010). Em termos práticos, traduzindo para a realidade deste trabalho, a energia adimensionalizada foi correlacionada como se a mesma fosse representada por uma distribuição normal em função da porcentagem do volume de poros. Assumindo-se a normalidade, espera-se que, por exemplo, caso sejam sintetizadas diferentes zeólitas do mesmo tipo, por exemplo, diferentes amostras de zeólita FAU, se fosse possível mensurar a energia adimensionalizada para a região 5 (vide Tabela 5.1), a média da energia adimensionalizada da mesma seria de 0,1015.

Figura 5.1 Representação esquemática da discretização da função assimétrica de Gauss com base na distribuição de volume de poros. (a) FAU; (b) LTA

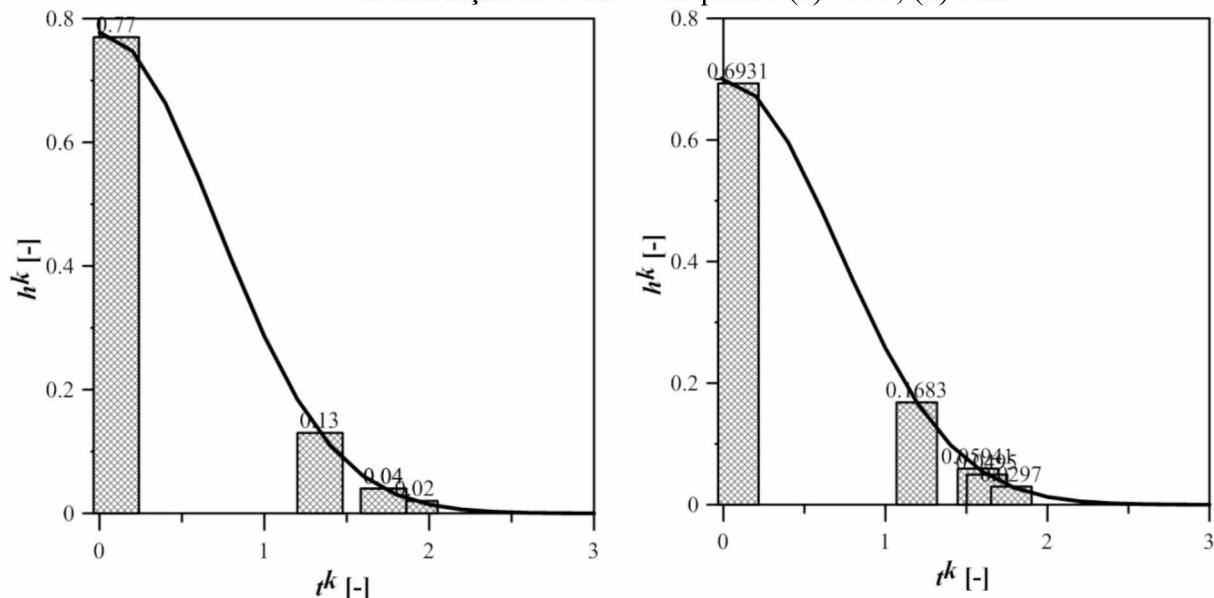
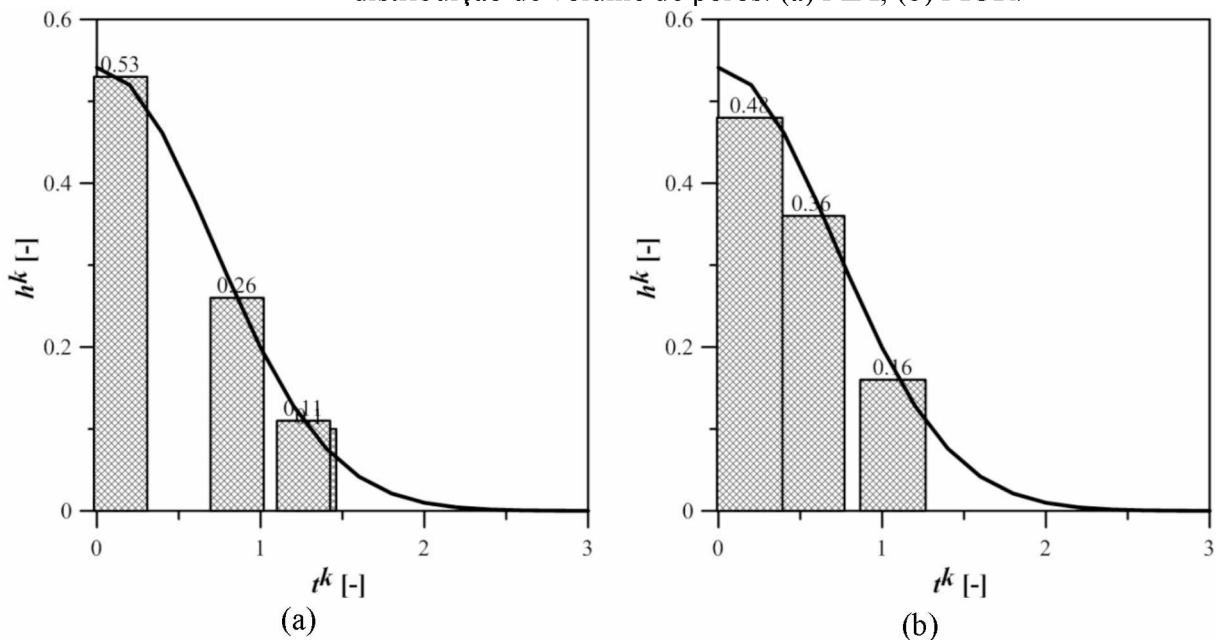


Figura 5.2 Representação esquemática da discretização da função assimétrica de Gauss com base na distribuição de volume de poros. (a) MFI; (b) MOR.



5.3.1. Correlação dos componentes puros

As Tabelas a 5.3 a 5.6 apresentam os parâmetros referentes ao ajuste das isotermas dos componentes puros para os modelos MSOM-M, HMSOM-M, HMSOM-Z e HTDFM respectivamente. Dotado de dois parâmetros extra em relação à versão homogênea do mesmo modelo (MSOM-M), o modelo HMSOM-M apresenta excelente correlação para adsorção dos componentes puros. Contudo, comparando as Tabelas 5.3 a 5.6 pode-se concluir que, em nível de componentes puros, a capacidade preditiva dos modelos é bastante similar. Caso seja necessária apenas a modelagem da adsorção de puros recomenda-se o uso do MSOM-M tendo em vista que o mesmo converge mais rapidamente em relação ao modelo heterogêneo que resolve o modelo homogêneo em cada *patch* e, além disso, dispõe de mais parâmetros a serem ajustados. É interessante comentar que, mesmo com a distribuição semi-gaussiana mais “espaçada”, o modelo se ajusta às isotermas obtidas em zeólitas tipo FAU e LTA. O grande número de parâmetros pode ser o responsável pelo bom ajuste. A representatividade dos parâmetros foi melhor visualizada com a adsorção de misturas.

Tabela 5.3 Parâmetros estimados para o MSOM-M pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros

Adsorvato	r_i [-]	K_i [bar ⁻¹]	u_{ii}/R [-]	DMR [%]
H-mordenita - $W^*=29,93$ mmol/g				
C ₃ H ₈	12,65	0,060	20,5	15,1
CO ₂	1,00	0,021	-14032,7	14,4
H ₂ S	1,51	0,487	-10523,2	3,9
Zeólita Y – DAY100 - $W^*=2,88$ mmol/g				
C ₇ H ₈	1,51	9,860	324,1	22,4
C ₃ H ₈ O	1,00	1,600	356,0	5,8
Linde 5A - $W^*=13,9110$ mmol/g				
N ₂	1,000	0,072	-2910,469	1,954
O ₂	1,263	0,015	-598,818	0,667
Linde 5A - $W^*=5,6288$ mmol/g				
H ₂	1,000	0,004	-1077,353	5,496
CH ₄	1,904	0,103	215,647	1,119
CO ₂	1,000	167,810	-1697,494	2,239
CO	1,271	0,409	-2523,479	0,542
MFI - $W^*=2,2022$ mmol/g				
CH ₄	1,000	0,424	-37,450	2,138
C ₂ H ₆	1,128	12,468	-184,760	1,819
C ₃ H ₈	1,367	122,190	-175,936	4,122
C ₄ H ₁₀	1,567	2111,567	-440,317	6,936
MFI - $W^*=2,6977$ mmol/g				
CH ₄	1,000	0,276	20,678	4,91
CF ₄	1,137	1,250	-107,536	7,76
13 X - $W^*=22,7718$ mmol/g				
CH ₄	1,000	0,022097	-833,936	4,41
CO ₂	2,264	15,841	-1689,560	7,28
13 X - $W^*=54,73875$ mmol/g				
N ₂	1,000	0,0101	-8142,720	7,55
CO ₂	6,560	1,687	272,785	12,91

Tabela 5.4 Parâmetros estimados para o HMSOM-M pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros

Adsorvato	K_0 [bar $^{-1}$]	ε^0/k [K]	σ^* [K]	r_i [-]	u_{ii}/R [-]	DMR [%]
H-mordenita - $W^*=8,1213$ mmol/g						
C ₃ H ₈	3,728	1028,392	542,324	5,157	50,988	5,351
CO ₂	0,228	258,327	1161,163	1,000	-3316,238	1,234
H ₂ S	0,170	384,500	1913,381	1,876	-167,170	0,300
Zeólita Y – DAY100 - $W^*=2,9200$ mmol/g						
C ₇ H ₈	8,993	59,319	112,722	1,581	482,561	2,434
C ₃ H ₈ O	2,290	26,806	143,804	1,000	347,174	3,516
Linde 5A - $W^*=36,237$ mmol/g						
N ₂	59,755	169,623	1,000	-8067,370	1,959	1,000
O ₂	540,850	298,590	2,257	-504,317	1,650	2,257
Linde 5A - $W^*=5,2930$ mmol/g						
H ₂	0,004	109,691	10,496	1,000	-789,536	5,588
CH ₄	0,033	19,678	752,463	1,952	648,446	0,309
CO ₂	142,059	133,948	589,606	1,000	-2532,899	2,109
CO	0,067	25,322	1097,066	1,228	-465,835	0,738
MFI - $W^*=2,4033$ mmol/g						
CH ₄	0,244	765,870	233,260	1,000	-172,472	4,160
C ₂ H ₆	5,763	447,870	261,680	1,244	-211,677	1,333
C ₃ H ₈	64,920	1286,750	107,780	1,499	11,803	2,386
C ₄ H ₁₀	305,220	239,790	240,890	1,731	17,462	4,720
MFI - $W^*=2,8462$ mmol/g						
CH ₄	0,551	5,186	444,756	1,000	18,255	5,777
CF ₄	0,932	1066,637	77,041	1,219	-13,507	2,189
13 X - $W^*=15,757$ mmol/g						
CH ₄	0,013	509,220	352,433	1,000	-319,784	3,917
CO ₂	3,392	1923,543	546,694	1,943	-1217,445	1,733
13 X - $W^*=13,5354$ mmol/g						
N ₂	0,005	1482,531	559,075	1,000	-711,509	4,073
CO ₂	1,787	552,293	512,082	2,008	151,899	4,133

Tabela 5.5 Parâmetros estimados para o HMSOM-Z pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros

Adsorvato	K_0 [bar $^{-1}$]	ε^0/k [K]	σ^* [K]	r_i [-]	u_{ii}/R [-]	DMR [%]
H-mordenita - $W^*=8,7386$ mmol/g						
C ₃ H ₈	7,928	1054,370	327,86	5,461	236,131	4,539
CO ₂	0,231	206,938	1461,881	1,000	-3628,872	1,470
H ₂ S	0,152	444,194	2418,458	2,090	-140,271	1,028
Zeólita Y – DAY100 - $W^*=2,858$ mmol/g						
C ₇ H ₈	12,043	35,212	58,080	1,513	331,665	2,845
C ₃ H ₈ O	1,731	34,506	212,314	1,000	397,498	3,735
Linde 5A - $W^*=11,1125$ mmol/g						
N ₂	0,001	49,413	126,391	1,000	-6690,028	0,584
O ₂	0,021	17,715	313,413	1,152	-446,682	0,808
Linde 5A - $W^*=6,1202$ mmol/g						
H ₂	0,004	151,691	10,014	1,000	-925,850	5,677
CH ₄	0,091	37,701	10,000	1,900	270,165	0,999
CO ₂	42,878	225,565	749,780	1,083	-2550,776	3,761
CO	0,084	190,816	578,663	1,566	-201,089	0,640
MFI - $W^*=2,2495$ mmol/g						
CH ₄	0,279	301,060	193,280	1,000	-11,300	3,300
C ₂ H ₆	7,592	786,707	172,536	1,130	-56,111	1,400
C ₃ H ₈	38,726	371,100	425,832	1,362	201,627	2,370
C ₄ H ₁₀	335,057	446,587	637,170	1,607	6,107	4,710
MFI - $W^*=2,8319$ mmol/g						
CH ₄	0,455	10,067	364,282	1,000	22,866	4,127
CF ₄	9,320	1166,579	76,992	1,233	-12,659	1,953
13 X - $W^*=14,648$ mmol/g						
CH ₄	0,023	714,841	183,482	1,000	-326,511	3,731
CO ₂	0,736	1982,394	1252,054	2,144	-287,972	2,024
13 X - $W^*=11,2808$ mmol/g						
N ₂	0,006	1078,664	501,241	1,000	-71,525	5,126
CO ₂	4,380	656,507	384,795	1,681	15,163	4,200

A avaliação das Tabelas 5.4 e 5.5 mostra que ordem de grandeza dos parâmetros se mantém para a maioria dos sistemas, quando se compara HMSOM-M e HMSOM-Z. Por exemplo, para a H-mordenita e o parâmetro ε^0/k . Os valores para C₃H₈, CO₂ e H₂S são de 1028,392; 258,327 e 384,500 K para o primeiro modelo, respectivamente e 1054,370; 206,938 e 444,194 K para o segundo. Os desvios também se mantêm na mesma faixa.

Tabela 5.6 Parâmetros estimados para o HTDFM pelo ajuste dos dados experimentais dos componentes puros

Adsorvato	K_0 [bar $^{-1}$]	ε^0/k [K]	σ^* [K]	M_i^* [mmol/g]	v_{ii}/k [-]	DMR [%]
H-mordenita						
C ₃ H ₈	0,090	204,247	1273,486	7,909	56,557	1,206
CO ₂	0,076	100,142	2106,941	8,424	20,406	0,948
H ₂ S	10,000	658,211	618,600	2,050	36,991	5,916
Zeólita Y – DAY100						
C ₇ H ₈	1,910	16,187	5,324	2,6419	3480,617	4,578
C ₃ H ₈ O	0,928	2,370	3,587	5,2977	1837,234	1,313
Linde 5A						
N ₂	0,041	18,648	750,166	5,805	1472,639	0,793
O ₂	0,009	218,699	329,076	10,237	581,849	0,640
Linde 5A						
H ₂	0,001	167,160	671,842	7,097	370,312	6,466
CH ₄	0,009	313,187	697,795	4,047	2662,981	0,480
CO ₂	0,897	515,072	473,669	8,149	9,810	3,634
CO	0,029	100,941	965,490	6,355	479,611	0,586
MFI						
CH ₄	0,124	133,025	299,061	5,348	25,036	5,106
C ₂ H ₆	6,008	165,887	11,834	3,286	842,282	0,985
C ₃ H ₈	43,915	402,101	18,466	2,345	1583,324	2,119
C ₄ H ₁₀	65,639	312,490	488,586	1,866	2529,344	1,796
MFI						
CH ₄	0,282	9,522	185,777	5,406	749,877	3,439
CF ₄	0,766	34,418	38,574	3,992	967,204	0,659
13 X						
CH ₄	0,052	22,244	335,013	9,696	1370,840	2,480
CO ₂	0,107	590,172	1739,325	10,253	5,216	0,866
13 X						
N ₂	0,003	1069,397	647,542	10,014	1624,644	5,013
CO ₂	1,821	957,636	430,576	10,008	1327,250	3,647

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam a correlação de alguns sistemas afim de se ilustrar afirmação de que todos os modelos foram aptos para representação dos comportamentos experimentais.

Figura 5.3 Correlação entre dados experimentais (símbolos) e estimados por diferentes modelos (linhas). (a) Moléculas adsorvidas em modernita (Dados experimentais de Talu e Zwiebel, 1986). (b) e em DAY (Dados de Sakuth, Meyer e Gmehling (1998)).

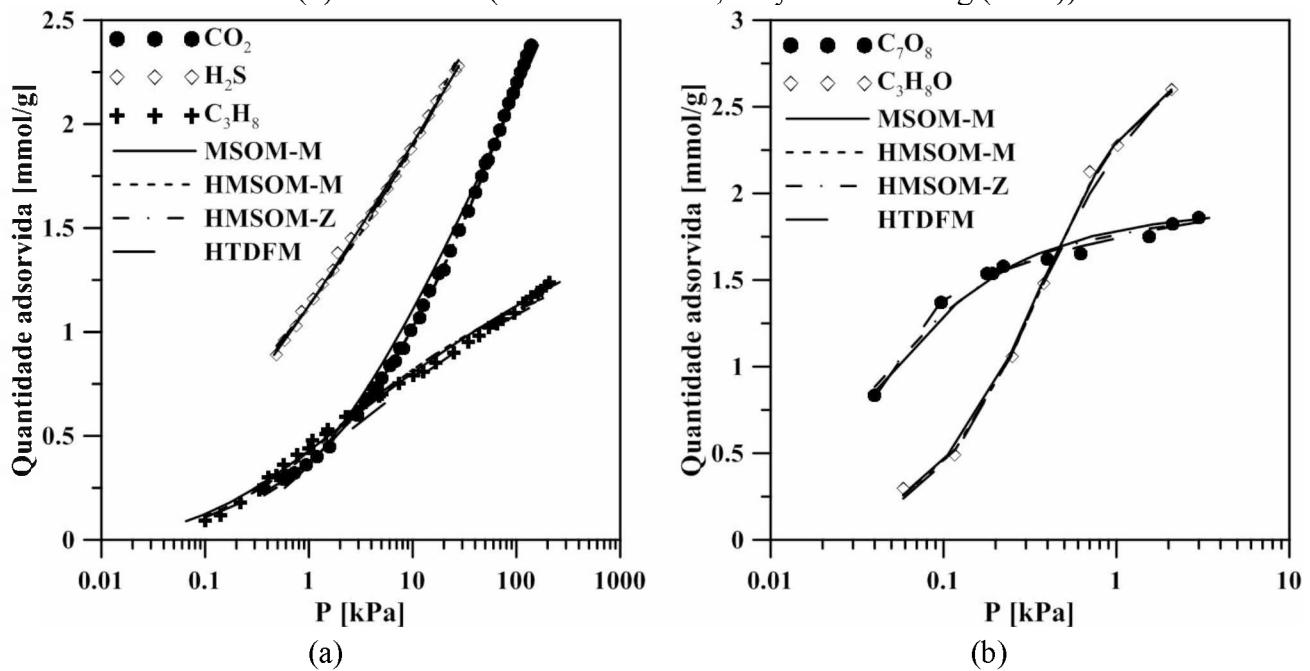
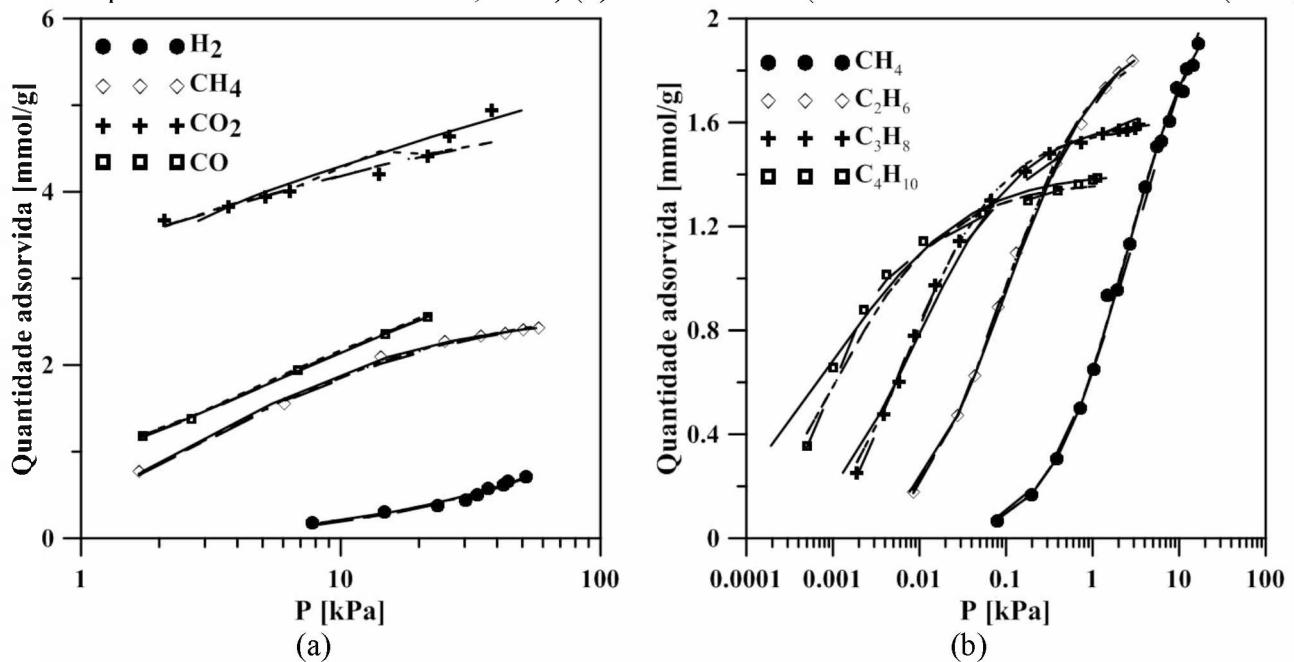


Figura 5.4 Correlação entre dados experimentais (símbolos) e estimados por diferentes modelos (linhas). Legendas dos modelos análogas à Fig. 5.3. (a) Moléculas adsorvidas em Linde 5A (Dados experimentais de Chen e Ritter, 1990) (b) e em silicalita (Dados de Abdul-Rehman *et al.* (1990))



5.3.2. Correlação da adsorção de misturas contendo CO₂, H₂S e Propano em H-mordenita

Com presença de prótons na estrutura, espera-se verificar alta capacidade para adsorção de moléculas polares e heterogeneidade energética dos sítios adsortivos em função da diferença de cargas da estrutura cristalina e dos cátions livres. Além disso, espera-se heterogeneidade estrutural advinda do material pois a mordenita é composta por dois canais principais de diferentes tamanhos. Um mais largo chamado de “canal principal” e um menor comumente conhecido como “*side pocket*” (IZA-IC, 2017). Webster *et al.* (1999) avaliaram experimentalmente a adsorção de diferentes gases, como por exemplo, O₂, N₂, CO, Ar, CH₄ entre outros e com base na entropia da adsorção justificaram a preferencia dos adsorbatos pelos menores canais.

Os resultados obtidos relativos à predição do comportamento das misturas binárias e ternária em H-mordenita são apresentados na Tabela 5.7. Nesta Tabela são apresentados os desvios médios relativos referentes às frações molares de todos os componentes (x_i) e à quantidade total adsorvida (N_T). Observa-se que a correlação da quantidade total adsorvida foi, em geral, melhor estimada pelos modelos heterogêneos. Por exemplo, para o sistema C₃H₈- CO₂, o DMR(%) diminui de 13,73 no MSOM-M para 6,69 no HMSOM-Z. Contudo, para estes mesmos sistemas, a fração molar de CO₂ é predita com menor precisão para os modelos heterogêneos. O que pode estar associado ao menor DMR(%) aos elevados valores estimados de variância, os quais podem ter levado a uma má estimativa da constante de Henry (K) nos *patches*.

Contudo, os ganhos em termos de capacidade de predição da fração molar adsorvida são controversos, quando é feita a comparação entre modelo homogêneo e modelos heterogêneos. Por exemplo, exceto para a modelagem com o HTDFM que se apresentou em geral mais fraca para todos os sistemas, HMSOM e HMSOM-Z apresentam melhora na correlação desta grandeza para os sistemas binários CO₂-H₂S e C₃H₈-CO₂. Contudo, para os sistemas C₃H₈-H₂S e CO₂-H₂S-C₃H₈ , a afirmação não é verdadeira.

Tabela 5.7 Desvios obtidos na predição da adsorção de dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfídrico (H_2S) e propano (C_3H_8) em zeólita H-mordenita à 303,15 K. Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986).

Sistema	Modelo	DMR(%)			
		x_1	x_2	x_3	N_T
$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ ($P=0,15$ bar)	MSOM-M	7,40	3,18	-	4,90
	HMSOM-M	9,12	4,04	-	3,02
	HMSOM-Z	6,21	2,92	-	4,53
	HTDFM	24,76	5,01	-	1,85
$\text{C}_3\text{H}_8\text{- CO}_2$ ($P=0,41$ bar)	MSOM-M	9,94	9,52	-	13,73
	HMSOM-M	6,8	11,66	-	8,13
	HMSOM-Z	4,91	10,01	-	6,69
	HTDFM	25,38	19,85	-	8,71
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{S}$ ($P=0,081$ bar)	MSOM-M	1,00	0,16	-	15,70
	HMSOM-M	26,96	6,61	-	5,74
	HMSOM-Z	20,68	4,83	-	6,64
	HTDFM	28,01	6,79	-	6,85
$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-C}_3\text{H}_8$ ($P=0,134$ bar)	MSOM-M	8,21	1,93	1,63	5,11
	HMSOM-M	22,62	10,10	33,91	2,90
	HMSOM-Z	14,46	6,94	27,19	2,31
	HTDFM	71,00	17,36	87,86	7,67

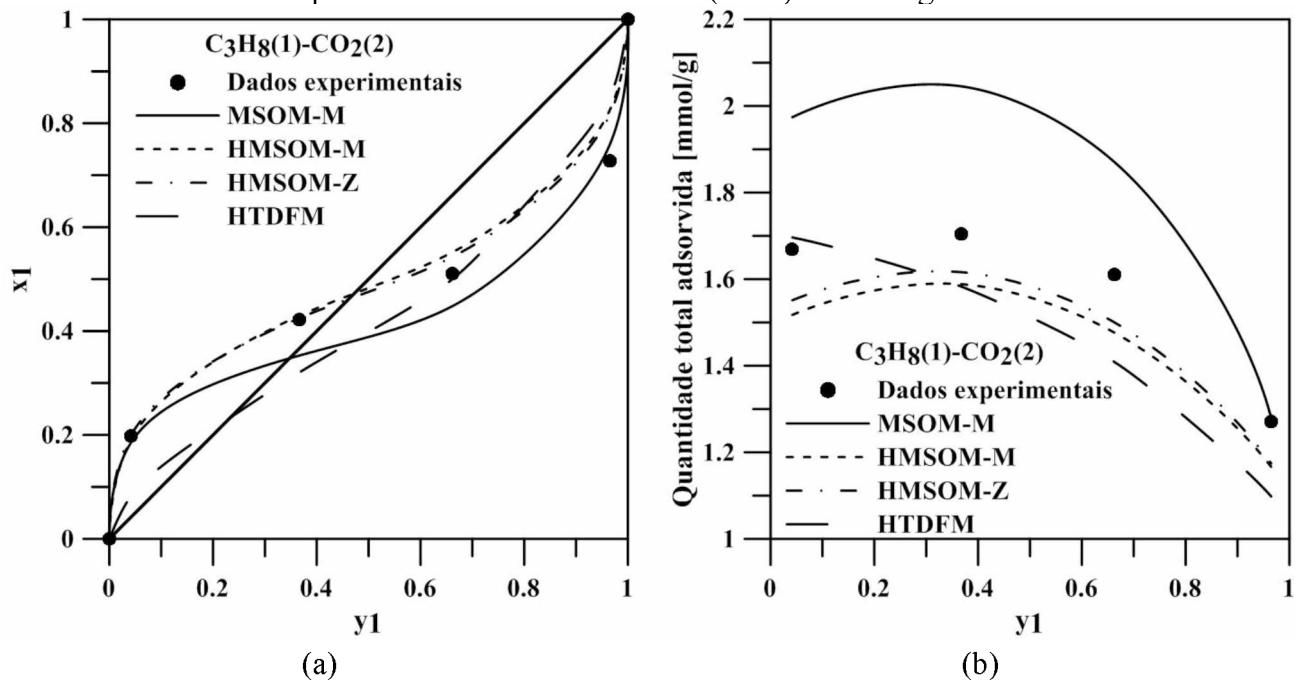
É importante comentar o fato de que o HTDFM é o modelo com maior número de parâmetros relativos à interação adsorvente-adsorbato. Devido à fraca correlação encontrada para as misturas utilizando este modelo, pode-se dizer que as interações adsorvente-adsorbato não são as forças preponderantes para a observação do azeótropo de adsorção. Este é um indicativo que as diferenças de tamanho relativo entre os adsorvatos para um dado adsorvente seja a variável predominante na inversão de seletividade, conforme concluído no Capítulo 3.

O sistema $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2$ apresenta azeótropo de adsorção. A representação gráfica da predição dos modelos avaliados neste capítulo é feita pela Figura 5.5. Neste Figura, a fração molar do propano na fase gasosa é correlacionada com (a) a fração molar de propano na fase adsorvida e com (b) a quantidade total adsorvida. É pertinente notar que tanto o modelo homogêneo quanto os modelos heterogêneos são capazes de prever a inversão de seletividade do sólido, o que corrobora mais uma vez com o que foi teorizado no parágrafo anterior.

Apesar de o modelo homogêneo conseguir predizer a inversão de seletividade, HMSOM e HMSOM-Z predizem esta inversão com maior precisão. O fato de um modelo homogêneo como o MSOM-M ser capaz de predizer o azeótropo mostra que a inversão de seletividade pode estar muito

mais ligada à diferença de tamanho e interação adsorvato-adsorvato que a distribuição da energia dos sítios em si. Um estudo de simulação molecular seria útil para estudar o azeotropo e o mesmo será apresentado no Capítulo 6.

Figura 5.5 Equilíbrio de fases na adsorção de $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2$ em H-modernita a 303,15 K e 0,41 bar.
Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986) e modelagem realizada.



Os diagramas de fase correlacionando fração molar da fase gasosa e fração molar da fase adsorvida para os demais sistemas binários ((a) $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ e (b) $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{S}$) são apresentados na Figura 5.6. Avaliando esta Figura, pode ser verificado que MSOM-M apresenta melhor ajuste que os modelos heterogêneos estudados. A heterogeneidade, não parece, em geral, ser um parâmetro decisivo para o melhor desempenho da predição da adsorção dos sistemas em H-mordenita.

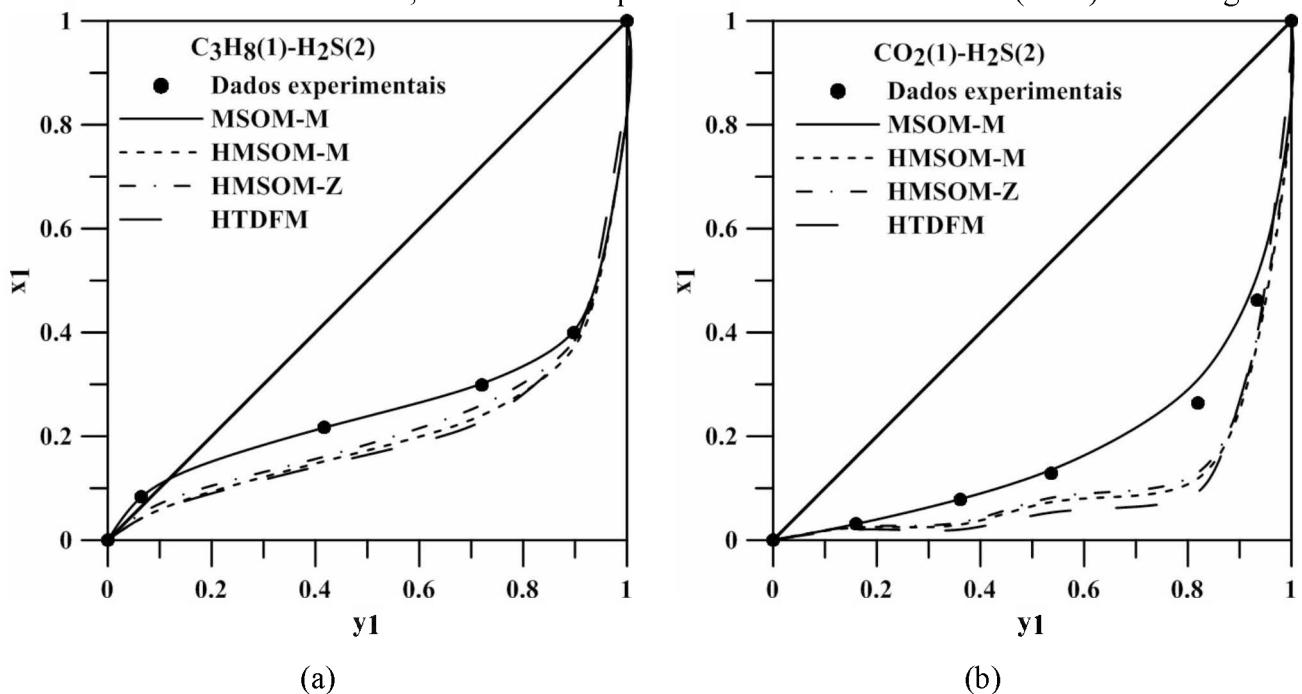
A similaridade dos ajustes obtidos para os modelos HMSOM-Z e HMSOM coloca em cheque a raiz da heterogeneidade possivelmente verificada. Como o primeiro modelo é baseado na heterogeneidade energética e o segundo na heterogeneidade estrutural, há o levantamento a dúvida referente à origem da mesma. Novos dados de simulação em zeólita puramente silícica tipo mordenita são necessários para avaliação completa dos efeitos.

Os sistemas adsorvidos em H-mordenita aqui estudados foram estudados por Bai; Deng e Yang (2003) os quais utilizaram o modelo de Langmuir de Múltiplos sítios (MSL) que representa o modelo de Nitta *et al.* (1984) sem contabilização das interações laterais ($u^* = 0$) e o mesmo modelo aplicado para a teoria multiregião (MR-MSL), que se assemelha à teoria *patchwise*. Os azeótropos

não foram preditos para a modelagem MSL, mas foram preditos com a modelagem MR-MSL. Os autores recomendaram a consideração da heterogeneidade da superfície. Com base nestas observações e nos resultados obtidos no presente trabalho, a única conclusão que se tem é que a adsorção em múltiplos sítios é uma força importante para a representação do fenômeno.

Avaliando o trabalho de Bai; Deng e Yang (2003) (formulação MR-MSL) a diferença de energia entre os sítios favorece o azeótropo por atrair apenas um tipo de molécula, pois uma é polarizável e a outra não. Avaliando o presente trabalho, no qual o MSOM-M, sem inclusão da heterogeneidade consegue prever o azeótropo, a modelagem mostra que as interações laterais ($u^* \neq 0$) influenciam no efeito segregativo e não as diferenças de energia.

Figura 5.6 Equilíbrio de fases na adsorção de CO₂-H₂S (P=0,151 bar) e de C₃H₈-H₂S (0,0814 bar) em H-modernita a 303,15 K. Dados experimentais de Talu e Zwiebel (1986) e modelagem.



5.3.3. Adsorção de tolueno e propano em DAY100

A zeólita DAY é uma zeólita tipo faujazita (FAU) que passou por um processo de desaluminação. No caso da DAY100, a razão Si/Al é igual a 100. As zeólicas com estrutura tipo FAU são dotadas de uma grande cavidade (vide Figura 2.3) e Tabela 5.1.

Joss, Swisher e Smit (2013) mostraram, via simulação molecular que a molécula de CO₂ adsorve-se preferencialmente nos anéis de 12 membros de zeólita 13X a qual tem estrutura tipo FAU. Estes anéis correspondem aos canais da estrutura cristalina os quais têm os menores diâmetros em relação à cavidade. Este dado mostra que, existe, para a topologia tipo FAU, efeito de segregação e possível heterogeneidade estrutural.

Tem-se nos sistemas estudados por Sakuth, Meyer e Gmehling (1998) em DAY100 um par de moléculas com polaridades diferentes (uma apolar – propano e outra polar - tolueno) adsorvidos à baixíssimas pressões ($3,5 \times 10^{-3}$ e 0,01 bar) a 318 K. Os resultados obtidos relativos à predição do comportamento das misturas binárias em zeólita DAY100 são apresentados na Tabela 5.8. Nesta Tabela são apresentados os desvios médios relativos referentes às frações molares de todos os componentes (x_i) e à quantidade total adsorvida (N_T).

A avaliação da Tabela 5.8 mostra que a inclusão dos efeitos de heterogeneidade ao MSOM-M, representada pelos modelos HMSOM e HMSOM-Z foi inexpressiva para a correlação dos sistemas binários.

A avaliação dos parâmetros dos componentes puros (Tabelas 5.3-5.6) mostra que a energia potencial de adsorção de referência é a mais baixa dentre todos os sistemas avaliados, indicando baixo efeito das energias de adsorção e esta pode ser uma das causas da grande similaridade entre os modelos MSOM-M, HMSOM e HMSOM-Z.

Tabela 5.8 Desvios obtidos na predição da adsorção de tolueno (C₇O₈) e propano (C₃H₈O) em zeólita Y (DAY100) à 318,15 K. Dados experimentais de Sakuth, Meyer e Gmehling (1998).

Sistema	Modelo	DMR(%)		
		x_1	x_2	N_T
$C_7O_8-C_3H_8O$ (P=0,0035 bar)	MSOM-M	8,40	30,99	7,10
	HMSOM-M	8,34	30,6	6,56
	HMSOM-Z	8,25	30,62	8,34
	HTDFM	33,42	77,72	1,76
$C_7O_8-C_3H_8O$ (P=0,01 bar)	MSOM-M	8,90	20,21	2,90
	HMSOM-M	7,94	18,54	3,65
	HMSOM-Z	8,8	19,64	3,75
	HTDFM	51,64	92,63	7,19

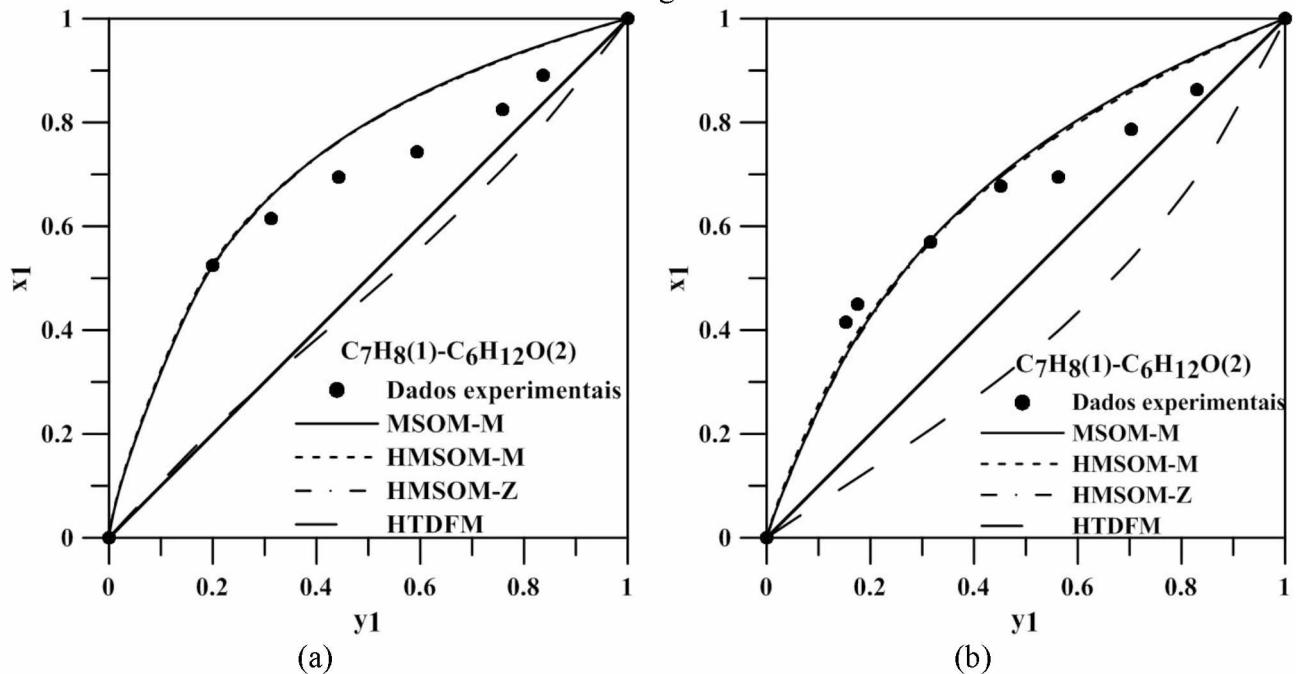
A Figura 5.7 apresenta os diagramas de fase que correlacionam as frações molares da fase adsorvida e da fase fluida para os dois sistemas em estudo referentes à adsorção em zeólita DAY. É possível confirmar a similaridade da predição dos modelos MSOM-M, HMSOM e HMSOM-Z.

Os modelos heterogêneos foram ineficientes em aprimorar a correlação de misturas adsorvidas em baixas pressões. À baixa pressão, a maioria dos sítios está disponível e, portanto, não há efeito de exclusão por tamanho e as interações adsorbato-adsorbato são menos expressivas. Os modelos heterogêneos mostraram desempenhos similares aos modelos homogêneos.

Logo, para os sistemas estudados, entende-se que as demais forças que contribuem para o fenômeno são mais importantes que a heterogeneidade energética do sólido (qualquer que seja a sua natureza) ou que todas as três formulações apresentadas (HMSOM-M, HMSOM-Z e HTDFM) estão incorretas para representação do fenômeno.

Dentre estas duas possibilidades, a primeira hipótese parece ser mais plausível, tendo por base as observações de Halasz, Kim e Marcus (2002). Estes autores estudaram a adsorção de moléculas polares e apolares em vários tipos de zeólitas com estrutura faujazitas: Na-X, Na-Y e Y (desaluminada). Além de estudos experimentais, os mesmos realizaram simulações moleculares GCMC relativos aos adsorvatos analisados que foram: água, metanol, ciclohexano, benzeno e outros. A conclusão do trabalho dos autores foi a de que a adsorção nos microporos tem por fator determinante as interações adsorbato-adsorbato tanto para moléculas polares quanto apolares. A presença de íons ou defeitos na estrutura exercem um efeito secundário sobre a forma da isoterma.

Figura 5.7 Equilíbrio de fases na adsorção de (a) C₇H₈-C₆H₁₂O (0,0035 bar) e de (b) C₃H₈-H₂S (0,01 bar) em zeólita DAY100 a 318,15 K. Dados de Sakuth, Meyer e Gmehling (1998) e modelagem.



5.3.4. Adsorção de H₂, CH₄, CO₂ e CO em Linde 5A

A zeólita 5A apresenta grande quantidade de cátions livres uma vez que a estrutura desidratada da mesma apresenta Si/Al=1, sendo que os cátions mais comuns na estrutura são o Na⁺ e o Ca²⁺ (RAZMUS; HALL, 1991; SEFF; SHOEMAKER, 1967). A unidade de célula da mesma é dotada de uma grande cavidade (vide Figura 2.3 e Tabela 5.1). Os resultados obtidos relativos à predição do comportamento da adsorção de misturas binárias em zeólita Linde 5A são apresentados na Tabela 5.9. Nesta Tabela são apresentados os desvios médios relativos referentes às frações molares de todos os componentes (x_i) e à quantidade total adsorvida (N_T).

Os sistemas binários avaliados apresentam moléculas com notável diferença de tamanho e não-idealidade da fase gasosa por serem sistemas obtidos a pressões acima de 14 bar. Os resultados apresentados na Tabela 5.9 permitem a constatação de alguns comportamentos interessantes para a compreensão do fenômeno da adsorção binária. Por exemplo, para todos os sistemas nota-se que as versões heterogêneas do MSOM-M melhor correlacionam os sistemas binários tanto quanto à quantidade total adsorvida e quanto às frações molares da fase gasosa. Estes resultados são um indicativo de que a heterogeneidade energética tenha uma contribuição mais evidente para os sistemas em questão.

Tabela 5.9 Desvios obtidos na predição da adsorção de hidrogênio (H_2), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO) em Linde 5A à 298,15 K. Dados experimentais de Chen e Ritter (1990)

Sistema (1)-(2)	Modelo	DMR(%)		
		x_1	x_2	N_T
H_2 -CO (P=14,78 bar)	MSOM-M	73,01	11,41	4,64
	HMSOM-M	63,22	9,9	3,8
	HMSOM-Z	34,02	4,94	2,11
	HTDFM	59,11	8,81	4,49
	MSOM-M	76,96	10,69	3,34
	HMSOM-M	66,37	9,06	2,96
H_2 -CO (P=21,65 bar)	HMSOM-Z	32,68	3,58	2,52
	HTDFM	65,00	8,42	3,21
	MSOM-M	11,56	8,52	2,16
	HMSOM-M	15,98	14,23	1,48
	HMSOM-Z	10,64	5,92	1,76
	HTDFM	39,58	44,64	5,32
CO - CH_4 (P=21,68 bar)	MSOM-M	65,87	1,21	15,41
	HMSOM-Z	37,71	5,79	11,83
	HTDFM	35,34	4,88	7,43
	MSOM-M	60,42	1,3	9,03
	HMSOM-Z			
	HTDFM			

Para sistemas contendo hidrogênio e para o sistema CO - CO_2 , os desvios na fração molar do componente 1 foram as mais altas, chegando ao patamar 76,96% para o hidrogênio no sistema H_2 -CO pelo modelo MSOM-M. Isto acontece devido às baixas frações molares adsorvidas experimentais (tendendo a zero), o que faz com que o desvio relativo seja aparentemente alto. Contudo, qualitativamente, os sistemas são representados pelos modelos, conforme pode ser visualizado nas Figuras 5.8 a 5.11 que apresentam os diagramas de fase para os quatro sistemas binários avaliados nesta subseção. Nestas Figuras, a correlação entre a fração molar na fase gasosa e a fração molar da fase adsorvida está apresentada no lado (a) e a quantidade total adsorvida no lado (b).

Comparando os modelos HMSOM-M e HMSOM-Z, sendo que o primeiro utilizada os valores de energia adimensional propostos por Nitta *et al.* (1991) e o segundo a proposta por este trabalho para a zeólita LTA, vê-se que o segundo modelo é mais eficiente para descrever o equilíbrio de fases, com expressiva representação da seletividade do sólido para os adsorbatos. Para o sistema H_2 -CO adsorvido a 21,65 bar, o desvio médio relativo percentual caiu de 9,02% na fração

molar do CO predita pelo primeiro modelo para 3,58% no segundo modelo. Este resultado apresenta um indicativo que a heterogeneidade energética dos sítios de zeólitas do tipo LTA pode estar ligada à distribuição de volume de poros da estrutura cristalina.

Visando continuar estudando o efeito da heterogeneidade de sólidos tipo zeólita, outro sistema adsorvido em 5A foi estudado em se tratando de adsorção à alta pressão na próxima subseção deste trabalho.

Figura 5.8 Equilíbrio de fases na adsorção de H₂-CO em Linde 5A a 298,15 K e 14,78 bar. Dados experimentais de Chen e Ritter (1990) e modelagem realizada.

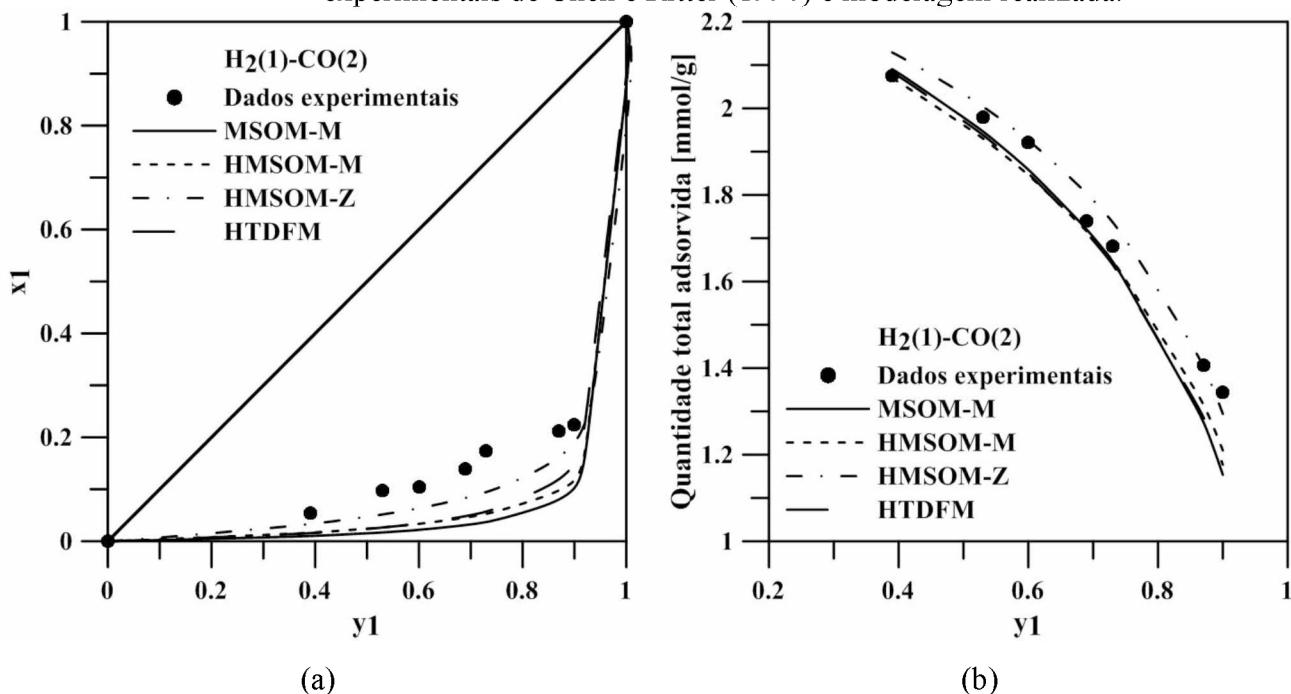


Figura 5.9 Equilíbrio de fases na adsorção de H₂-CO em Linde 5A a 298,15 K e 21,65 bar. Dados experimentais de Chen e Ritter (1990) e modelagem realizada.

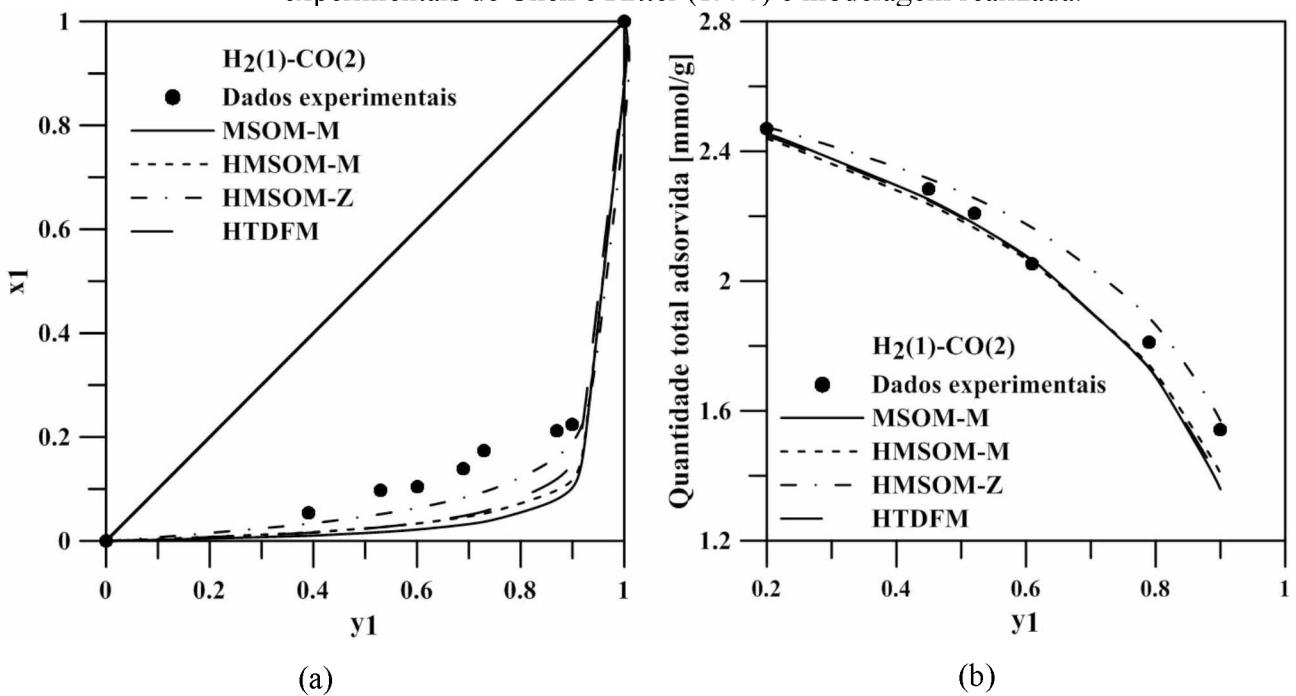


Figura 5.10 Equilíbrio de fases na adsorção de CO-CH₄ em Linde 5A a 298,15 K e 21,68 bar.
Dados experimentais de Chen e Ritter (1990) e modelagem realizada.

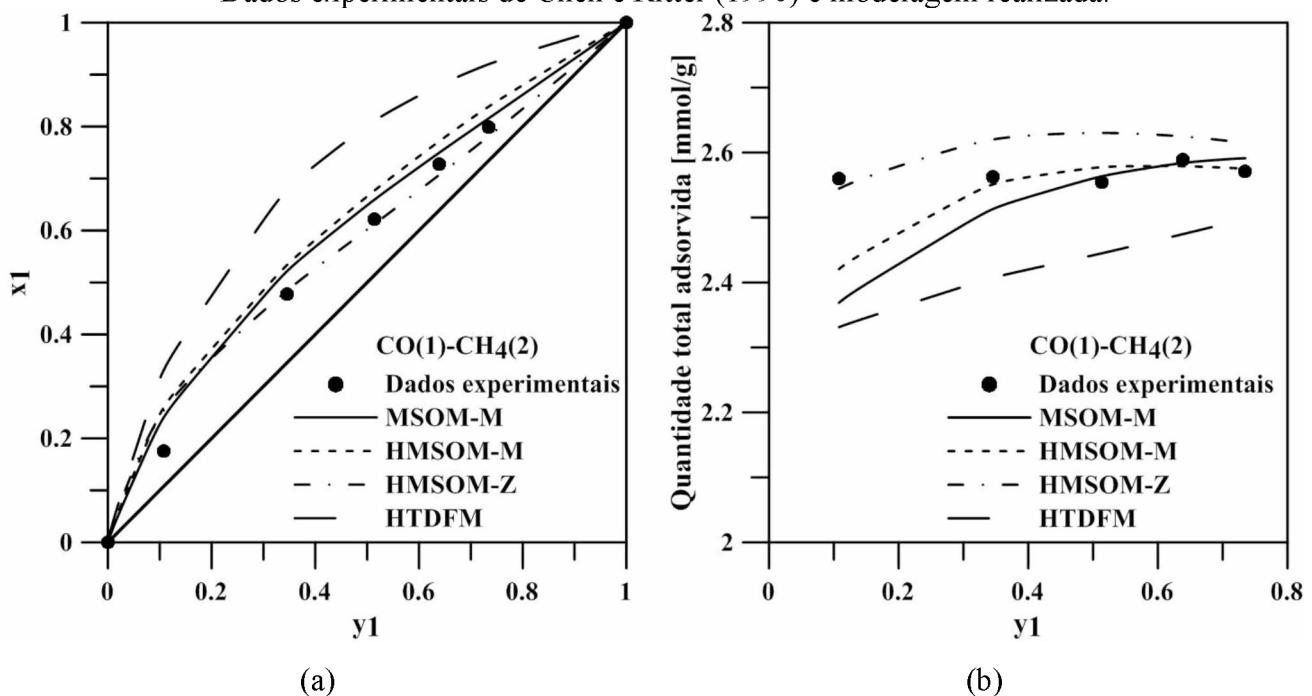
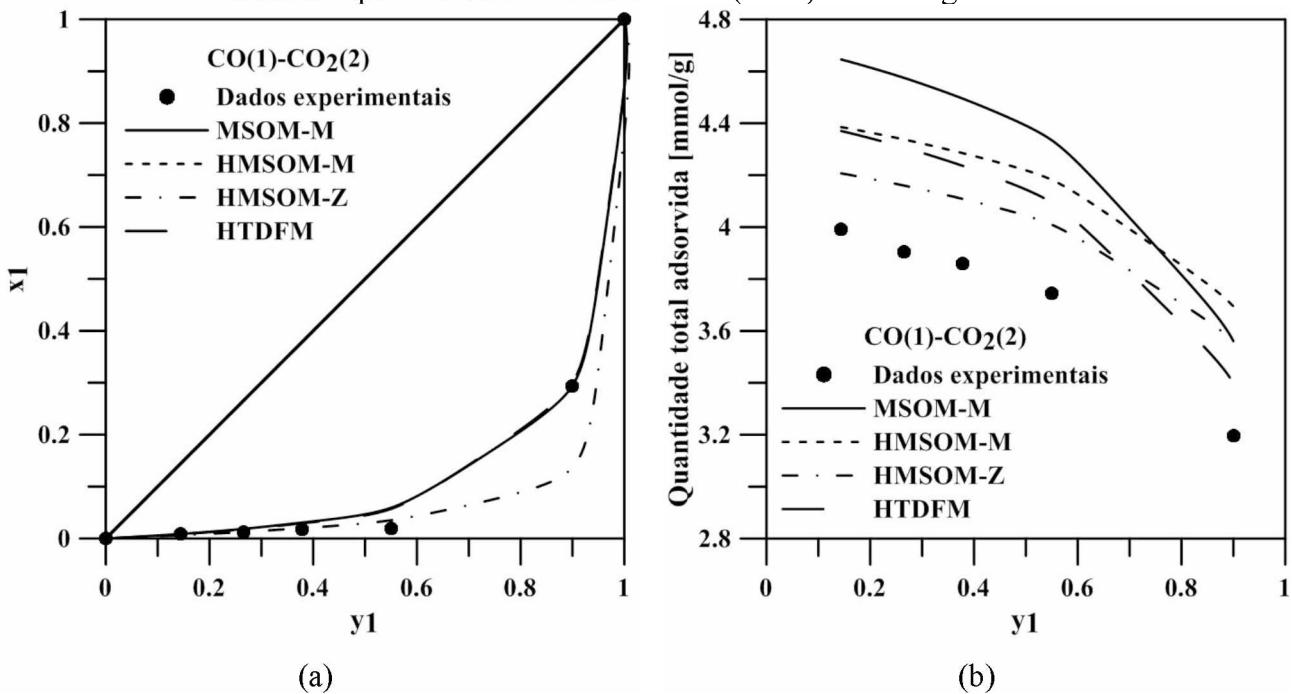


Figura 5.11 Equilíbrio de fases na adsorção de CO-CO₂ em Linde 5A a 298,15 K e 21,69 bar.
Dados experimentais de Chen e Ritter (1990) e modelagem realizada.



5.3.5. Adsorção de CH₄ e CO₂ em Zeochem Co. zeólita 5A a 303 K, 4 bar e 6 bar

Os resultados obtidos relativos à predição do comportamento das misturas binárias CH₄ e CO₂ em zeólita 5A são apresentados na Tabela 5.10. Nesta Tabela são apresentados os desvios médios relativos referentes às frações molares de todos os componentes (x_i) e à quantidade total adsorvida (N_T). A Figura 5.12 apresenta os digramas de fase para os sistemas estudados.

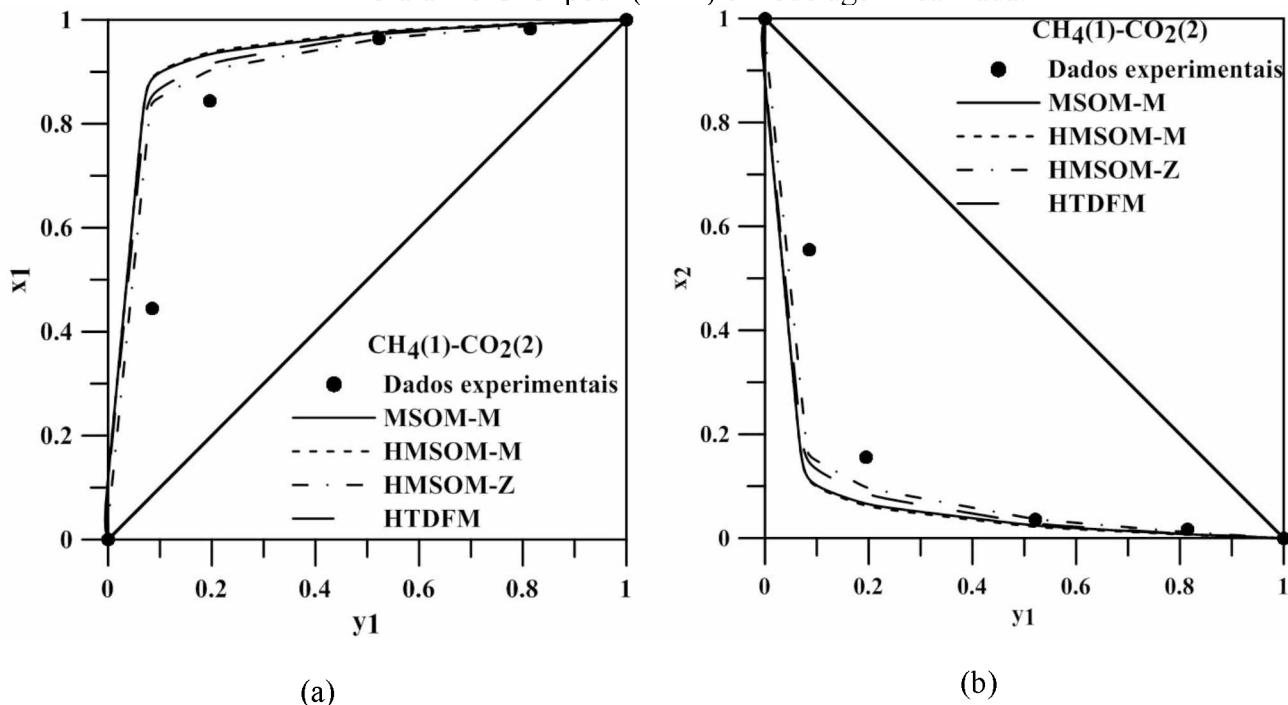
Para o sistema em questão, houve discreta diferença entre os valores preditos. Quando à predição fração molar dos componentes, o HMSOM-Z foi mais hábil para representar o sistema em toda faixa experimental, apesar de os modelos representarem o comportamento qualitativo do sistema.

Por fim, em relação aos dados modelados nesta seção e na seção anterior (Dados de Chen e Ritter (1990)), as misturas anteriores foram obtidas em uma região de maior pressão, onde para os componentes puros observa-se aproximação da região de saturação. Um experimento realizado na região de saturação pode ter resultados com maior dependência da heterogeneidade do sólido, uma vez que os adsorbatos competem entre si pelos sítios ativos. Como pode ser verificado na Figura 5.4(a), nas pressões de 4 e 6 bar o sólido ainda não está saturado com metano.

Tabela 5.10 Desvios obtidos na predição da adsorção de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) em zeólita 5A à 303,15 K. Dados experimentais de Mofarahi e Gholipour (2014).

Sistema (1)-(2)	Modelo	DMR(%)		
		x_1	x_2	N_T
$\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ($P=4,00 \text{ bar}$)	MSOM-M	27,92	55,62	19,41
	HMSOM-M	28,14	58,99	17,3
	HMSOM-Z	23,99	35,07	19,51
	HTDFM	25,38	47,74	21,62
$\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ($P=6,00 \text{ bar}$)	MSOM-M	30,48	69,9	12,59
	HMSOM-M	31,06	72,85	11,46
	HMSOM-Z	26,46	55,83	13,21
	HTDFM	28,48	66,8	14,11

Figura 5.12 Equilíbrio de fases na adsorção de $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em zeólita 5A a 303,15 K e 4 bar. (a) Fração molar adsorvida de CH_4 . (b) Fração molar adsorvida de CO_2 . Dados experimentais de Mofarahi e Gholipour (2014) e modelagem realizada.



5.3.6. Adsorção de metano-etano-propano-butano em MFI

Muitos das misturas adsorvidas até agora avaliadas tratavam de moléculas com diferença de tamanho além de moléculas polares e apolares. Seria interessante estudar o efeito da diferença de tamanho e heterogeneidade do sólido para moléculas apolares para que os efeitos de polaridade estivessem pouco colaborando com o processo adsorptivo e, assim, melhor pudessem ser avaliados

os outros potenciais. Uma mistura de hidrocarbonetos adsorvida a alta pressão seria interessante para observação destes fenômenos. Os resultados obtidos relativos à predição do comportamento das misturas binárias e ternárias em zeólita silicalita MFI são apresentados na Tabela 5.11. Nesta Tabela são apresentados os desvios médios relativos referentes às frações molares de todos os componentes (x_i) e à quantidade total adsorvida (N_T).

Tabela 5.11 Desvios obtidos na predição da adsorção de metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}) em silicalita MFI 300,15 K. Dados experimentais de Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990)

Sistema	Modelo	DMR(%)			
		x_1	x_2	x_3	N_T
$\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ (P=6,55 bar)	MSOM-M	52,54	9,37	-	2,98
	HMSOM-M	73,90	5,62		1,67
	HMSOM-Z	27,52	1,05		3,15
	HTDFM	73,34	4,68		5,77
$\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ (P=3,45 bar)	MSOM-M	32,19	3,29		13,83
	HMSOM-M	17,48	1,45		13,18
	HMSOM-Z	42,83	4,60		13,25
	HTDFM	61,12	5,92		11,78
$\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ (P=3,45 bar)	MSOM-M	38,30	8,46		2,54
	HMSOM-M	12,86	1,62		1,03
	HMSOM-Z	9,53	1,00		5,06
	HTDFM	106,97	25,63		6,27
$\text{CH}_4\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (P=3,45 bar)	MSOM-M	57,72	5,81		7,21
	HMSOM-M	14,07	1,12		6,45
	HMSOM-Z	52,28	5,37		9,76
	HTDFM	98,44	9,00		2,33
$\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ (P=3,45 bar)	MSOM-M	91,38	19,46	11,72	5,20
	HMSOM-M	148,84	2,22	4,39	3,72
	HMSOM-Z	70,84	1,81	1,39	4,40
	HTDFM	276,67	60,95	38,38	8,97
$\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (P=3,45 bar)	MSOM-M	38,93	29,49	12,29	6,43
	HMSOM-M	64,27	46,07	20,75	6,81
	HMSOM-Z	36,51	22,65	7,12	4,16
	HTDFM	122,75	153,50	56,30	16,61
$\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (P=3,45 bar)	MSOM-M	4970,05	26,35	9,15	1,03
	HMSOM-M	11463,27	64,68	22,49	0,66
	HMSOM-Z	8099,83	56,48	12,56	0,87
	HTDFM	26517,23	76,04	31,20	3,18

De forma geral, o HTDFM apresenta a predição mais fraca dentre todos os sistemas avaliados. Ao contrário dos outros sistemas estudados, a predição da quantidade total adsorvida não foi beneficiada pelos modelos heterogêneos. Alguns sistemas foram beneficiados pela inclusão da heterogeneidade e outros não.

Thamm (1987) realizaram um estudo calorimétrico da adsorção de benzeno, n- iso- e ciclo alcanos e álcoois em silicalita. Os autores mostram que a silicalita se comporta como um adsorvente energeticamente homogêneo, contudo, se moléculas com tamanhos muito próximos do diâmetro de poro da silicalita são adsorvidas a estrutura revela sítios de adsorção com diferentes energias. Outro trabalho que também relata experimentalmente a heterogeneidade estrutural em silicalita foi obtido por Guo, Talu e Hayhurst (1989) para adsorção de benzeno, o que corrobora com as observações de Thamm (1987) uma vez que o diâmetro cinético do benzeno (5,349–5,85 Å; LI; KUPPLER; ZHOU, 2009) é muito próximo do diâmetro de poro da silicalita que é da ordem de 5,4 Å (GRAHN; HEDLUND; STEFAN, 2014). Golden e Sircar (1994) reportaram que a silicalita apresenta-se energeticamente homogênea para a adsorção de CO₂, H₂, CH₄, N₂, CO e Ar. Sendo que a maior delas, o CO₂ tem diâmetro cinético de 3,3 Å (LI; KUPPLER; ZHOU, 2009).

Este tipo de heterogeneidade, reportado por Thamm (1987) e Guo, Talu e Hayhurst (1989), devido a natureza do modelo aqui desenvolvido, não seria verificado uma vez que as energias dos sítios são advindas da estrutura em si e não da interação entre adsorvente e adsorbato.

Evidências da heterogeneidade energética devido à organização estrutural podem ser verificadas em alguns trabalhos de simulação molecular (KRISHNA; SMIT; CALERO, 2002; SMIT; LOYENS; VERBIST (1997)), os quais relatam a preferência de alcanos de cadeia linear (C1-C4) em adsorver-se preferencialmente nos canais sinusoidais em detrimento das cavidades.

Logo, a descrição completa do fenômeno ainda é incerta. A Figura 5.4 (b) apresentada anteriormente mostrou lacuna de dados experimentais à baixa pressão e na região de saturação. Esta lacuna de dados pode ter influenciado na correta predição dos parâmetros dos componentes puros e, consequente, na correlação da adsorção das misturas. O impacto da falta de pontos para a regressão de modelos estatísticos será melhor discutido no Capítulo 6.

5.3.7. Adsorção de CH₄ e tetrafluorometano em MFI

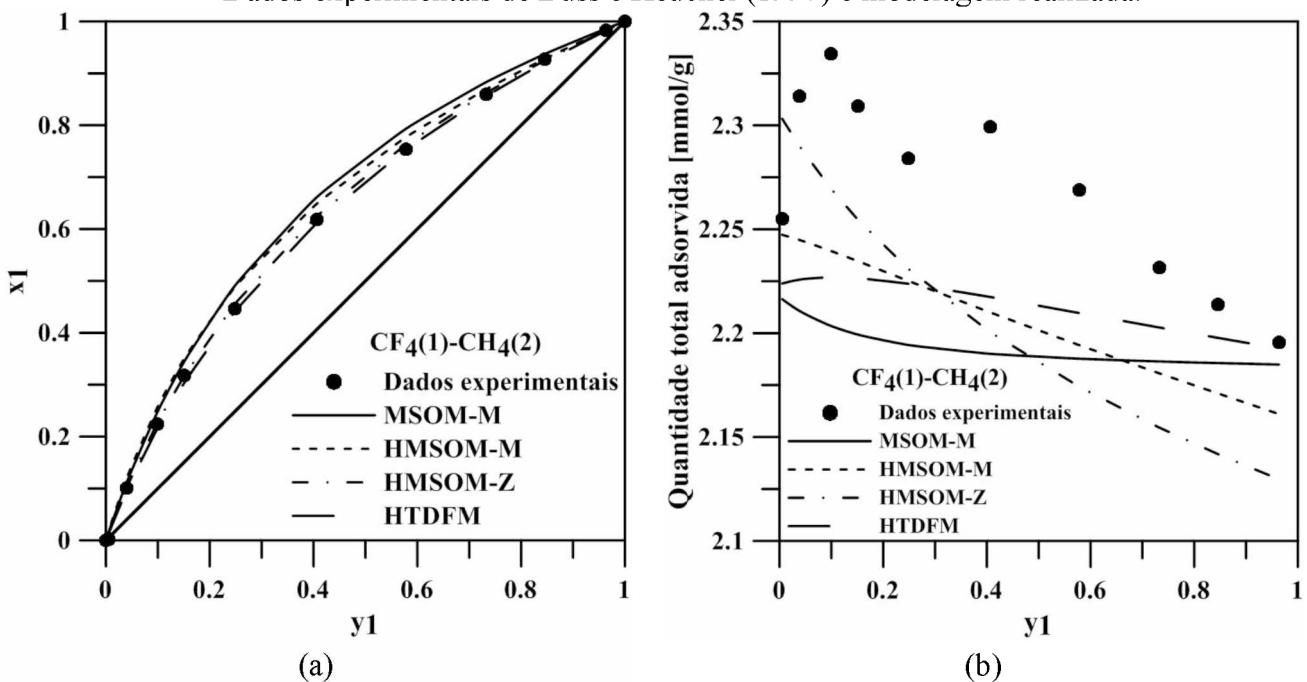
Uma vez que os efeitos de heterogeneidade ainda são incertos para a adsorção de hidrocarbonetos em silicalita, foi selecionado para modelagem um sistema composto por uma molécula apolar e outra polar em pressões ainda mais elevadas. Os resultados obtidos relativos à predição do comportamento das misturas binárias metano (CH₄) e tetrafluorometano (CF₄) em zeólita silicalita são apresentados na Tabela 5.12. Nesta Tabela são apresentados os desvios médios relativos referentes às frações molares de todos os componentes (x_i) e à quantidade total adsorvida (N_T). O diagrama de fase para a representação do comportamento experimental e o predito à 298,15 K e 17 bar é apresentado na Figura 5.13. Na Tabela 5.12 nota-se que o HMSOM-Z é superior ao HMSOM-M e ao MSOM-M para os dois binários estudados.

Heuchel, Snurr e Buss (1997) realizaram estudos via simulação molecular com o método de Monte Carlo da adsorção de CH₄-CF₄ em silicalita e modelaram dados experimentais pelo IAS. Os autores verificaram que a adsorção a baixas pressões seguia o modelo IAS, contudo, para as altas frações de cobertura houve desvios da idealidade. Através do GCMC, os autores mostraram que a heterogeneidade energética gera um efeito de segregação na estrutura cristalina, sendo o metano preferencialmente adsorvido nos canais em zig-zag e o CF₄ nos canais retos. Segundo os autores, as paredes da silicalita, que consistem apenas de átomos de oxigênio são quimicamente homogêneas. Contudo, a variação da forma dos poros cria diferentes regiões e a estrutura afeta a adsorção.

Tabela 5.12 Desvios obtidos na predição da adsorção metano (CH₄) e tetrafluorometano (CF₄) em zeólita silicalita MFI à 298,15 K. Dados experimentais de Buss e Heuchel (1997).

Sistema	Modelo	DMR(%)		
		x_1	x_2	N_T
$\text{CF}_4\text{-CH}_4$ (P=10 bar)	MSOM-M	9,21	7,28	1,48
	HMSOM-M	9,65	8,18	0,94
	HMSOM-Z	6,21	7,31	0,94
	HTDFM	7,69	10,15	1,4
$\text{CF}_4\text{-CH}_4$ (P=17 bar)	MSOM-M	49,39	9,76	3,26
	HMSOM-M	55,89	5,39	2,62
	HMSOM-Z	39,36	1,81	2,88
	HTDFM	38,98	1,88	2,44

Figura 5.13 Equilíbrio de fases na adsorção de $\text{CF}_4\text{-CH}_4$ em zeólita MFI a 298,15 K e 17 bar.
Dados experimentais de Buss e Heuchel (1997) e modelagem realizada.



5.3.8. Adsorção de CO_2 e N_2 e em 13X

Zeólicas 13X são zeólicas muito densas em termos de cátions uma vez que a razão Si/Al é próxima do valor unitário. A adsorção de duas moléculas que possuem quadrupolos nesta estrutura permite tecer importantes considerações acerca do fenômeno em questão. Hefti *et al.* (2015) estudaram a adsorção de CO_2 e N_2 em zeólita 13X e verificaram que o IAS não consegue predizem o comportamento não ideal da mistura obtida experimentalmente e que quanto maior a pressão, maior o desvio da idealidade. A Tabela 5.13 apresenta os resultados para correlação da adsorção binária e a Tabela 5.14 apresenta os desvios calculados para a temperatura de 298 K e pressões de 1,2, 3 e 10 bar. Nestas Tabelas pode ser constatado que a medida que a pressão aumenta, os efeitos da heterogeneidade do sólido são mais expressivos.

Dunne e Myers (1994), via simulação molecular, atribuíram o desvio da idealidade da adsorção de uma mistura de CCl_2F_2 e CO_2 em zeólita 13X à diferença tamanho entre os adsorbitos e não às características estruturais do adsorvente. Como, no presente estudo de caso, CO_2 e N_2 são moléculas de diâmetro cinético relativamente próximos ($3,3 \text{ \AA}$ e $3.64\text{--}3.80$) (GRAHN; HEDLUND; STEFAN, 2014) e, além disso, houve um bom ajuste do HMSOM-Z, é possível supor que o comportamento não-ideal observado não acontece devido à diferença de tamanho mas sim devido a uma contribuição estrutural.

Tabela 5.13 Resultados obtidos na predição da adsorção da mistura binária de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2) em zeólita 13X à 298 K. Dados experimentais de Hefti *et al.* (2015).

Pressão [bar]	Dados experimentais			Dados preditos							
	y_1	x_1	N_T [mmol/g]	y_1	N_T	y_1	N_T	y_1	N_T	y_1	N_T
1,2	0,01	0,86	1,48	0,60	1,19	0,65	1,07	0,70	1,16	0,61	0,95
	0,05	0,96	3,39	0,88	3,15	0,92	2,72	0,94	2,76	0,93	2,70
	0,42	1,00	4,82	0,97	5,07	0,99	4,98	0,99	4,97	0,99	4,92
3	0,01	0,92	3,12	0,74	3,08	0,77	2,55	0,81	2,57	0,78	2,45
	0,23	0,98	5,07	0,92	5,52	0,97	5,27	0,98	5,26	0,99	5,15
	0,60	0,99	5,61	0,96	5,92	0,99	5,80	0,99	5,82	1,00	5,71
10	0,12	0,92	1,04	0,83	6,37	0,93	5,74	0,95	5,69	0,97	5,48
	0,39	0,98	1,37	0,89	6,70	0,97	6,16	0,98	6,16	0,99	6,06
	0,69	1,00	1,69	0,94	6,66	0,99	6,27	0,99	6,30	1,00	6,28

Tabela 5.14 Desvios obtidos na predição da adsorção de dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2) em zeólita 13X à 298 K. Dados experimentais de Hefti *et al.* (2015).

Sistema	Modelo	DMR(%)		
		x_1	x_2	N_T
$\text{CO}_2\text{-N}_2$ (P=1,2 bar)	MSOM-M	13,95	2900,886	10,82
	HMSOM-M	10,16	1028,54	17,07
	HMSOM-Z	7,33	718,98	14,1
	HTDFM	10,92	564,66	19,44
$\text{CO}_2\text{-N}_2$ (P=3 bar)	MSOM-M	9,72	298,36	5,1
	HMSOM-M	5,69	80,72	8,49
	HMSOM-Z	4,28	62,9	8,37
	HTDFM	5,52	92,58	8,3
$\text{CO}_2\text{-N}_2$ (P=10 bar)	MSOM-M	8,26	546,99	12,55
	HMSOM-M	0,58	53,04	3,61
	HMSOM-Z	1,00	23,64	3,42
	HTDFM	2,21	61,53	1,53

5.4. Conclusão

O número de parâmetros adicionais dos modelos heterogêneos (HMSOM) em relação ao modelo MSOM-M não foi capaz de garantir a correlação de misturas de forma expressivamente significativa quando adsorvidas em zeólitas. Em termos de engenharia, o MSOM-M é um modelo de fácil uso e representa consistentemente sistemas adsorvidos com características variadas.

CAPÍTULO 6. UM CAMPO DE FORÇA PARA ADSORÇÃO EM SILICALITA E H-MORDENITA: INVESTIGAÇÃO FENOMENOLÓGICA E OPORTUNIDADES DE USO PRÁTICO

6.1. Introdução

A simulação molecular, como pontuado no Capítulo 2, veio para dar nova face para as ferramentas preditivas de engenharia. Os fenômenos que no passado podiam ser explicados através de especulações do autor com base nos conhecimentos da física do fenômeno, agora podem ser avaliados através de uma simulação (MACEDONIA; MAGINN, 1999).

Obviamente, muito ainda precisa ser discutido quanto à correta definição dos parâmetros da modelagem para conferir realismo à simulação, mas a ciência caminhou nas últimas décadas de já conhecer razoavelmente os comportamentos gerais de alguns sistemas de interesse industrial como é o caso da adsorção de alcanos puros e suas misturas em zeólicas, principalmente a silicalita (SMIT; MAESEN, 2008a).

Quanto à adsorção destes compostos, os primeiros trabalhos de simulação datam da década de 1990 (DU *et al.*, 1998), conforme 2.8.1 do Capítulo 2. A importância da separação de alcanos de cadeia curta se dá pela mistura dos mesmos ser uma das etapas que mais consomem energia durante o processo de refino do petróleo, envolvendo vários estágios de destilação e processos de criogenia. Muito se especula sobre a elaboração de colunas de adsorção eficientes para a realização da separação (BANERJEE; LIU; THALLAPALLY, 2015).

No Capítulo anterior desta tese, o modelo MSOM-M obteve bons desempenhos para correlação de algumas das misturas de hidrocarbonetos de um até quatro carbonos para os dados de Abdul-Rehman; Hasanain; Loughlin, (1990) em silicalita. Contudo, em diversos momentos neste trabalho e para este sistema em questão, a falta de ajuste de modelos estatísticos foi atribuída ao uso de isotermas incompletas para estimativa dos parâmetros dos modelos (sem dados suficientes na região de saturação e/ou região de Henry).

Este Capítulo vem apresentar uma breve discussão para este tema e comentar a importância da simulação molecular como geradora de “pontos experimentais adicionais” de isotermas de puros para a correta estimativa dos parâmetros dos modelos estatísticos.

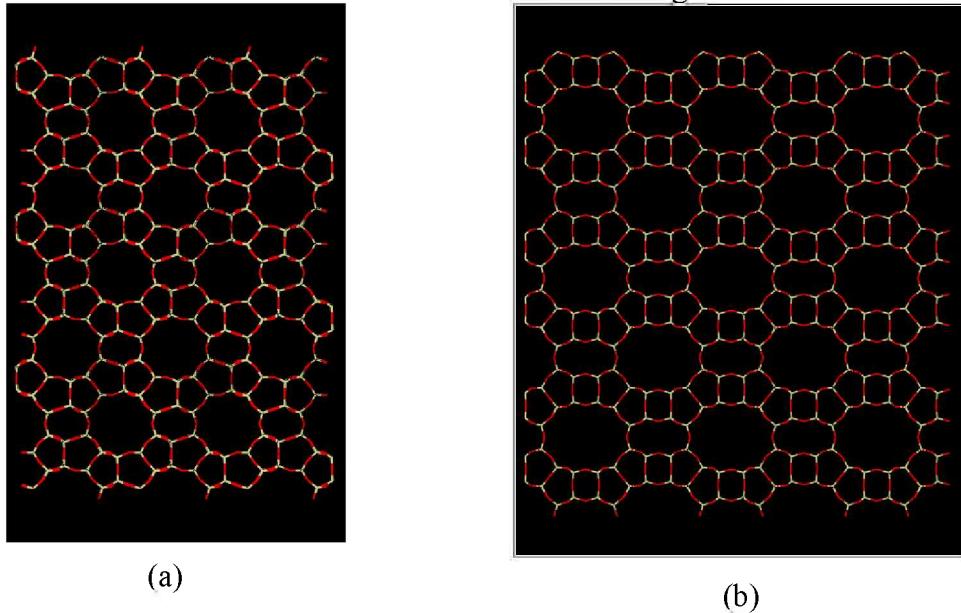
Falando sobre a falta de dados experimentais, como já pontuado na introdução desta tese, muitos dados experimentais estão limitados ao acesso de regiões de altíssima e baixíssima pressão. É justamente nestas regiões que são obtidas informações sobre os parâmetros de interação lateral dos adsorbatos (alta pressão ou alta fração de cobertura) e interação adsorvente-adsorbato (baixa pressão ou baixa fração de cobertura, quando as interações adsorbato-adsorbato podem ser negligenciadas). Por exemplo, a capacidade de adsorção do sólido, no caso do MSOM-M representado pelo parâmetro W^* , precisa de dados na região de saturação.

Segundo Brandani e Ruthven (2003), a coleta de dados de adsorção gasosa binária através dos métodos tradicionais é tediosa e demanda muito tempo para realização dos experimentos. Assim, espera-se que o uso de simulação molecular para determinar a adsorção de gases puros em regiões de pressão de difícil manipulação experimental possa melhor a qualidade da correlação através de modelos termodinâmicos e consequentemente a representação das misturas.

É importante salientar que a simulação molecular tem funcionado bem para a predição do comportamento de gases puros, contudo, para a simulação de misturas é necessário o conhecimento da interação entre os adsorbatos que tem por limitação a necessidade de novos estudos sobre o campo de força. Nem sempre, os parâmetros cruzados podem ser calculados por simples regras de combinação. Além disso, hoje já estão disponíveis diversas isotermas de gases puros na literatura para a validação da simulação molecular e escassos dados de misturas. Para mais, na literatura, modelos estatísticos robustos e muito bem fundamentados também estão disponíveis.

Os campos de força para representação da silicalita, comumente são utilizados como base para estudo da obtenção de novos de campos de força para outros materiais zeolíticos. Uma zeólita que carece de estudos em simulação molecular é a mordenita (estrutura tipo MOR). MFI e MOR apresentam similaridade na geometria (as duas são constituídas predominantemente por estruturas que se organizam em dois tipos de canais). A Figura 6.1 apresenta a vista ao longo do eixo b para a MFI e do eixo c para a MOR.

Figura 6.1 Vista das estruturas tipo (a) MFI [0 1 0] e (b) MOR [0 0 1]. Átomos de oxigênio em vermelho e silício em bege.



Fonte: IZA-IC (2017)

Sobre as zeólitas tipo mordenita, faz-se necessário o desenvolvimento de um campo de força eficiente para a representação de moléculas apolares e polares em sua estrutura. As mesmas já têm aplicação industrial consolidada como a remoção de silanos de hidratos metálicos, hidrocarbonetos e gases ácidos; remoção de Hg, SO₂, HCl e NO_x de misturas gasosas; e separação do ar (SIRCAR; MYERS, 2003).

Em virtude do exposto, o presente Capítulo visou:

- a) avaliar o uso de isotermas de simulação molecular para estimação dos parâmetros de um modelo estatístico para representação dos adsorbatos puros de um sistema. Este efeito é avaliado sobre a nova estimativa de parâmetros de modelos estatísticos visando à predição do comportamento de misturas. O modelo a ser testado é o MSOM-M.
 - b) avaliar a diferença de tamanho como uma possibilidade para a estimativa dos parâmetros cruzados de misturas ternárias e quaternária envolvendo hidrocarbonetos em silicalita.
 - c) apresentar um campo de força transferível de silicalita para H-mordenita.

6.2. Metodologia

6.2.1. Sistemas avaliados

Dois sistemas avaliados nos Capítulo anteriores foram selecionados para o presente estudo:

- Adsorção de sistemas ternários e quaternário envolvendo metano-etano-propano-butano à 300 K e pressões de 3,45 e 6,55 bar em MFI ($\text{Si}/\text{Al}=\infty$). Dados obtidos por Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990);
- Adsorção binária de CO_2 -Propano e H_2S -Propano à 303,15 K e pressões menores que 0,5 bar em zeólita H-mordenita. Dados obtidos por Talu e Zwiebel (1986).

6.2.2. Campo de força

A estrutura da MFI foi obtida no trabalho de Olson *et al.* (1981). A estrutura consiste de uma unidade de célula ortorrômbica a qual consiste de 288 átomos (silício e oxigênio) e tem as seguintes dimensões: $a=20,04$; $b=19,92$ e $c=13,42$ Å e densidade de $1,785 \text{ g/cm}^3$.

A estrutura da mordenita foi obtida no banco de dados IZA. A mesma também é ortorrômbica e a unidade de célula contém 144 átomos com $a=18,26$; $b=20,53$ e $c=7,54$ Å com densidade de $2,13 \text{ g/cm}^3$. Ambas as zeólitas foram simuladas em uma supercélula com 27 unidades cristalinas ($3\times 3\times 3$). A estrutura cristalina que foi simulada é rígida, uma vez que na literatura já foi mostrado que a flexibilidade do cristal tem pouco efeito na adsorção de moléculas pequenas (VLUGT, THIJS; SCHENK, 2002). Como zeólitas são materiais cristalinos com pequenas flutuações na estrutura, potenciais relativos aos diedros não foram incluídos no campo de força.

Neste trabalho, as forças de van der Waals foram representadas pelo potencial de Lennard-Jones (LJ).

O campo de força utilizado para os sólidos foi o proposto por June, Bell e Theodorou (1990) *apud* Makrodimitris; Papadopoulos e Theodorou (2001) (Tabela 6.1) para adsorção em silicalita. Neste campo de força, apenas átomos de oxigênio interagem pelas forças de van der Waals descritas pelo potencial LJ. É importante salientar que neste modelo a contribuição das forças de repulsão-

dispersão da zeólita é representada apenas em termos dos oxigênios da estrutura devido às polarizabilidades muito baixas dos átomos de silício. Esta é uma prática muito comum também em campos de força contendo alumínio e cátions, porque o alumínio é pouco polarizável como o silício frente a polarizabilidade dos cátions (MAURIN *et al.*, 2006).

No trabalho de June, Bell e Theodorou (1990), o termo de dispersão foi determinado pela aproximação de Slater-Kirkwood e o termo de repulsão foi determinado em função do termo de dispersão e do raio de van der Waals do átomo de oxigênio. Estes parâmetros foram utilizados com sucesso para representação da adsorção de alcanos de cadeia curta na referência em questão.

Tabela 6.1 Campo de força para a silicalita

Par	ε_{ij}/k [K]	σ_{ij} [Å]
Si-Si	0,0	0,0
O-O	89,6	2,806

Fonte: June, Bell e Theodorou (1990)

Os parâmetros da Tabela 6.1 também foram utilizados para representar o oxigênio na estrutura da H-mordenita. É importante comentar que a zeólita H-mordenita não é uma zeólita puramente silícica. Sua forma mais comum apresenta Si/Al=6 (MACEDONIA *et al.*, 2000). Na maioria dos campos de força tradicionais, o Al não interage por forças dispersivas, sendo justificável a sua representação no campo de força quando cátions são representados na composição da estrutura. No caso das zeólitas ácidas, já é sabido pela comunidade científica que o próton, H^+ , se liga ao sítio do oxigênio, formando um sítio de Brönsted. Pelo menos no caso do CO_2 , dados experimentais já mostraram que a molécula em questão interage com o sítio O do grupo OH (BUSCA, 2017). Logo, parece razoável, aproximar o comportamento obtido para simulação da adsorção de uma molécula polar em uma zeólita ácida do comportamento obtido em uma zeólita *all-silica*. Por conseguinte, a modelagem realizada neste Capítulo fez uso de uma estrutura tipo MOR puramente silícica.

Os hidrocarbonetos (para a adsorção em MFI e C_3H_8 em MOR) foram modelados de acordo com o campo de força TraPPE. Todos os parâmetros utilizados tais como comprimento de ligação (fixo em 1,54 Å para todos os pares apresentados), parâmetros de Lennard-Jones, parâmetros para

avaliar as energias de flexão e torção estão disponíveis em Martin e Siepmann (1998) que otimizaram os parâmetros na descrição do equilíbrio de fases. O campo de força TraPPE, apresenta uma abordagem simples para a representação de diversas moléculas em equilíbrio de fase e, no caso dos hidrocarbonetos, os grupos CH₃, CH₂ e CH são considerados pseudo-átomos (*United atoms*, UA). Diversos são os trabalhos que já utilizaram o TraPPE para representar as propriedades PVT de alkanos (CHEN, J. L. *et al.*, 2017; HARWOOD; PETERS; SIEPMANN, 2015; MICHALIS *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2013).

Vlugt; Krishna e Smit (1999) utilizaram o campo de força TraPPE com modificações para representação dos hidrocarbonetos (alkanos lineares e ramificados) e ajustaram as interações binárias entre os pseudoátomos dos adsorbatos e o sítio da zeolita (oxigênio) para representação da adsorção em silicalita. Estes autores obtiveram boa correlação de alkanos puros e misturas binárias. Este resultado é um indicativo de que parâmetros que representam os adsorbatos quando puros podem ser utilizados para representá-los quando confinados.

A literatura, quanto à escolha de representar todos os átomos (abordagem *all-atom*) ou *united atom* já está bem sedimentada quanto à adsorção de alkanos em silicalite e é consenso que as duas apresentaram resultados comparáveis (KRISHNA; SMIT; CALERO, 2002). A Tabela 6.2 apresenta os parâmetros relativos ao potencial LJ:

Tabela 6.2 Parâmetros relativos ao campo de força LJ

Pseudoátomo	ε_{AB}/k [K]	σ_{AB} [Å]
CH ₄	148,0	3,73
CH ₃	98,0	3,75
CH ₂	46,0	3,95

Fonte: Martin e Siepmann (1998)

Neste trabalho, para o CO₂, foram selecionados dois modelos: um modelo de um único centro, denominado *United Atom* (UA) (IWAI *et al.*, 1995) e um modelo do tipo *all atom* (POTOFF; SIEPMANN, 2001). Neste último campo de força (TraPPE), a distância C-O é de 1,16 Å e o ângulo O-C-O é fixo em 180°. Detalhes dos campos de força são apresentados na Tabela 6.3:

Detalhes dos campos de força são apresentados na Tabela 6.3: Um detalhe importante, quanto à simulação utilizando o CO₂ via modelo TraPPE, é o de que quando o mesmo foi utilizado, cargas parciais foram utilizadas para os átomos de silício (+2 e) e oxigênio do sólido (-1e) (MAKRODIMITRIS; PAPADOPoulos; THEODOROU, 2001).

Para a modelagem do H₂S um modelo UA otimizado de forma a representar a densidade do gás até a pressão de 20 bar.

Tabela 6.3 Campo de força para o CO₂ e H₂S

Nomenclatura	Par	ε_{AB}/k [K]	σ_{AB} [Å]	q [e]
UA ^a	CO ₂ -CO ₂	236,10	3,72	-
TraPPE ^b	C-C	27,0	2,80	0,7
	O-O	79,0	3,05	-0,35
UA ^c	H ₂ S-H ₂ S	265,0	3,82	-

Fonte: Iwai *et al.* (1995)^a; Potoff e Siepmann (2001)^b; Autoria própria (2017)^c.

Como o modelo MSOM-M calcula a energia configuracional através da diferença de tamanho (vide Eq. 3.2), neste Capítulo, os parâmetros de energia cruzados, por analogia, foram calculados utilizando uma regra de combinação que pondera o efeito do tamanho relativo das moléculas no parâmetro de energia cruzado (Eq. 6.1). A Eq. 6.1 faz uma adaptação da média aritmética, uma vez que se $\sigma_i = \sigma_j$ temos esta média. Sabendo-se que σ é a distância finita para a qual o potencial interpartícula é nulo, quando maior este parâmetro maior é a molécula. Através da Eq. 6.1, moléculas maiores terão maior contribuição para o parâmetro de energia cruzado. Esta regra de combinação, neste trabalho, será chamada de WSD (*Weight by Size Difference*).

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\frac{\sigma_i}{\sigma_j} \varepsilon_{ii} + \frac{\sigma_j}{\sigma_i} \varepsilon_{jj}}{2} \quad (6.1)$$

Para o cálculo de σ_{ij} foi utilizada a média aritmética:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (6.2)$$

6.2.3. Detalhes da simulação molecular

O software Cassandra V.1.2 (SHAH *et al.*, 2017) foi utilizado para realizar simulações tipo GCMC e calcular as isotermas de adsorção. Nos cálculos realizados, a mesma probabilidade de movimento (translação, rotação, translação, inserção, deleção e *regrow*) foi utilizada em todas as simulações. Nas etapas de equilibração e produção pelo menos 10^6 passos foram utilizados em cada uma delas. Quanto maior o tamanho da cadeia e nível de saturação do sólido, maior foi o número de passos. Condições de contorno periódicas foram aplicadas. As interações entre os átomos não ligados foram considerados zero para distâncias acima de 14 Å.

Para a comparação de simulação molecular e dados experimentais, foi considerado tanto para a adsorção em silicalita quanto para a adsorção em H-mordenita, a presença de 20% de ligante no pélete.

Para a simulação da adsorção, utilizando-se o método GCMC faz-se necessário conhecer a correlação entre o potencial químico da espécie a ser adsorvida e a pressão da fase fluida uma vez que no *ensemble* Grande Canônico o potencial químico, o volume e a temperatura são fixados e as isotermas de adsorção são representadas como quantidade adsorvida em função da pressão. Assim, inicialmente, os modelos moleculares dos adsorbatos foram empregados para realizar simulações do tipo GCMC, em fase fluida, para se obter a relação entre o potencial químico da espécie e a pressão a uma dada temperatura fixa. Para se checar a confiabilidade dessa relação, os resultados de densidade dos gases puros nas temperaturas e pressão de interesse foram comparados com dados experimentais retirados reportados por Younglove e Ely (1987) para hidrocarbonetos e NIST (2017) para demais moléculas.

A mais direta manifestação da heterogeneidade energética da adsorção de um gás puro é a diminuição do calor isostérico de adsorção (Q_{st}) com o aumento da quantidade adsorvida (W). A manipulação da equação de Clausius-Clapeyron (2.1), mostra que para gases puros (KARAVIAS; MYERS, 1991; VUONG; MONSON, 1996):

$$Q_{st} = H_{bulk} - \left(\frac{\partial E_{TOTAL}}{\partial W} \right)_{T,V} \quad (6.3)$$

na qual H_{bulk} é a entalpia da fase fluida em equilíbrio. H_{bulk} pode ser estimada pela média da simulação GCMC da fase fluida. $\left(\frac{\partial E_{TOTAL}}{\partial W} \right)_{T,V}$ pode ser obtida através da aproximação numérica dos resultados obtidos para a simulação GCMC da adsorção, sendo que E_{TOTAL} é a energia interna de uma adsorbato na fase adsorvida. E_{TOTAL} contabiliza a soma das interações de todas as moléculas adsorvidas entre si e com o sólido. A aproximação da derivada da Eq. 6.4 foi realizada pela seguinte formulação (VUONG; MONSON, 1996):

$$\left(\frac{\partial E_{TOTAL}}{\partial W} \right)_{T,V} = \frac{< UW > - < U > < W >}{< W^2 > - < W >^2} \quad (6.4)$$

As simulações realizadas em silicalita foram comparadas com o campo de força otimizado por Du *et al.* (1998) e a modelagem utilizada por Lu, Wang e Liu (2003) os quais fizeram uso do campo de força otimizado por Vlugt *et al.* (1998).

As simulações realizadas em mordenita foram comparadas com modelagem estatísticas realizadas na literatura e com o MSOM-M, já que não foram encontrados dados de simulação molecular deste sistema.

6.2.4. Detalhes da modelagem estatística

De posse das isotermas simuladas para os alcanos puros, os parâmetros do modelo MSOM-M foram obtidas via regressão dos dados das isotermas simuladas. A esta modelagem, chama-se aqui de MSOM-M2. De posse destes parâmetros, as misturas binárias e ternárias foram correlacionadas pelo modelo. Os resultados desta modelagem foram comparados com os obtidos no Capítulo anterior (sigla MSOM-M). Detalhes sobre os sistemas de adsorção experimental consultados na literatura são apresentados na Tabela 6.4. Nesta Tabela são mostradas informações sobre os componentes puros e sobre as misturas que serão utilizadas posteriormente à etapa de estimação de parâmetros.

Tabela 6.4 Relação de informações experimentais para a adsorção em silicalita a 300 K.
 N_p =Número de pontos experimentais. P_{int} =intervalo de pressão

Sistema adsorvido	N_p	P_{int} [bar]
CH ₄	17	0,08-16,66
C ₂ H ₆	10	0,009-2,90
C ₃ H ₈	15	0,002-3,42
C ₄ H ₁₀	11	0,0005-1,15
CH ₄ (1)-C ₂ H ₆ (2)	12	3,55
CH ₄ (1)-C ₃ H ₈ (2)	12	3,55
C ₂ H ₆ (1)-C ₃ H ₈ (2)	6	3,55
CH ₄ (1)-C ₄ H ₁₀ (2)	10	3,55
CH ₄ (1)-C ₂ H ₆ (2)-C ₃ H ₈ (3)	5	3,55
CH ₄ (1)-C ₂ H ₆ (2)-C ₄ H ₁₀ (3)	5	3,55
CH ₄ (1)-C ₃ H ₈ (2)-C ₄ H ₁₀ (3)	5	3,55

Fonte: Adaptado de Abdul-Rehman; Hasanain e Loughlin (1990)

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Adsorção de alcanos puros em silicalita

Escolhido o campo de força, foram realizadas simulações moleculares de forma a representar a adsorção de etano, n-propano e n-butano em silicalita a 300 K. A Tabela 6.5 apresenta o número de pontos obtidos via Simulação Molecular (N_p) para cada isoterma monocomponente bem como também o intervalo de pressão simulado.

Tabela 6.5 Relação de informações obtidas via simulação molecular sobre a adsorção em silicalita a 300 K. N_p =Número de pontos experimentais. P_{int} =intervalo de pressão

Substâncias Puras	Sólido	N_p	P_{int} [bar]
CH ₄	Silicalita	8	0,003-131,9
C ₂ H ₆		8	0,0001-13,01
C ₃ H ₈		9	0,0004-7,8
C ₄ H ₁₀		10	0,0001-1,14

Comparando a Tabela 6.5 com a Tabela 6.4 é possível perceber que o intervalo de pressão selecionado para a predição das isotermas extrapola o limite experimental. Por exemplo, para o metano em silicalita, os dados experimentais de pressão estavam entre 0,08 e 16,66 bar e a curva simulada vai de 0,003 a 131,9 bar. Estas condições foram intencionalmente escolhidas de forma a cobrir uma região experimental inexplorada. Limites inferiores de pressão foram fixados para as demais moléculas, devido às suas pressões de saturação menores.

As Figuras 6.2 e 6.3 representam as isotermas graficamente utilizando os parâmetros do modelo MSOM-M obtidos por diferentes abordagens (MSOM-M com dados experimentais, MSOM-M2 com dados simulados). Nestas Figuras também é possível comparar dados experimentais e simulados.

No trabalho de Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990), não foi informada a incerteza na medida nos dados experimentais. Logo, considera-se os valores adotados nos Capítulos anteriores: 5% para os gases puros e 4% para misturas. A análise das Figuras 6.2 e 6.3 permite a constatação de que dados experimentais e simulação molecular são correspondentes para expor a situação física do fenômeno. As simulações realizadas utilizando o campo de força preditivo foram similares às simulações utilizando parâmetros ajustados de Du *et al.* (1998) e de Lu, Wang e Liu (2003). Os campos de força de Du *et al.* (1998) e o utilizado neste trabalho apresentam divergência para a adsorção dos gases CH₄ e C₂H₆ a altas pressões. Contudo, não estão disponíveis dados experimentais para comparação.

Os dados de simulação molecular apresentados para predição das isotermas dos gases puros foram obtidos unicamente via regra de combinação dos parâmetros no campo de força apresentado neste trabalho. A boa correlação obtida, contradiz Pascual *et al.* (2003), segundo os quais o uso de regras de combinação para estimativa dos parâmetros cruzados LJ a partir de dados da fase *bulk* é insuficiente para a predição da adsorção de alcanos em silicalita.

Figura 6.2 Dados experimentais, simulação molecular e ajuste da adsorção de metano (a) e etano (b) puros em silicalita a 300 K

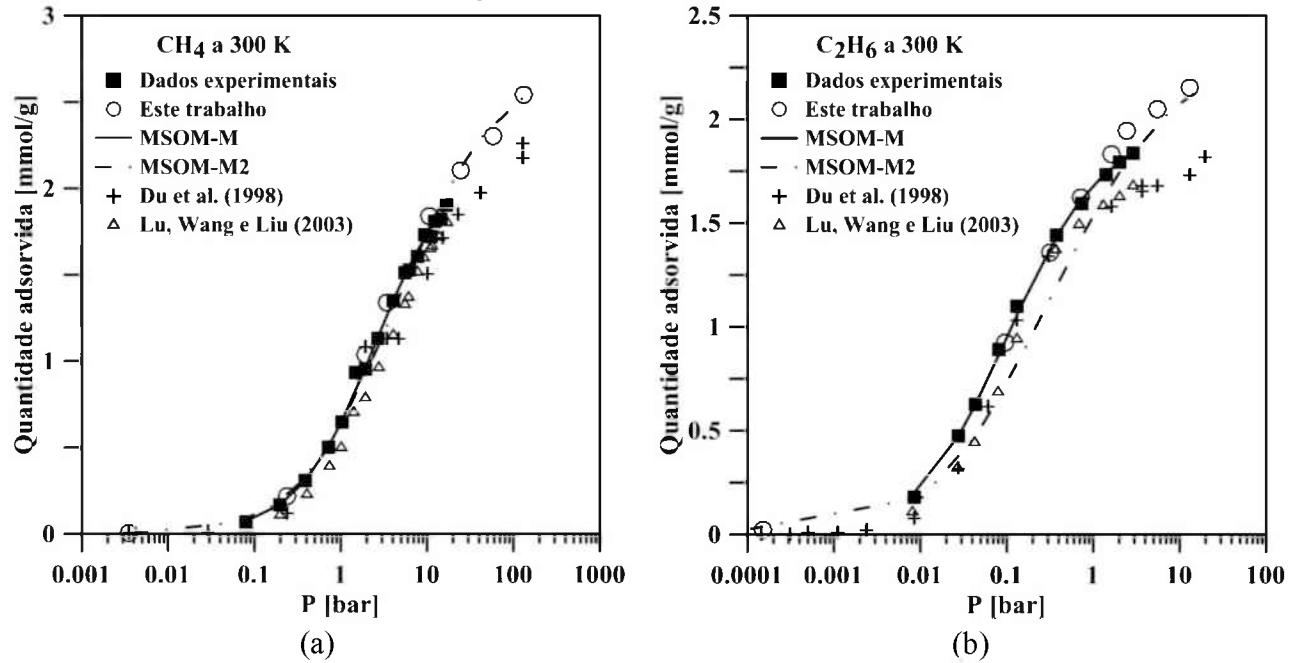
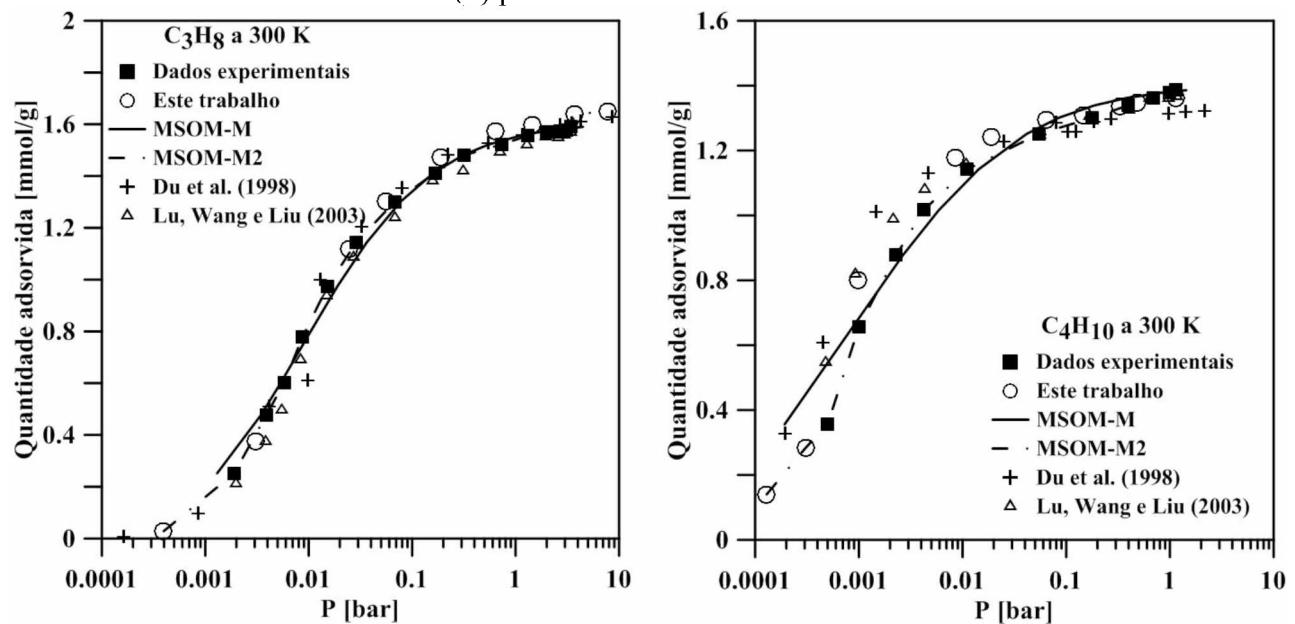


Figura 6.3 Dados experimentais, Simulação Molecular e ajuste da adsorção de propano (a) e butano (b) puros em silicalita a 300 K



De forma a investigar as diferenças entre os dois campos de força (o utilizado neste trabalho e o utilizado por Du *et al.* (1998), alguns detalhes sobre o segundo campo são apresentados a seguir. Quanto aos alcanos, os mesmos foram representados por parâmetros LJ tipo UA que ajustam dados de equilíbrio líquido-vapor. Os mesmos são muito similares ao TraPPE. Para o metano, os parâmetros LJ foram consultados no trabalho de Verlet e Weis (1972) e demais no trabalho de Siepmann e Martin (1997). Potenciais devido aos ângulos e torção foram omitidos nesta tese, mas os mesmos são similares aos consultados no modelo TraPPE. Os parâmetros cruzados relativos à interação adsorbato-adsorbato foram obtidos pelas regras de combinação de Jorgensen, para as quais ε_{ij}/k e σ_{ij} são obtidos via média geométrica. As interações entre o oxigênio da zeólita e os adsorbatos foram ajustados de forma a representar os dados experimentais. A comparação entre os campos de força é apresentada na Tabela 6.6.

A avaliação da Tabela 6.6 mostra que as maiores diferenças entre o campo de força, no que tange aos parâmetros LJ, estão nos parâmetros que descrevem a interação entre os pares O-CH₄ e O-CH₃, parâmetros importantes para a descrição da adsorção de metano e etano puros em silicalite. Os maiores parâmetros de energia cruzados utilizados neste trabalho (maior interação entre adsorvente-adsorbato) justificam maiores quantidades adsorvidas. Os menores diâmetros de colisão utilizados neste trabalho permitem saturação com maior número de moléculas.

Na Tabela 6.7 é possível visualizar os parâmetros estimados para o modelo MSOM-M. Comparando os parâmetros figurados em cada abordagem (MSOM-M e MSOM-M2), nota-se que a regressão com dados de simulação molecular, em geral, não muda a ordem de grandeza dos parâmetros, mas desloca a solução para valores ligeiramente próximos aos primeiramente encontrados. Sem pormenorizar, os desvios obtidos utilizando-se de simulação molecular são maiores que os obtidos a partir dos dados experimentais. Isto acontece devido à geração de dados a pressões extremamente baixas, o que gera quantidades adsorvidas extremamente baixas para as quais qualquer flutuação na quantidade adsorvida predita gera grandes desvios relativos.

Ainda explorando a Tabela 6.7, nota-se que os modelos preveem o fisicamente esperado o parâmetro referente ao número de segmentos de cada molécula (r_i). Tendo como base a menor molécula do sistema, metano com $r_i=1$, quanto maior o número de carbonos do hidrocarboneto, maior o r_i . A capacidade de adsorção do sólido (W^*) foi afetada pela inclusão de dados gerados por simulação molecular na região de saturação passando de 2,2022 mmol/g na regressão dos dados experimentais (MSOM-M) para 2,7390 mmol/g na regressão via dados obtidos por simulação

molecular. Na regressão dos dados experimentais, ambos os modelos predizem um valor de W^* que é inferior ao preditos por simulação molecular. Essa mudança afeta, pela metodologia empregada de estimação de parâmetros, todas as demais isotermas do sistema, uma vez que a fração de cobertura (Equação 2.31) é influenciada por este parâmetro.

Tabela 6.6 Comparação entre os parâmetros LJ do campo de força utilizado neste trabalho e o utilizado por Du *et al.* (1998)

Par	Este trabalho		Du <i>et al.</i> (1998)	
	ε_{ij}/k [K]	σ_{ij} [Å]	ε_{ij}/k [K]	σ_{ij} [Å]
CH ₄ -CH ₄	148,0	3,73	148,0	3,73
CH ₃ -CH ₃	98,0	3,75	98,1	3,77
CH ₂ -CH ₂	46,0	3,95	47,0	3,93
O-CH ₄	116,03	3,47	96,5	3,60
O-CH ₃	87,03	3,48	80,0	3,60
O-CH ₂	56,50	3,58	58,0	3,60

Tabela 6.7 Parâmetros estimados para os componentes puros utilizando o modelo MSOM-M sobre a adsorção em silicalita a 300 K

Adsorvato	r_i [-]	K_i [bar ⁻¹]	u_{ii}/k [K]	DMR[%]
MSOM-M - $W^*=2,2022$ mmol/g				
CH ₄	1,000	0,424	-37,450	5,690
C ₂ H ₆	1,128	12,468	-184,760	4,56
C ₃ H ₈	1,367	122,190	-175,936	18,58
C ₄ H ₁₀	1,567	2111,567	-440,317	33,69
MSOM-M2 - $W^*=2,7390$ mmol/g				
CH ₄	1,00	0,41	-394,70	5,173
C ₂ H ₆	1,20	7,94	-556,14	20,82
C ₃ H ₈	1,62	105,15	-184,87	32,007
C ₄ H ₁₀	1,94	839,11	52,71	13,32

6.3.2. Uso da simulação molecular para geração de isotermas completas dos componentes puros e estimação de parâmetros estatísticos: efeito sobre a correlação de misturas

A próxima etapa do presente trabalho referiu-se a predição do equilíbrio de adsorção de misturas binárias e ternárias através dos modelos avaliados (MSOM-M o qual tem parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais e MSOM-M2 o qual tem parâmetros obtidos pelas isotermas obtidas via simulação molecular). Os resultados globais obtidos são apresentados na Tabela 6.8. Nesta Tabela é possível avaliar o somatório dos desvios médios relativos percentuais (DMR[%]) referentes a quantidade adsorvida em cada um dos sistemas.

Antes de avaliar os desvios, é importante julgar uma informação importante para melhor compreensão dos resultados. Para todos os sistemas, o componente 1 é o que menos adsorve na zeólita. Por causa disso, grandes DMR(%) são obtidos, mas a causa do desvio alto não é necessariamente a falta de ajuste, mas sim, a divisão por uma quantidade muito pequena que é o dado experimental. Por exemplo, para o sistema metano-propano-butano, nos dados experimentais, para 34,12% molar de metano disponível na fase *bulk*, apenas 0,0068% de metano comprehende a fração molar da fase adsorvida. Se a fração molar experimental é de 0,000068 e o valor da fração predito pelo MSOM-M2 é de 0,0125; apesar do modelo predizer a baixa afinidade com o metano, só neste ponto tem-se o desvio médio relativo absoluto de 18282,35%. Logo, para avaliar a representatividade do modelo, é interessante correlacionar sempre a fração molar dos componentes adsorvidos em maior quantidade e a quantidade total adsorvida. Por exemplo, para este mesmo dado experimental, as frações molares adsorvidas para os componentes 2 e 3 e a quantidade total adsorvida são de 0,22221, 0,77772 e 1,4581 mmol/g. O MSOM-M2 prediz as frações adsorvidas como sendo 0,2797 e 0,7078 com quantidade total adsorvida de 1,4644 mmol/g. Desvios médios relativos absolutos de 25,93% para o componente 2, 8,92% para o componente 3 e 0,43% na quantidade total.

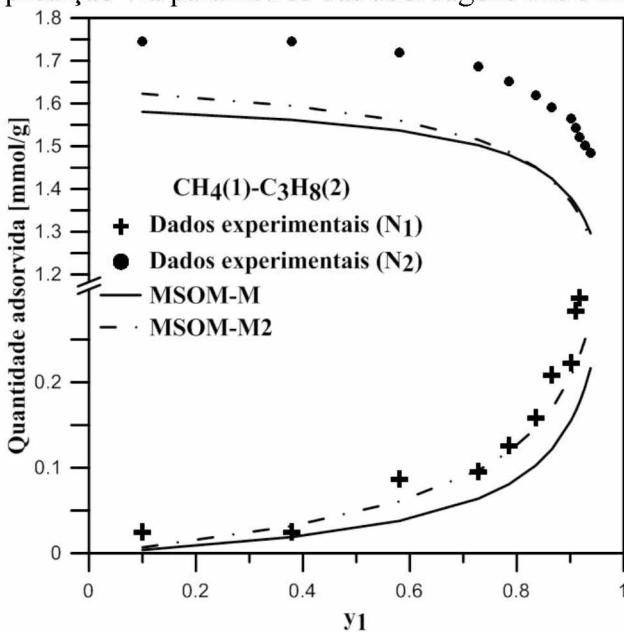
A Figura 6.4 apresenta os resultados gráficos para a adsorção de CH₄-C₃H₈. Enquanto o desvio para o primeiro componente é de 32,19% utilizando-se o MSOM-M, o desvio é de 16,48% para o MSOM-M2. Já para o propano, o desvio sai de 3,29 para 1,44% com o uso da simulação molecular. Apesar do ajuste parecer ser muito melhor alcançado para o componente 1, tal fato não é verdadeiro em termos de quantidades adsorvidas, como se mostra na Figura em questão. Logo, aqui reitera-se que para a escolha do melhor modelo, deve proceder-se com a exclusão dos desvios relativos ao componente com menores quantidades adsorvidas.

Para todos os binários, analisando-se os desvios para o componente 2 (o que adsorve em maior quantidade) e para a quantidade total adsorvida, exceto para o sistema CH₄-C₂H₆, houve melhoria das correlações comparando-se os modelos MSOM-M e MSOM-2. Somando-se os desvios em x_2 e N_T , tinha-se para o MSOM-M os desvios de 12,35, 17,12, 11,00 e 13,02% e para o MSOM-M2 foi obtido 12,76, 12,33, 3,87 e 6,47%. Apesar da não melhoria do sistema CH₄-C₂H₆, não houve fuga da correlação anterior, o que valida a afirmação de que a simulação molecular pode ser uma forma eficiente para correlação de parâmetros de modelos estatísticos.

Tabela 6.8 Desvios obtidos na predição da adsorção de misturas de metano (CH₄), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) e butano (C₄H₁₀) em silicalita a 300 K: Comparaçao entre regressões. Dados experimentais de Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990).

Sistema (1)-(2)-(3)-(4)	Modelo	DMR[%]			
		x_1	x_2	x_3	N_T
CH ₄ -C ₂ H ₆ (P=6,55 bar)	MSOM-M	52,54	9,37	-	2,98
	MSOM-M2	52,84	9,42	-	2,45
CH ₄ -C ₃ H ₈ (P=3,45 bar)	MSOM-M	32,19	3,29	-	13,83
	MSOM-M2	16,48	1,14	-	11,19
C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ (P=3,45 bar)	MSOM-M	38,30	8,46	-	2,54
	MSOM-M2	16,53	1,79	-	2,08
CH ₄ -C ₄ H ₁₀ (P=3,45 bar)	MSOM-M	57,72	5,81	-	7,21
	MSOM-M2	19,88	2,07	-	4,50
CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ (P=3,45 bar)	MSOM-M	91,38	19,46	11,72	5,20
	MSOM-M2	157,96	9,76	1,18	6,28
CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₄ H ₁₀ (P=3,45 bar)	MSOM-M	38,93	29,49	12,29	6,43
	MSOM-M2	45,02	16,57	8,51	7,28
CH ₄ -C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ (P=3,45 bar)	MSOM-M	4970,05	26,35	9,15	1,03
	MSOM-M2	11.832,84	15,85	8,19	0,79

Figura 6.4 Equilíbrio de adsorção de CH₄ (1) e C₂H₆ (2) representado pelos dados experimentais de quantidade adsorvida e predição via parâmetros das abordagens MSOM-M e MSOM-M2.



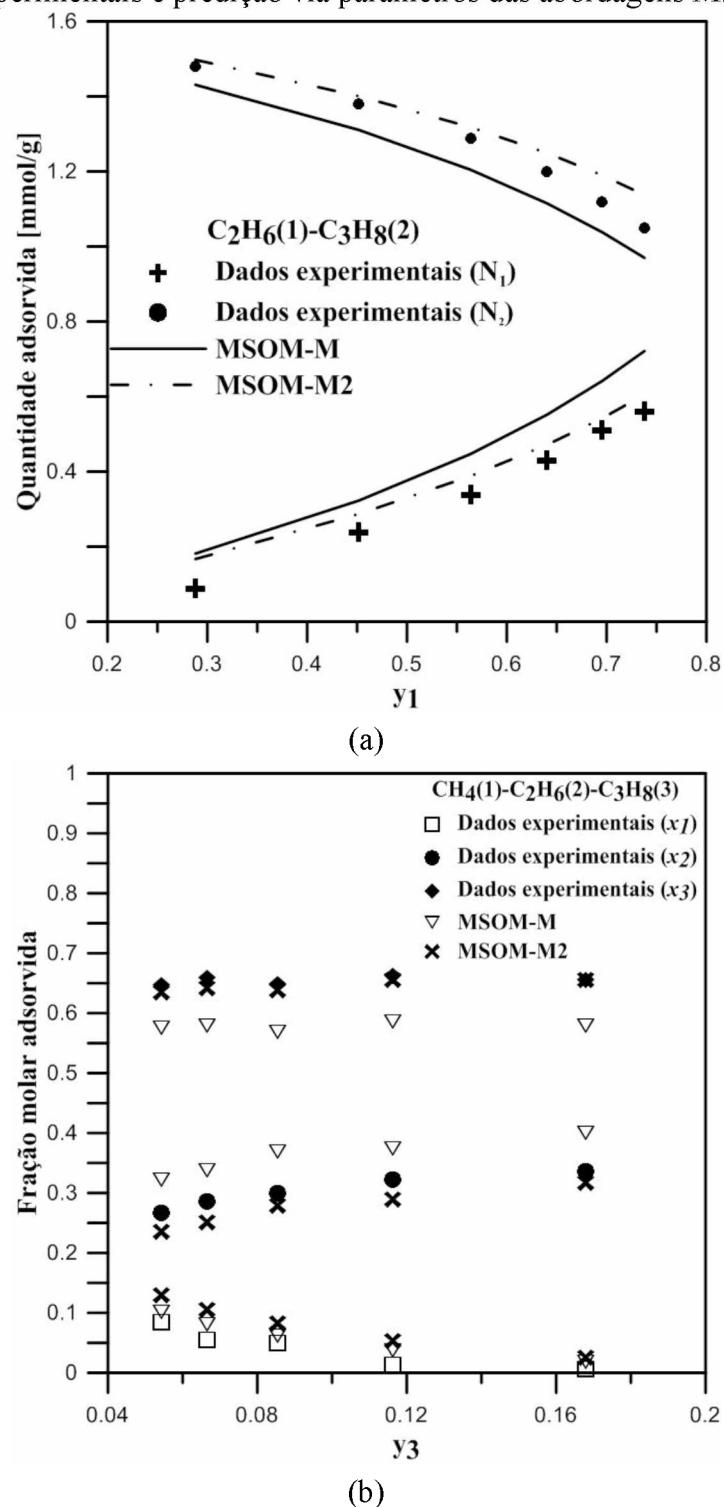
As somas dos desvios nas variáveis de x_2 , x_3 e N_T são apresentadas na Tabela 6.9. De forma geral, o modelo homogêneo representa melhor os sistemas ternários. Por exemplo, para o sistema CH₄-C₃H₈-C₄H₁₀ houve uma queda no desvio de 36,56% no MSOM-M para 24,83% para o MSOM-M2.

Para ilustração global dos resultados obtidos, foram plotados os resultados para a adsorção de etano(1)-propano (2) e metano(1)-etano(2)-propano(3) na Figura 6.5.

Tabela 6.9 Soma dos desvios de x_2 , x_3 e N_T para os sistemas ternários

Sistema (1)-(2)-(3)	Modelo	Soma dos DMR(%)
CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ (P=3,45 bar)	MSOM-M	16,92
	MSOM-M2	17,22
CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₄ H ₁₀ (P=3,45 bar)	MSOM-M	48,21
	MSOM-M2	32,36
CH ₄ -C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ (P=3,45 bar)	MSOM-M	36,56
	MSOM-M2	24,83

Figura 6.5 Equilíbrio de adsorção de (a) C_2H_6 - C_3H_8 (a) e (b) CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 representado pelos dados experimentais e predição via parâmetros das abordagens MSOM-M e MSOM-M2



É importante salientar que o sucesso dos dados GCMC baseou-se no conhecimento de um campo de força robusto para a adsorção de hidrocarbonetos puros. Com base no estudo de caso apresentado, verifica-se o uso de simulação molecular para obtenção dos parâmetros dos modelos que representam as isotermas de componentes puros, quando o campo de força já é bem conhecido na literatura ou quando se tem isotermas incompletas para validação das simulações. Com base nas simulações, o comportamento das misturas pode ser predito com segurança se o modelo estatístico utilizado para correlação das misturas possui formulação adequada para representar com fidelidade as principais forças que regem o fenômeno.

6.3.3. Correlação de misturas via simulação molecular: validação do campo de força para silicalita

No tópico anterior, foi verificado que, de posse de um campo de força adequado para a predição das isotermas dos componentes puros, um modelo estatístico adequado consegue prever o comportamento das misturas com precisão. Contudo, em muitos casos, o pesquisador necessita averiguar, a nível atômico, o comportamento das moléculas em misturas mesmo que os cálculos computacionais demandem mais tempo. A seguir, é avaliada, a extensão do campo de forças apresentado para alcanos de 1 a 4 carbonos para misturas ternárias e quaternária.

Utilizando a regra de combinação WSD, foram realizadas simulações para correlação das misturas ternárias envolvendo (a) metano/etano/propano, (b) metano/propano/butano e a quaternária (c) metano/etano/propano/butano em silicalita. A Figura 6.6 correlacionada a simulação molecular do sistema (a) com dados experimentais. A Figura 6.7 apresenta o sistema (b) e a Figura 6.8 o sistema (c). As Figuras 6.6(b) e 6.7(b) apresentam diagramas ternários em que a simulação molecular apresentada representa as realizadas com o campo de força proposto no presente trabalho.

É importante destacar que estes sistemas apresentam os limites máximos de passos GCMC utilizados neste trabalho: para as simulações dos sistemas ternários o número de passos totais (equilíbrio+produção) variou entre 5.10^7 a 1.10^8 . Para o quaternário, foram realizadas simulações com $1E10^8$ passos.

Nas Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 nota-se que a simulação molecular representa qualitativamente o sistema. No trabalho de Du *et al.* (1998) são simuladas adsorções binárias, ternárias não são verificados. De posse do campo de força de Du *et al.* (1998) simulações dos ternários de interesse foram realizadas e são apresentados para fins comparativos. Os resultados obtidos por Lu, Wang e

Liu (2003) foram omitidos e os mesmos são similares aos resultados obtidos neste trabalho para o campo de força de Du *et al.* (1998).

A avaliação das Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 mostra que o campo de força em questão está apto para representar qualitativamente os sistemas multicomponentes em questão. No caso da Figura 6.6, nota-se que para a adsorção de CH₄-C₂H₆-C₃H₈, considerando-se a incerteza na medida de 4%, o campo de força utilizado neste trabalho e o apresentado por Du *et al.* (1998) apresentam previsões muito semelhantes. Já na Figura 6.7, as diferenças entre as previsões são mais evidentes. É importante comentar que todas as três misturas apresentadas estão à 3,55 bar (vide Tabela 6.4). Nesta condição de pressão, não é possível observar diferença significativa entre as previsões realizadas neste trabalho e as obtidas com o campo de força de Du *et al.* (1998) para os gases puros. As diferenças verificadas para os ternários advém, por conseguinte, do uso das regras de combinação utilizadas para avaliar a interação entre os adsorbitos. Como a modelagem utilizando a regra de combinação WSD mostrou-se mais efetiva para a representação dos dois ternários e ainda para a representação do sistema quaternário, é possível afirmar-se que a diferença de tamanho é um fator que deve ser levado em conta quando se estima o parâmetro de energia cruzado LJ.

Figura 6.6 Equilíbrio de adsorção CH₄-C₂H₆-C₃H₈. (a) Comparação entre campos de força (b) Diagrama de fase : símbolos fechados representam fase gasosa e abertos a fase adsorvida.

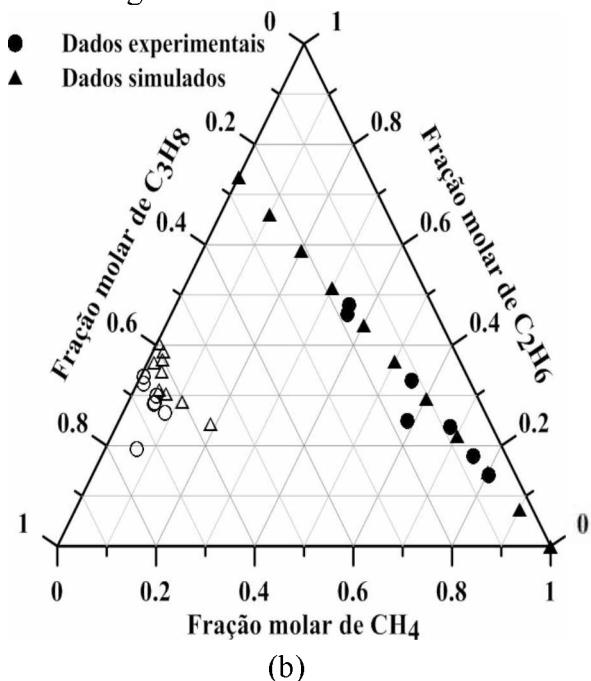
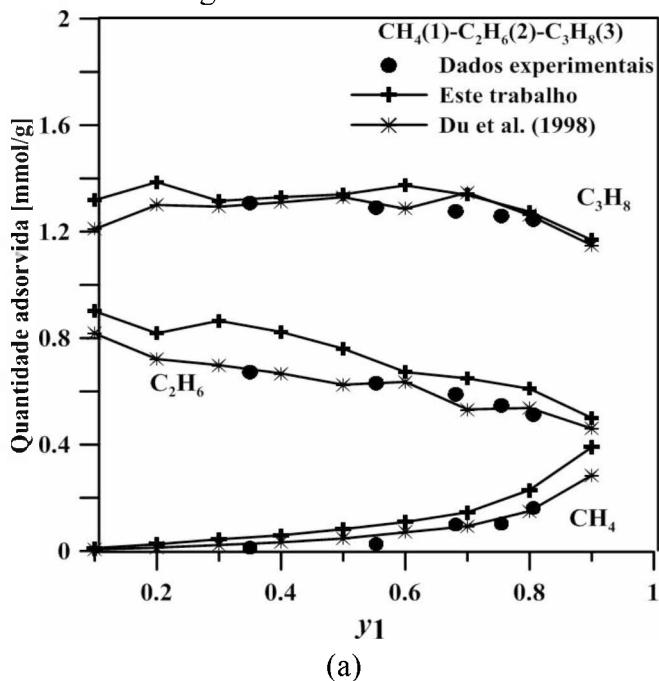
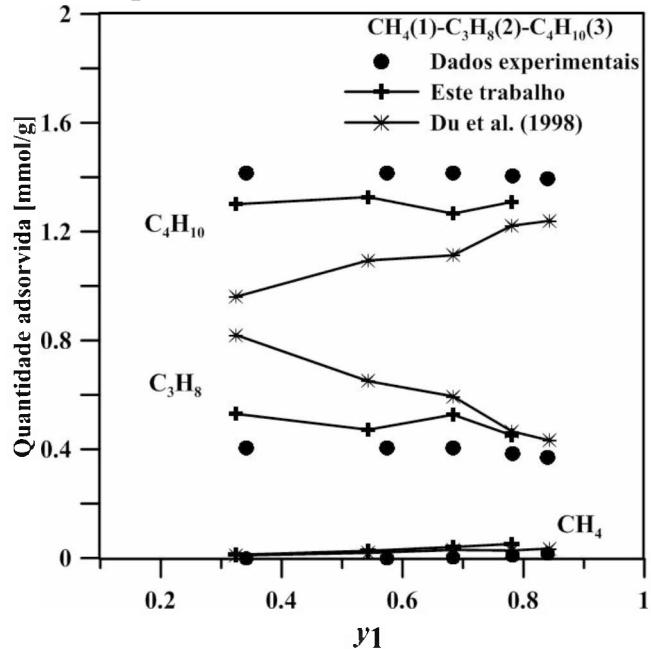
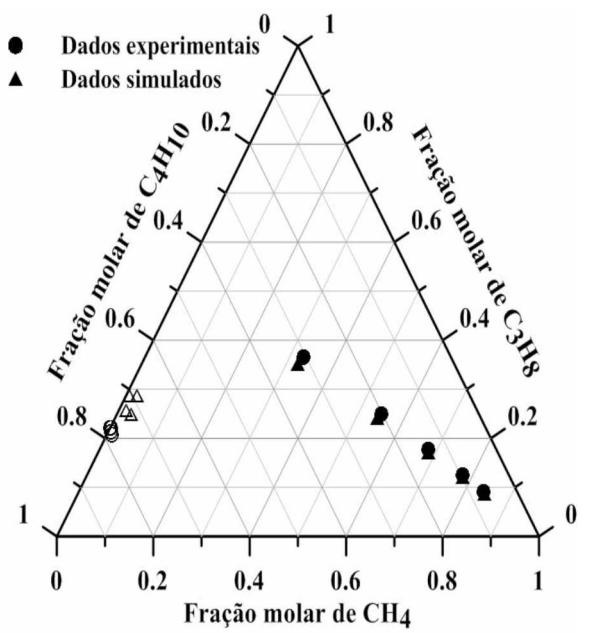


Figura 6.7 Equilíbrio de adsorção CH₄-C₃H₈-C₄H₁₀. (a) Comparação entre campos de força (b) Diagrama de fase ternário: símbolos fechados representam fase gasosa e abertos a fase adsorvida.

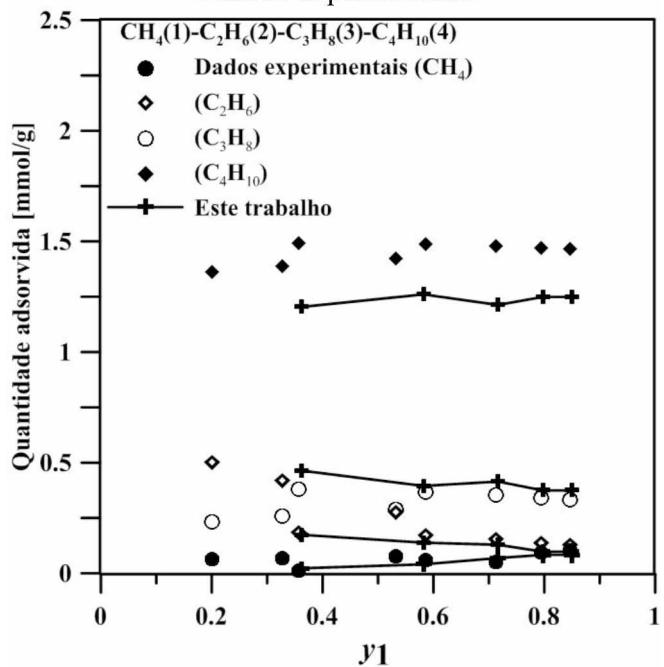


(a)



(b)

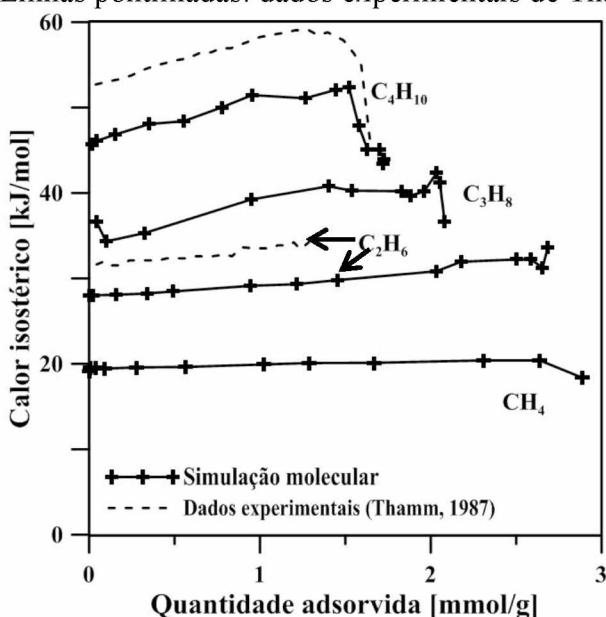
Figura 6.8 Equilíbrio de adsorção CH₄-C₂H₆-C₃H₈-C₄H₁₀ Comparação do campo de força proposto e dados experimentais



6.3.4. Forças predominantes para a descrição da adsorção de alcanos em silicalita

Com uso da Eq. 6.4 foram calculados os calores isostéricos para a adsorção de CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e C₄H₁₀ puros em silicalita a 300 K. A Figura 6.9 apresenta os resultados obtidos.

Figura 6.9 Calores isostéricos de adsorção de CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e C₄H₁₀ em silicalita. Linhas contínuas: GCMC a 300 K. Linhas pontilhadas: dados experimentais de Thamm (1987) à 301 K.



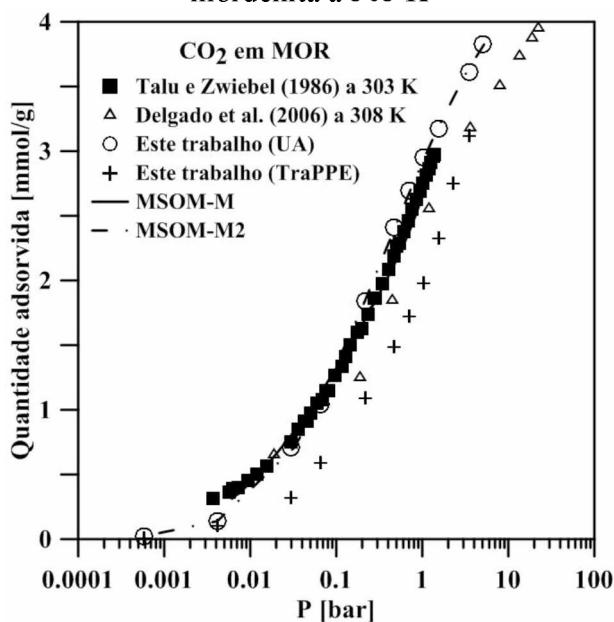
Os dados logrados estão de acordo com os experimentalmente obtidos por Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990), que, para o grau de cobertura zero verificaram que o calor isostérico é de 20,39; 32,78; 39,85 e 49,27 kJ/mol, respectivamente, por ondem crescente de cadeia carbônica. Os dados simulados estão em concordância com os obtidos experimentalmente por Thamm (1987) para n-butano e etano à 301 K. Além disso, os valores de calor isostérico obtidos por Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990) e por conseguinte por este trabalho, estão de acordo com os obtidos por HUFTON; DANNER, 1993; SMIT, 1995; ZHU, W. *et al.*, 1998), os quais verificaram que para cada átomos de carbono adicionado à cadeia, o calor isostérico aumenta em 9-10 kJ/mol. Verifica-se consonância entre as simulações e diferentes fontes bibliográficas citas por Macedonia e Maginn (1999) para as quais o calor isostérico de metano está entre 20,4-20,5; para o etano está em 29,83-32,8 e para o propano está entre 39,9 e 42,5 kJ/mol.

O campo de força utilizado, assim como o MSOM-M, não atribui aos sítios de adsorção diferentes energias (ainda que pudesse haver heterogeneidade energética advinda da estrutura) e ambas as modelagens consideram a diferença de tamanho na regra de combinação para cálculo da energia (energia configuracional para MSOM-M e energia total do sistema para a SM). Além disso, o calor isostérico obtido por simulação não mostra comportamento sinuoso em relação à capacidade adsorvida. Logo, este é um indicativo final de que alcanos de cadeia curta de um a quatro carbonos adsorvidos em silicalita não têm como fator preponderante para representação do sistema a diferença de energia entre os sítios e sim as interações adsorbato-adsorbato e as interações adsorvente-adsorbato.

6.3.5. Correlação de misturas via simulação molecular: extensão do campo de força para H-mordenita

A Figura 6.10 apresenta os resultados para a simulação molecular da adsorção de CO₂ em mordenita. Nesta Figura, para fins comparativos, são apresentados os resultados experimentais obtidos por Delgado *et al.* (2006) a 308 K. Através da modelagem realizada, nota-se que o campo de força que representa o sistema apenas pelas forças de curto alcance melhor representa o sistema.

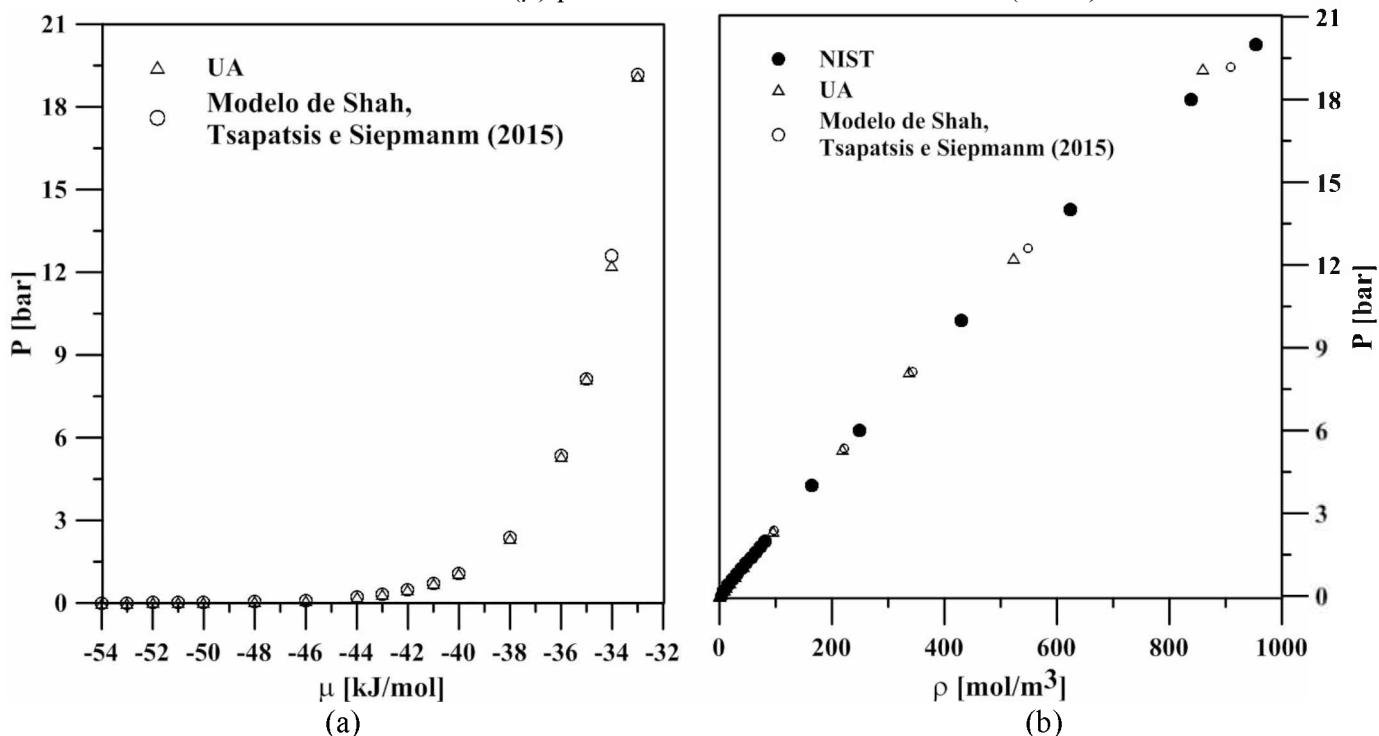
Figura 6.10 Dados experimentais, simulação molecular e ajuste da adsorção de CO₂ em H-mordenita a 303 K



A molécula de H₂S apresenta um momento quadrupolo assim como o CO₂. Na literatura existem campos de força que representam o quadrupolo através de cargas parciais (COSOLI *et al.*, 2008; NATH, 2003; SHAH; TSAPATSIS; SIEPMANN, 2015a). Contudo, como a modelagem, para o CO₂, indicou pouca influência das forças eletrostáticas para a adsorção em H-mordenita, os mesmos não foram avaliados para o H₂S.

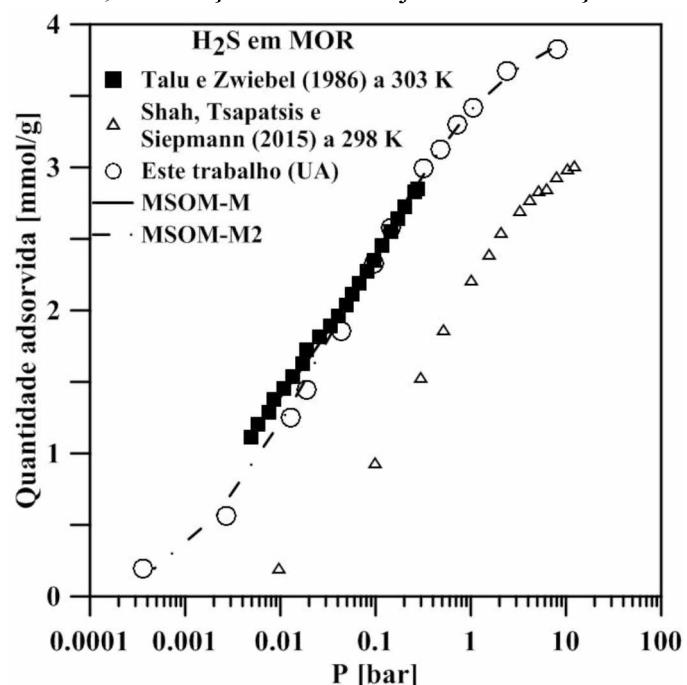
Neste trabalho foi obtido um modelo UA para a molécula de H₂S. O modelo simplificado foi comparado com outro apresentado na literatura por Shah, Tsapatsis e Siepmann (2015). O modelo em questão possui 4 sítios (um átomo de enxofre, S: $\epsilon_{ii}/k=122$ K, $\sigma_{jj}=3,6$ Å e $q=0$; dois átomos de hidrogênio, H: $\epsilon_{ii}/k=50$ K, $\sigma_{jj}=2,5$ Å e $q=0,21$ e; e um átomo *dummy*, D: $q=-0,42$ e). A ligação H-S têm 1,37 Å e a ligação S-D tem 0,3 Å. Os ângulos são fixos na molécula: H-S-H igual à 92° e H-S-D igual à 46°. A Figura 6.11 compara as densidades (ρ) preditas para o H₂S a 303 K e o banco de dados NIST. Nesta Figura também é apresentada a correlação entre potencial químico (μ) e pressão (P). Nota-se que existe uma equivalência entre o modelo simplificado e o modelo *all-atom* disponível na literatura

Figura 6.11 (a) Pressão (P) versus potencial (μ) químico fixado para o H₂S a 303 K. (b) Pressão (P) versus densidades (ρ) preditas e consultadas na literatura (NIST).



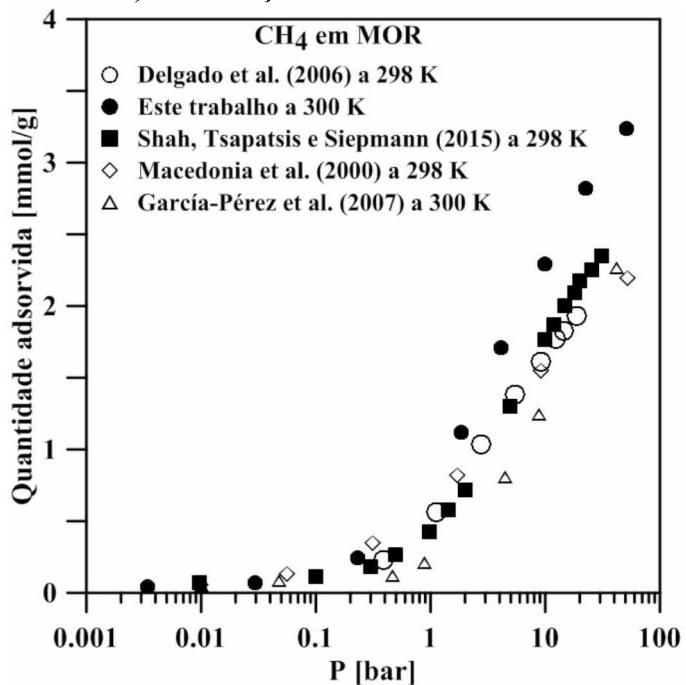
A Figura 6.12 apresenta os resultados para a simulação de H₂S adsorvida em mordenita. Para este gás, nenhum outro dado experimental foi encontrado para fins comparativos. Uma isoterma para a adsorção em zeólita tipo MOR a 298 K obtida por SM por Shah, Tsapatsis e Siepmann (2015) é apresentada para fins comparativos. O campo de força aplicado por estes autores foi considerado efetico para adsorção em zeólita puramente silícica tipo chabazita e foi aplicado de forma preditiva para a adsorção em zeólita tipo mordenita.

Figura 6.12 Dados experimentais, Simulação GCMC e ajuste da adsorção de H₂S em H-mordenita



Para a molécula de C₃H₈, nenhum outro dado experimental foi encontrado para comparação. Contudo, para o CH₄, molécula da mesma natureza, foi obtido um dado experimental em H-mordenita em Delgado *et al.* (2006). Logo, antes da avaliação da adsorção C₃H₈, testes foram realizados para verificação da adequação do campo de força para o CH₄ gasoso. A Figura 6.13 apresenta os resultados obtidos. Nesta Figura, nota-se que até 10 bar, as diferenças entre a simulação realizada neste trabalho e os dados experimentais obtidos por Delgado *et al.* (2006) são menores que 0,5 mmol/g. Demais curvas apresentadas referem-se a simulações moleculares realizadas em outros trabalhos, via diferentes campos de força de diferentes graus de complexidade, aqui não pormenorizados.

Figura 6.13 Dado experimental (DELGADO *et al.*, 2006)) e simulações moleculares (demais referências) da adsorção de CH₄ em mordenita.



A Figura 6.14 apresenta os resultados para a adsorção de C₃H₈. Ao contrário do acontecido com o metano, a forma da isoterma via SM difere dos dados experimentais. Apresentando-se abaixo dos dados experimentais à baixa pressão e acima dos dados experimentais acima de 0,1 bar, aproximadamente. Outros dados/simulações são necessários para verificação das incertezas. Como as misturas são adsorvidas numa pressão próxima a 0,1 bar, o campo de força foi considerado satisfatório para a representação do propano em misturas com as demais moléculas do sistema.

A Figura 6.15 apresenta os sistemas binários C₃H₈-CO₂ e C₃H₈-H₂S. Nota-se que o campo de força é capaz de prever o comportamento altamente não ideal que é a inversão de seletividade.

Figura 6.14 Dados experimentais, Simulação GCMC e ajuste da adsorção de C_3O_8 em H-mordenita

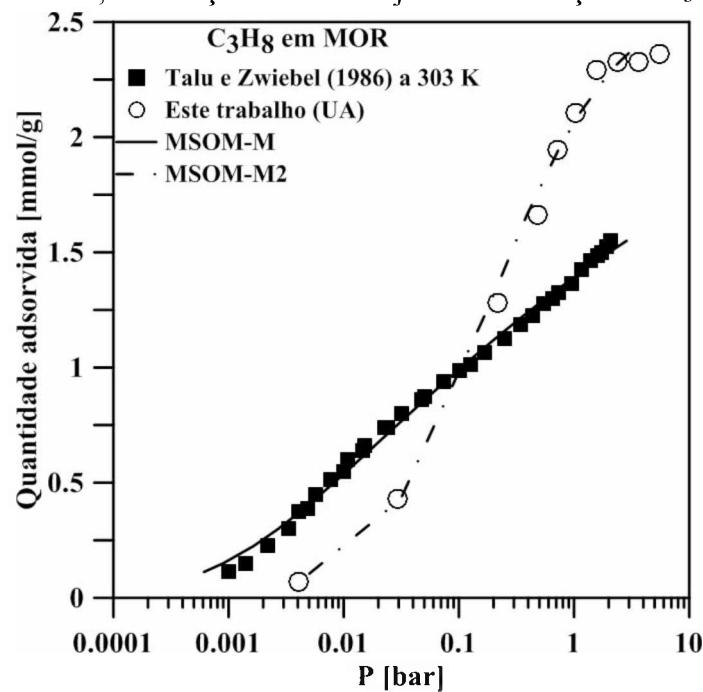
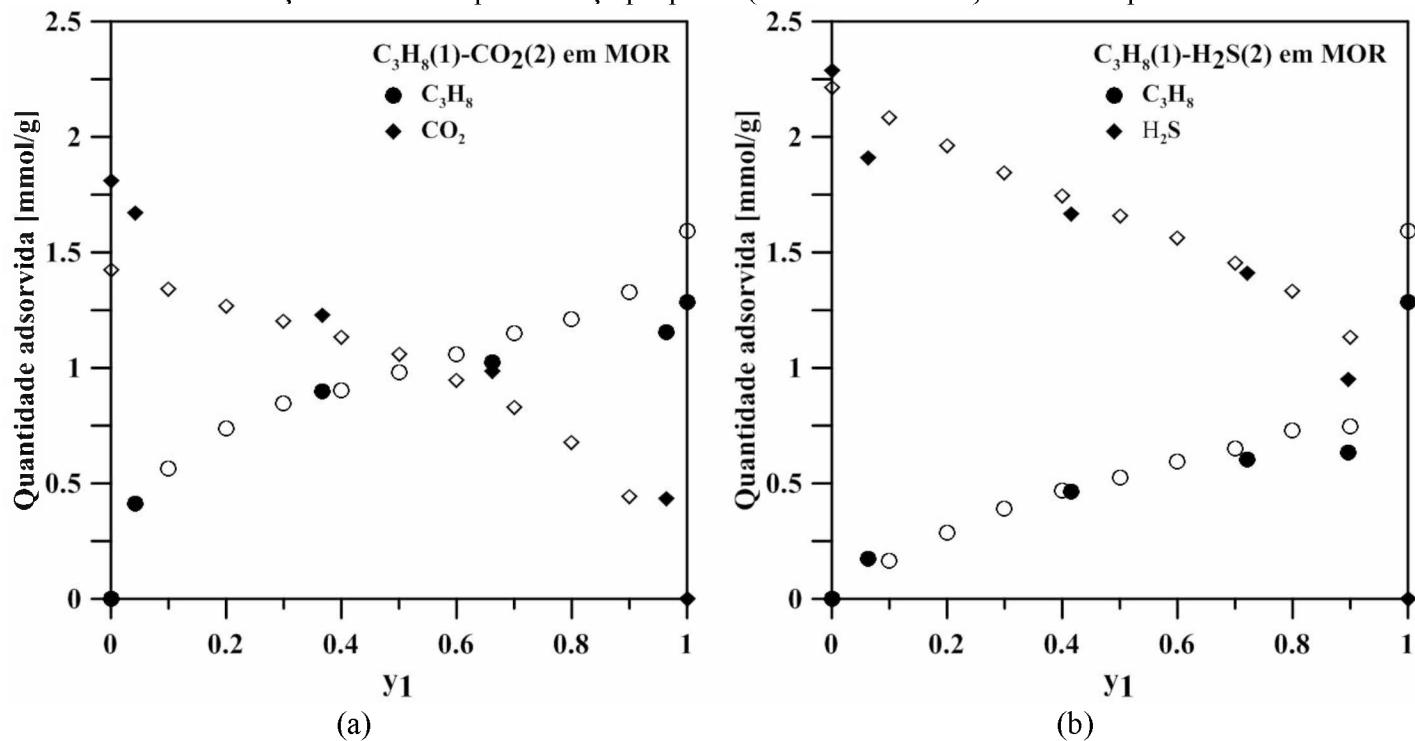


Figura 6.15 Equilíbrio de adsorção (a) C_3H_8 - CO_2 a 0,4 bar. (b) C_3H_8 - H_2S a 0,08 bar. Comparação entre a simulação com o campo de força proposto (símbolos abertos) e dados experimentais.



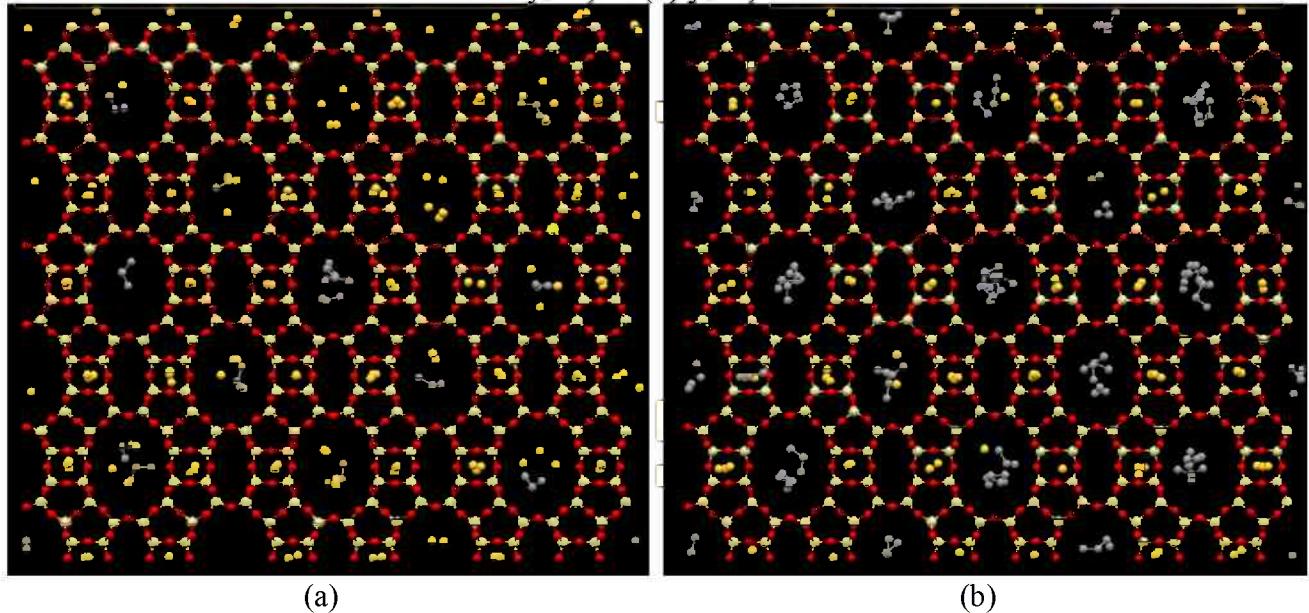
A Figura 6.16 apresenta duas capturas de tela das simulações envolvendo o binário C₃H₈ e H₂S no sentido do eixo *c* [0 0 1].

Para melhor entendimento das simulações é importante salientar que a molécula de H₂S tem diâmetro cinético de 3,623 Å e o propano tem diâmetro de 5,118 Å (LI; KUPPLER; ZHOU, 2009). Nas capturas de tela, é possível visualizar a estrutura da mordenita, a qual é formada a partir de anéis de cinco oxigênios, os quais formam os canais. Na captura, identificam-se os canais principais da zeólita, que correspondem aos anéis de 12 oxigênios. Estas canais têm 7,0 Å de maior e 6,7 Å de menor diâmetro. Os *side pockets* são as entradas para estes canais, os mesmos têm diâmetro livre de 3,9 Å e correspondem aos anéis de 8 oxigênios os quais podem ser visualizados somente na vista pelo eixo *b* [0 1 0]. Os *side pockets* não interconectam os canais principais, uma vez que entre os primeiros existe um canal distorcido de oito oxigênios com diâmetro livre de 2,8 Å (BHATIA, 2000).

Pelas informações estruturais apresentadas, percebe-se facilmente que a única estrutura capaz de acomodar o propano é a cavidade (canal principal). Na Figura 6.16 verifica-se, tanto na vista (a) quanto na vista(b) que este tipo de molécula se acomoda nesta localização. Na baixa fração de C₃H₈ na fase gasosa, é possível perceber que propano e H₂S dividem esta estrutura. Sendo que o H₂S adsorve-se preferencialmente nos canais principais e nos *side pockets*. Os canal distorcido não é ocupado. Na alta fração de C₃H₈, esta molécula aglomera-se nas cavidades, excluindo quase que totalmente o H₂S destas estruturas. Excluído das cavidades, o H₂S mantém-se ocupando os *side pockets*, mas não migra para os demais canais, o que provoca a sua abrupta diminuição e a inversão de seletividade.

Conclusões similares foram obtidas para o sistema C₃H₈-CO₂. O CO₂ tem diâmetro cinético do CO₂ é de 3,3 Å, muito próximo ao diâmetro do H₂S.

Figura 6.16 Vista no sentido [0 0 1] do *box* para simulações do sistema binário C₃H₈(1)-H₂S(2) (a) y₁=0,1 e (b) y₁=0,9



Em virtude das características da modelagem realizada (sem contabilização de forças de longa distância) e forma do cálculo dos parâmetros cruzados (WSD), conclui-se que o motivo do azeótropo visualizado diz respeito à diferença de tamanho dos adsorbatos predominantemente e à geometria da zeólita. O que contradiz grande parte da literatura que atribui ao sistema heterogeneidade energética e delega à mesma a causa da inversão de seletividade. Finalizando, a consistência da modelagem realizada se traduz na predição do equilíbrio ternário via simulação molecular. A Tabela 6.10 apresenta a comparação entre dados experimentais e os simulados. O DMR(%) na quantidade total adsorvida varia de 1,36 a 4,67%. Caso seja admitida a incerteza na medida de 4%, conforme análises anteriores, a simulação molecular pode ser considerada efetiva para a predição da adsorção do sistema.

Tabela 6.10 Comparação entre dados experimentais (TALU; ZWIEBEL, 1986) e simulação molecular para o equilíbrio ternário CO₂(1)-H₂S(2)-C₃H₈(3) em mordenita a 303 K e 0,133 bar.

y ₃ /y ₂	Dados experimentais						Dados simulados					
	y ₁	y ₂	N _T [mmol/g]	x ₁	x ₂	x ₃	N _T [mmol/g]	x ₁	x ₂	x ₃		
1,062	0,108	0,431	1,950	0,031	0,729	0,240	1,869	0,024	0,730	0,246		
	0,349	0,326	1,870	0,091	0,69	0,219	1,841	0,087	0,697	0,216		
	0,785	0,101	1,650	0,251	0,553	0,196	1,573	0,424	0,432	0,144		
0,964	0,443	0,098	1,720	0,161	0,532	0,307	1,689	0,244	0,443	0,314		
	0,349	0,326	1,870	0,091	0,690	0,219	1,841	0,087	0,697	0,216		
	0,097	0,814	1,990	0,022	0,868	0,110	1,963	0,021	0,901	0,079		

6.4. Conclusão

O conjunto de métodos utilizados para a simulação molecular (campos de força, dados estruturais etc) figuram capacidade de descrever o comportamento de hidrocarbonetos leves adsorvidos silicalita, inclusive misturas complexas como a quaternária C1-C4, poucas vezes avaliada na literatura. A simulação molecular, se o campo de força for adequado, pode ser utilizada para a realização de “experimentos computacionais” para predizer a isotermia destes gases em regiões experimentais de difícil acesso, o que dá uma aplicação prática para esta ferramenta computacional complexa.

O campo de força apresentado para alkanos em silicalita apresenta-se promissor para representação da adsorção de CO₂, H₂S e C₃H₈ em H-mordenita. Os efeitos de segregação advindos da superfície são representados com eficiência via campo de força simplificado.

CAPÍTULO 7. ADSORÇÃO DE MISTURAS DE CO₂/N₂ EM SILICALITA: UM ESTUDO VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

7.1. Introdução

O processo de fisissorção de CO₂ e N₂ em materiais porosos está predominantemente associado com as forças de van der Waals e eletrostáticas. Na literatura, é muito comum representar os campos de forças de van der Waals, mas as interações eletrostáticas estão presentes somente em alguns campos. Neste trabalho, anseia-se por entender como estas diferentes forças podem influenciar a predição da adsorção de CO₂ e N₂ e sua mistura binária em silicalita, uma vez que não há uma metodologia compreensiva para o estudo do sistema binário em questão.

Com a promissora transferibilidade observada do campo de força de silicalita para mordenita no Capítulo 6, neste Capítulo verificou-se a extensão da metodologia aplicada a outras zeólitas como, por exemplo, as de estrutura tipo *Linde Type A* (LTA), ferrietira (FER), chabazita (CHA) e outras.

7.2. Modelos e Método Computacional

7.2.1. Representação das zeólitas e dos adsorbatos

Detalhes sobre a estrutura da zeólita e supercélula podem ser consultados na modelagem do Capítulo 6. O mesmo campo de forças foi utilizada. Em algumas simulações, cargas parciais foram fixadas, sendo +2e para o átomo de silício e -1e para o átomo de oxigênio (MAKRODIMITRIS; PAPADOPOULOS; THEODOROU, 2001).

Apesar do foco deste Capítulo ser a silicalita, simulações foram feitas em outras zeólitas para verificar se o campo de força utilizado é transferível. Alguns detalhes sobre a estrutura cristalina das mesmas e sigla são apresentados na Tabela 7.1. As características estruturais foram consultadas nos bancos de dados IZA (IZA-IC, 2017) e ZEOMICS (FIRST *et al.*, 2011).

Tabela 7.1 Dimensões da unidade de célula, supercélula e densidade calculada

Zeólita	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Átomos por unidade de célula	Supercélula
AEI	13,68	12,61	18,50	144	2x2x2
BEA	12,63	12,63	26,19	192	2x2x2
CHA	13,68	13,68	14,77	108	4x4x4
FER	19,02	14,30	7,54	108	2x2x2
LTA	11,92	11,92	11,92	72	3x3x3
MFI	20,04	19,92	13,42	288	3x3x3
STT	13,05	21,85	13,57	192	3x3x3

Fonte: First *et al.* (2011)

Neste trabalho, para o CO₂, foram selecionados dois modelos: um modelo de um único centro, denominado *United Atom* (UA) (IWAI *et al.*, 1995) e um modelo do tipo *all atom* (POTOFF; SIEPMANN, 2001). Neste último campo de força (TraPPE), a distância C-O é de 1,16 Å e o ângulo O-C-O é fixo em 180°. Detalhes dos campos de força são apresentados na Tabela 7.2:

Tabela 7.2 Campo de força para o CO₂

Nomenclatura	Par	ε_{AB}/k [K]	σ_{AB} [Å]	q [e]
UA	CO ₂ -CO ₂	236,10	3,72	-
TraPPE	C-C	27,0	2,80	0,7
	O-O	79,0	3,05	-0,35

Fonte: Iwai *et al.* (1995) e Potoff e Siepmann (2001).

Para o N₂, dois modelos tipo *all atom* foram avaliados. Um destes modelos, denominado TraPPE, além de dois átomos de nitrogênio, possui um átomo *dummy* (*D*), que não possui massa, o qual é alocado no centro da molécula. Cargas são atribuídas a todos os átomos como apresentado por Potoff e Siepmann (2001); o outro modelo, denominado LJBP, possui apenas os dois átomos de nitrogênio e nenhuma carga é alocada, conforme apresentado por Makrodimitris, Papadopoulos e Theodorou (2001). A distância entre os átomos de nitrogênio, em ambos os

modelos é de 1,1 Å e o ângulo N-D-N é fixo em 180°. Detalhes dos campos de força são apresentados na Tabela 7.3. Para obtenção dos parâmetros cruzados LJ, as regras de combinação LB e WSD (Eq. 2.61 e 2.62) foram utilizadas para avaliação da diferença de tamanho sobre o cálculo da energia total do sistema.

Tabela 7.3 Campo de força para o N₂

Nomenclatura	Par	ε_{AB}/k [K]	σ_{AB} [Å]	q [e]
LJBP	N-N	36,2	3,293	-
TraPPE	N-N	36,0	3,31	-0,482
	D-D	0,0	0,0	0,964

Fonte: Makrodimitris, Papadopoulos e Theodorou (2001); Potoff e Siepmann (2001)

7.2.2. Método Computacional

O procedimento para a realização das simulações tipo GCMC segue-se como no Capítulo 6. A correlação entre potencial químico e pressão foi validada com dados de densidade consultados no banco de dados NIST (NIST, 2017). As simulações moleculares foram realizadas e comparadas com dados experimentais disponíveis na literatura para CO₂ e N₂ puros e em mistura em silicalita. As referências bibliográficas destes dados experimentais que foram utilizados na discussão das simulações serão apresentadas em conjunto com as simulações na próxima seção deste trabalho.

7.3. Resultados e discussão

Para fins de comparação, a Tabela 7.4 apresenta os parâmetros cruzados de energia calculados pelas regras de mistura de Lorentz-Berthelot (LB) e a regra de mistura ponderada pela diferença de tamanho (WSD). A parte inferior da diagonal principal representa os resultados para a regra LB e a parte superior para a regra WSD. Nesta Tabela, O_z representa os átomos de oxigênio da zeólita e N_x o átomo de nitrogênio do TraPPE. As interações com o silício e com o átomo fantasma do N₂-TraPPE foram omitidas porque elas são nulas.

Tabela 7.4 Parâmetros de energia (ε_{ij}) pelas regras de mistura LB (abaixo da diagonal principal) e WSD (acima da diagonal principal)

	O _Z	C	O	CO ₂	N	N _X
O _Z	89,60	58,37	84,15	190,30	59,42	59,21
C	49,19	27,00	55,42	167,00	32,76	32,70
O	84,13	46,18	79,00	176,37	56,13	55,93
CO ₂	145,45	79,84	136,57	236,10	149,39	148,69
N	56,95	31,26	53,48	92,45	36,20	36,17
N _X	56,79	31,18	53,33	92,19	36,10	36,00

Visando contabilizar a diferença entre os parâmetros de energia cruzados estimados pelas duas regras de mistura em estudo, a Tabela 7.5 foi idealizada. Nesta Tabela é possível avaliar o valor do desvio médio relativo (DMR) entre os valores estimados. Os desvios foram calculados em relação à regra de mistura LB como mostra a Eq. 7.1, na qual ε_{ij} representa o parâmetro de energia LJ cruzado e os subscritos LB e WSD referem-se à forma (regra de combinação) como os parâmetros foram calculados:

$$DMR(\%) = \frac{|\varepsilon_{ij}|_{LB} - \varepsilon_{ij}|_{WSD}|}{\varepsilon_{ij}|_{LB}} * 100\% \quad (7.1)$$

Tabela 7.5 Desvio médio relativo percentual entre os parâmetros de energia cruzados calculados pelas regras de mistura LB e WSD

	O _Z	C	O	CO ₂	N	N _X
O _Z	-	18,67	0,02	30,84	4,33	4,26
C	-	-	20,00	109,16	4,80	4,88
O	-	-	-	29,14	4,96	4,88
CO ₂	-	-	-	-	61,59	61,28
N	-	-	-	-	-	0,18

Analizando as Tabelas 7.4 e 7.5, pode ser notado que a regra de mistura ponderada pela diferença de tamanho aumenta o parâmetro de energia cruzado. Para o N₂, é esperado que a regra de mistura pouco afete os resultados da simulação porque a regra WSD aumenta o parâmetro de energia cruzado em menos de 5% em relação ao sítio ativo (O_Z). Neste mesmo raciocínio esperado

que as simulações realizadas com a WSD para o CO₂ *united atom* rendam maiores quantidades adsorvidas, uma vez que há um aumento de 30,84% no parâmetro avaliado.

As simulações moleculares em fase gasosa foram realizadas utilizando a regra de combinação LB. Os resultados das simulações GCMC de CO₂ em fase fluida nas temperaturas de interesse (273 a 313 K) são apresentadas na Figura 7.1; a qual apresenta a correlação entre o potencial químico (μ) e a pressão total (P). Durante as simulações da fase fluida, foi verificado que os campos de força com carga e sem carga quando comparados (TraPPE e UA; LJBP e TraPPE) para um mesmo potencial químico apresentam previsões semelhantes da pressão. Neste trabalho, os campos de força foram testados até a condição de 30 bar. Até esta pressão, pode-se dizer que os campos de força são equivalentes para o cálculo da densidade. Para evidenciar tal fato, as Figuras 7.2 e 7.3 apresentam a correlação entre densidade e pressão para a temperatura de 313 K para o CO₂ e para o N₂ via diferentes campos de força.

Figura 7.1 Correlação entre potencial químico (μ) e pressão (P) predita pelo GCMC para o CO₂ em diversas temperaturas utilizando a regra de mistura LB e campo de força UA

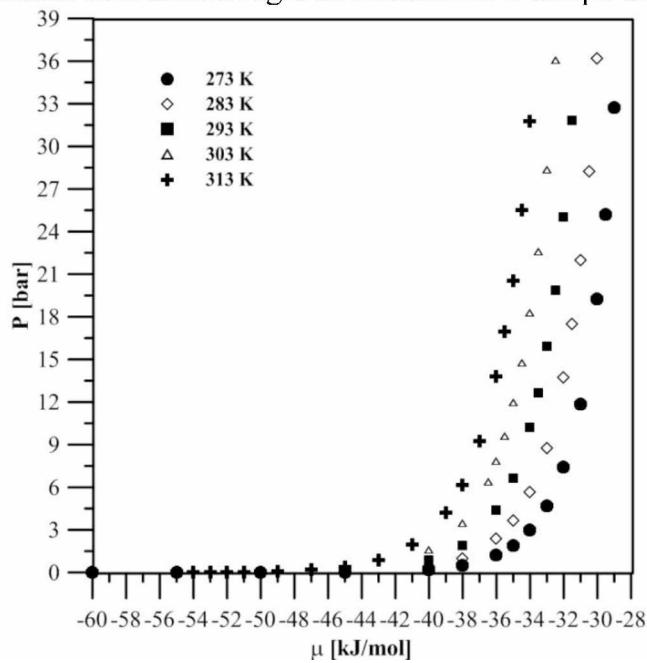


Figura 7.2(a) Pressão (P) versus potencial químico fixado para o CO₂ a 313 K. (b) Pressão (P) versus densidades (ρ) consultadas na literatura (NIST).

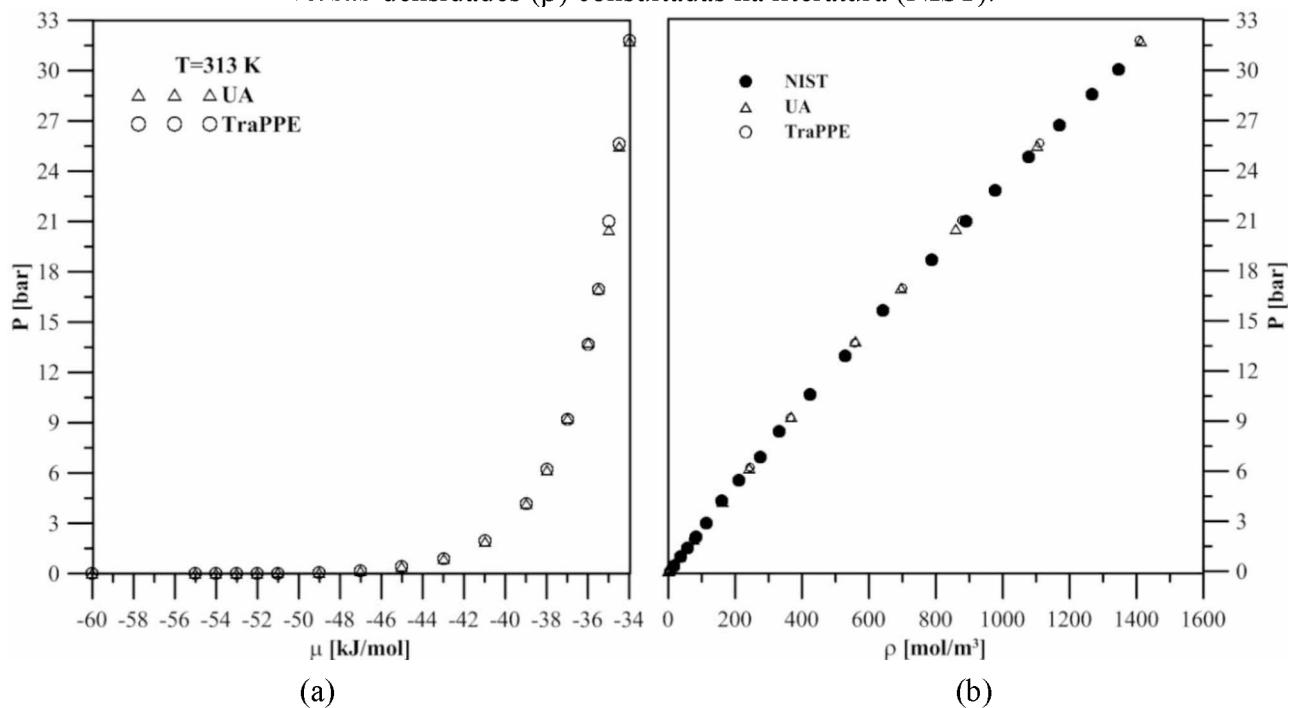
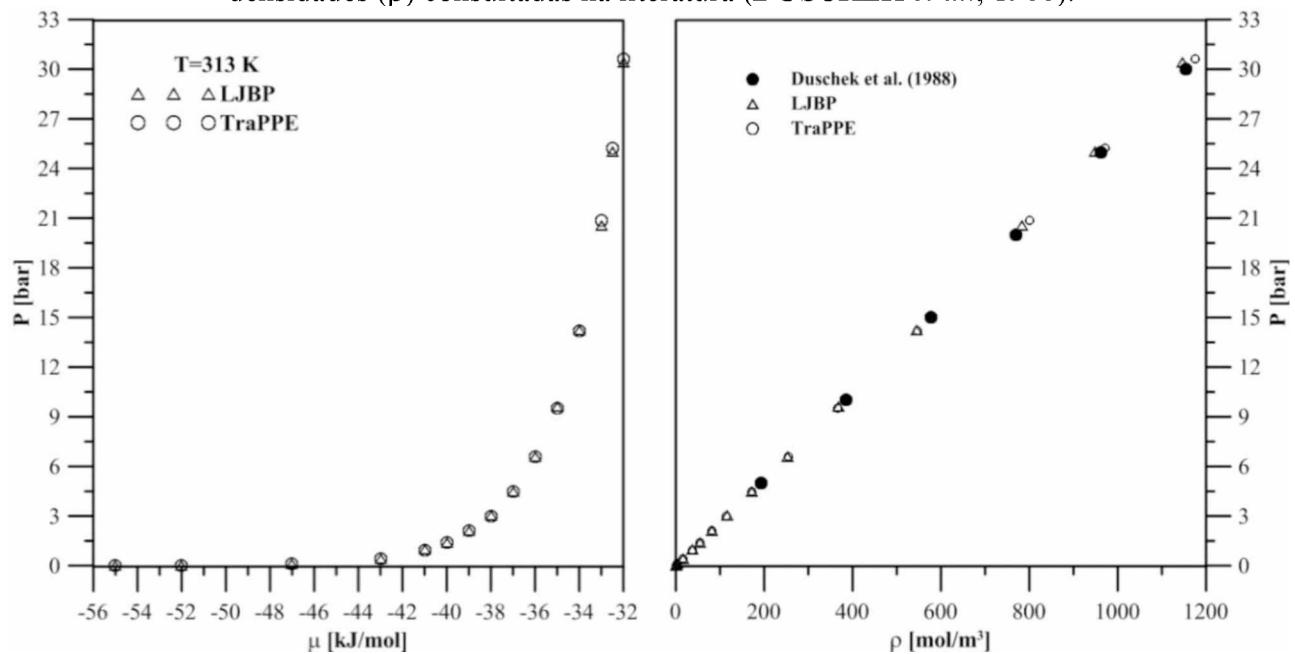


Figura 7.3 (a) Pressão (P) versus potencial químico (μ) fixado para o N₂ a 313 K. (b) Pressão versus densidades (ρ) consultadas na literatura (DUSCHEK *et al.*, 1988).

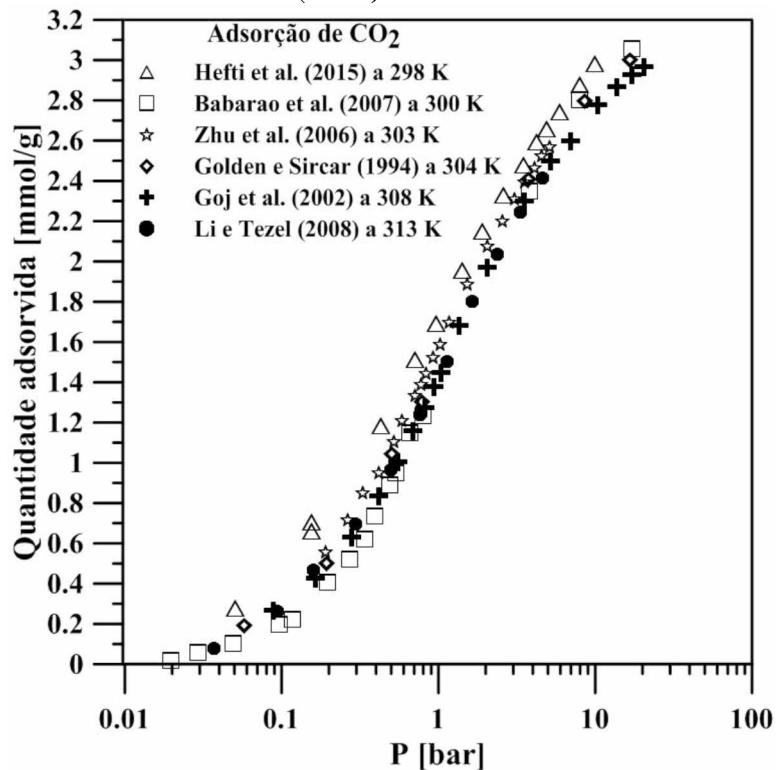


7.3.1. Adsorção de CO₂ puro

Antes de iniciar as comparações entre os dados experimentais e as simulações, é necessário amostrar isotermas referentes à adsorção dos puros. Alguns trabalhos reportam os dados de adsorção em péletes. Para avaliação destes dados, foi assumido que a peletização das partículas com materiais ligantes não mudam as características de adsorção e que a diferença entre o valor reportado nos artigos e o valor real de adsorção por massa de zeólita pode ser calculada excluindo-se a massa do ligante. Portanto, para todos os dados experimentais consultados que reportaram a presença de ligante, foi feita uma correção nos valores de adsorção informados. Em geral, a maioria dos trabalhos reporta 20% em massa desse material que geralmente é uma argila. Logo, as quantidades adsorvidas informadas são 20% maiores por grama de zeólita. O trabalho de Hefti *et al.* (2015) reportou uma quantidade incerta de ligante variando entre 15% e 25%. Assim, para comparação com os resultados obtidos via simulação molecular, que considera o cristal livre de ligante, os valores experimentais foram corrigidos considerando-se o valor médio de 20% em massa de ligante na zeólita.

A Figura 7.4 apresenta a comparação entre vários dados experimentais. Observa-se que existem muitas isotermas disponíveis para adsorção de CO₂ puro em silicalita, mas poucos dados avaliados a alta pressão. Apesar de algumas referências bibliográficas apresentarem diversas isotermas em várias temperaturas, foi selecionado apenas um isoterma por *paper*. O objetivo foi avaliar as incertezas ligadas às técnicas experimentais e aos diferentes fornecedores do adsorvente. Examinando a Figura 7.4, é possível observar que existe uma grande variabilidade dos dados experimentais, incluindo isoterma com maior quantidade adsorvida a maiores temperaturas para uma mesma pressão. Duas possíveis razões para este fato são reforçadas: 1) As diferenças na estrutura cristalina e as incertezas na medida fazem com que o comportamento esperado na faixa de temperaturas apresentada seja indistinguível; 2) Apesar de algumas discrepâncias no comportamento, em geral, é possível falar que o aumento da temperatura no intervalo de 298 até 313 K (aumento de 13 K) não é suficiente para mudar as principais características das isotermas porque a interação desta zeólita com o gás é fraca, marcada por um baixo valor de entalpia de adsorção (ZHU *et al.*, 2006).

Figura 7.4 Isotermas para CO₂ puro em silicalita: comparação entre os dados experimentais de: Golden e Sircar (1994), Goj *et al.* (2002), Zhu *et al.* (2006), Babarao e Jiang (2008) e Li e Tezel (2008).

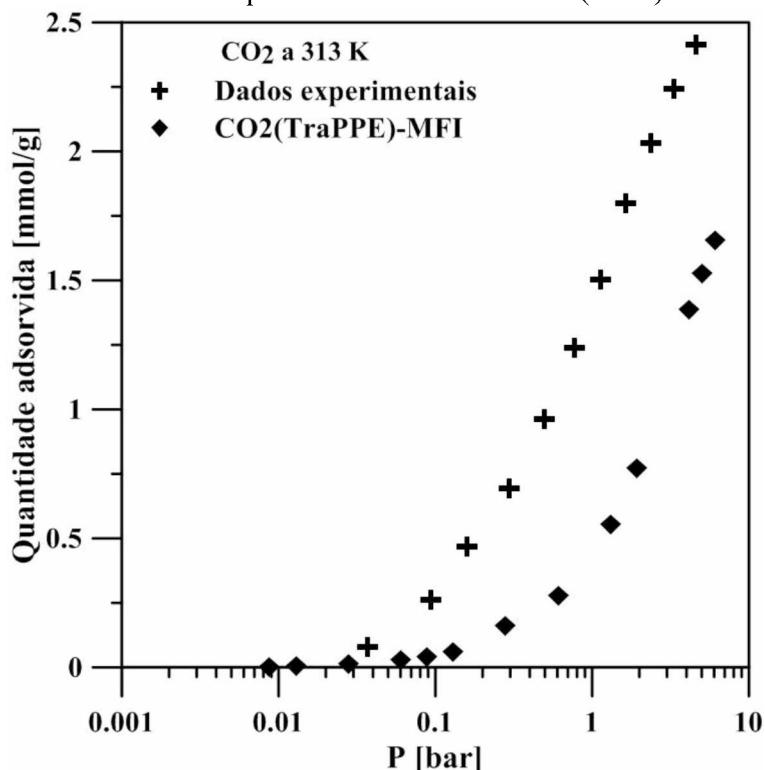


Para começar as simulações moleculares, num primeiro momento foram avaliadas todas as possíveis combinações de campos de força dos sólidos e dos adsorbatos e regras de combinação visando observar o efeito de cada uma destas variáveis. Objetivando facilitar o entendimento das combinações, a abreviação MFI será a referência para a silicalita sem cargas e a abreviação MFIC para o sólido com carga.

Os resultados iniciais mostraram que a combinação CO₂(TraPPE)-MFI provê a pior estimativa da quantidade adsorvida. A Figura 7.5 apresenta os resultados da simulação para esta combinação em comparação com os dados experimentais de Li e Tezel (2008) a 313 K. A regra de mistura apresentada é a LB. Os resultados fracos em relação à representação dos dados experimentais indicam que se as interações coulombicas são incluídas no campo de força da molécula adsorvida e não no campo do sólido, as forças de interação entre adsorvente-adsorbato são subestimadas, pois os centros de interação por forças eletrostáticas não é contabilizado entre o sólido e o fluido. Resultados similares foram encontrados para a adsorção N₂(TraPPE)-MFI. Portanto, este campo de força foi excluído dos testes subsequentes e dois campos de força foram

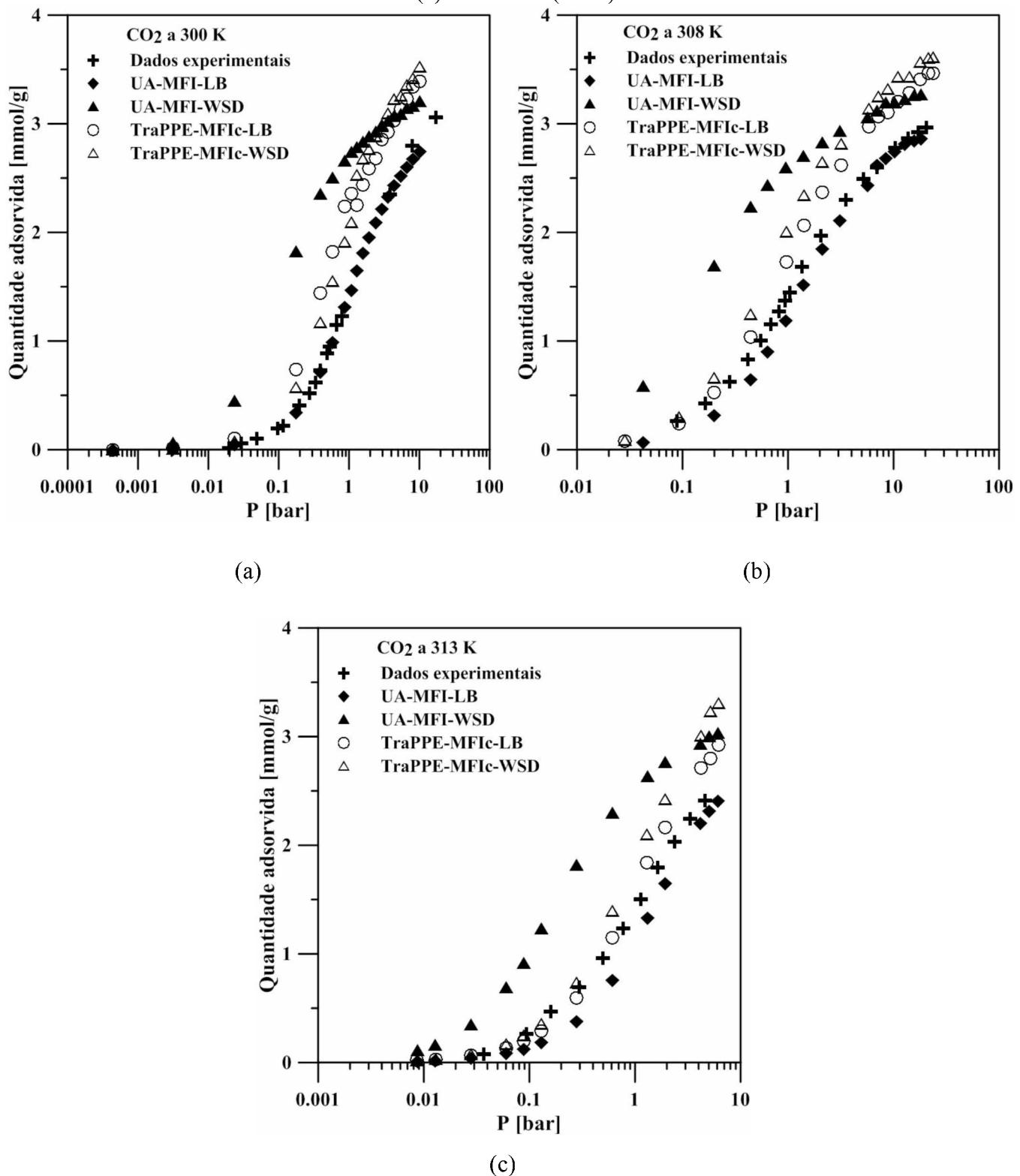
estudados: o primeiro sem cargas (CO_2 (UA)-MFI e N_2 (LJBP)-MFI) que reflete o sistema mais simplificado possível no qual nem o sólido nem os adsorbatos possuem cargas e outro no qual tanto o sólido quanto os adsorbatos possuem cargas (CO_2 (TraPPE)-MFIC e N_2 (TraPPE)-MFIC). A Figura 7.6 apresenta as simulações realizadas para os dois campos de força estudados (com e sem cargas). Na legenda da Figura, há uma referência para “campo de força”-“sólido-“regra de combinação”.

Figura 7.5 Dados simulados CO_2 (TraPPE) e dados experimentais de CO_2 a 313 K em zeólita silicalita. Dados experimentais de Li e Tezel (2008).



Em relação à Figura 7.6, observa-se que o melhor ajuste foi obtido pelo modelo mais simples (UA-MFI) com regra de combinação LB. O uso da regra de combinação WSD para o campo de força UA superestima a adsorção de CO_2 . Tal fato pode ser explicado pelo aumento do parâmetro ε_{ij} para o par $\text{CO}_2\text{-O}_z$ de 30,84% e pelo próprio valor do parâmetro de energia LJ que é aumentado para tentar incorporar o momento quadrupolar da molécula dentre as forças de dispersão. Por outro lado, para o modelo TraPPE, o aumento de 18,67% no valor ε_{ij} para o par C- O_z pouco afetou o resultado obtido.

Figura 7.6 Dados simulados e experimentais referentes a isotermas de CO₂ a 300 K (a), 308 K (b) e 313 K (c) em silicalita. Dados experimentais de (a) Babarao e Jiang (2008); (b) Goj *et al.* (2002); (c) Li e Tezel (2008).



Comparando as duas configurações (com e sem forças eletrostáticas), o campo de força TraPPE apresenta uma representação qualitativa da isoterma. Mas o modelo UA se ajusta muito bem a curva experimental, indicando que quando o CO₂ é adsorvido em silicalita o efeito entrópico é a força que governa o fenômeno. Este fato corrobora com a observação de Yang *et al.* (2013) de que zeólitas dotadas de pura sílica ou com alto teor de sílica têm uma superfície ‘suave’ e poucos sítios de adsorção, então, a adsorção de moléculas gasosas depende quase que exclusivamente das suas propriedades intrínsecas de difusão do que do potencial adsorptivo. Os resultados contrariam muitas discussões feitas na literatura que atribuem a adsorção preferencial do CO₂ ao seu elevado momento quadrupolar (GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2007; GARCÍA-SÁNCHEZ *et al.*, 2009).

Para as isotermas simuladas, os calores isostéricos na fração de cobertura zero calculados utilizando as Equações 6.3 e 6.4. As simulações avaliadas são as que utilizaram o campo de força simplificado com regra de combinação LB. No intervalo de temperaturas estudadas, os valores de Q_{st} variaram entre 21,17 e 23,11 kJ/mol. Golden e Sircar (1994) obtiveram experimentalmente o valor de 24,04 kJ/mol (para isotermas obtidas a 305 e 342 K) e Pham *et al.* (2014) obtiveram 24,6 kJ/mol a 303 K. A comparação entre os resultados experimentais e os obtidos por simulação molecular, mostra que o campo de força simplificado apresenta boas estimativas para o calor isostérico, com erro máximo inferior à 14%.

A Figura 7.7 apresenta uma imagem de uma das configurações atômicas da simulação realizada a 308 K a 0,04 bar. E a Figura 7.8 apresenta a captura para a mesma simulação à 0,96 bar. O lado (a) apresenta a configuração sem carga e o lado (b) com carga (b). As estruturas apresentadas neste Capítulo foram desenhadas utilizando o *software* Mercury (BRUNO *et al.*, 2002).

Figura 7.7 Simulação molecular de CO₂ a 308 K e 0.04 bar em silicalita. Projeção ao longo da estrutura [0 1 0] (a) configuração sem carga (b) configuração com carga. Cor dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; (a) CO₂ – cinza; (b) C – cinza, Oxigênio do CO₂ – amarelo.

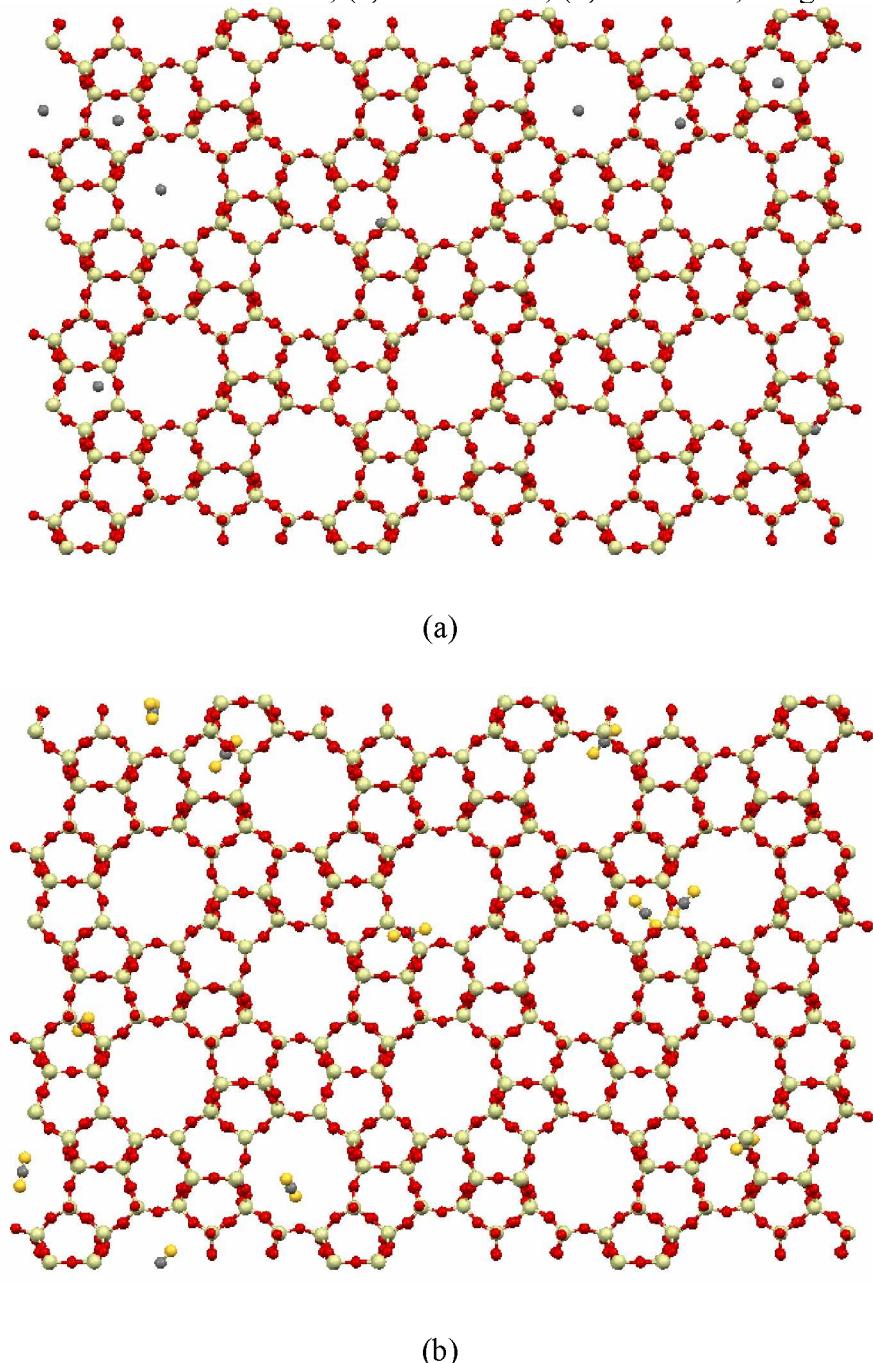
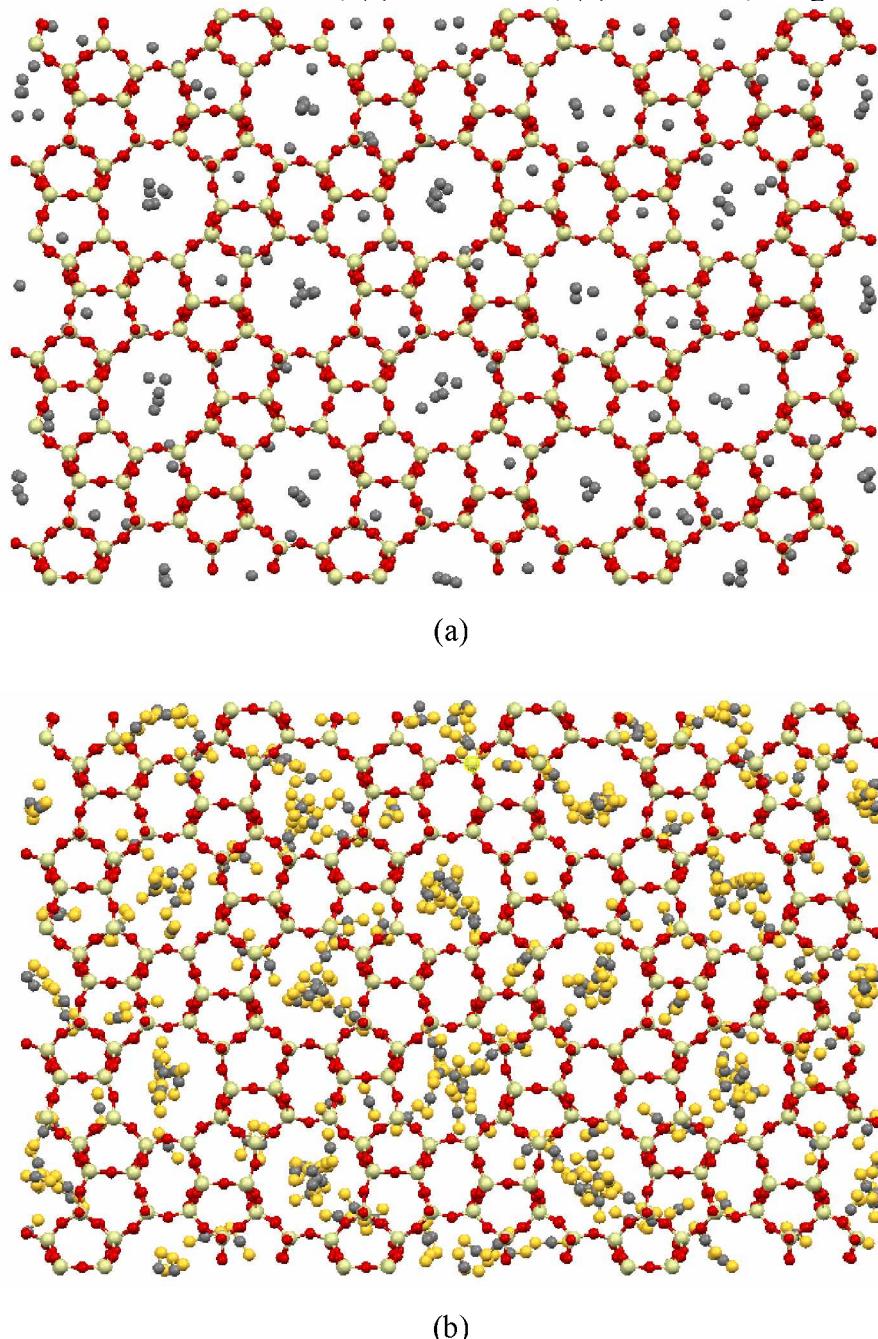


Figura 7.8 Simulação molecular de CO₂ a 308 K e 0.96 bar em silicalita. Projeção ao longo da estrutura [0 1 0] (a) configuração sem carga (b) configuração com carga. Cor dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; (a) CO₂ – cinza; (b) C – cinza, Oxigênio do CO₂ – amarelo.



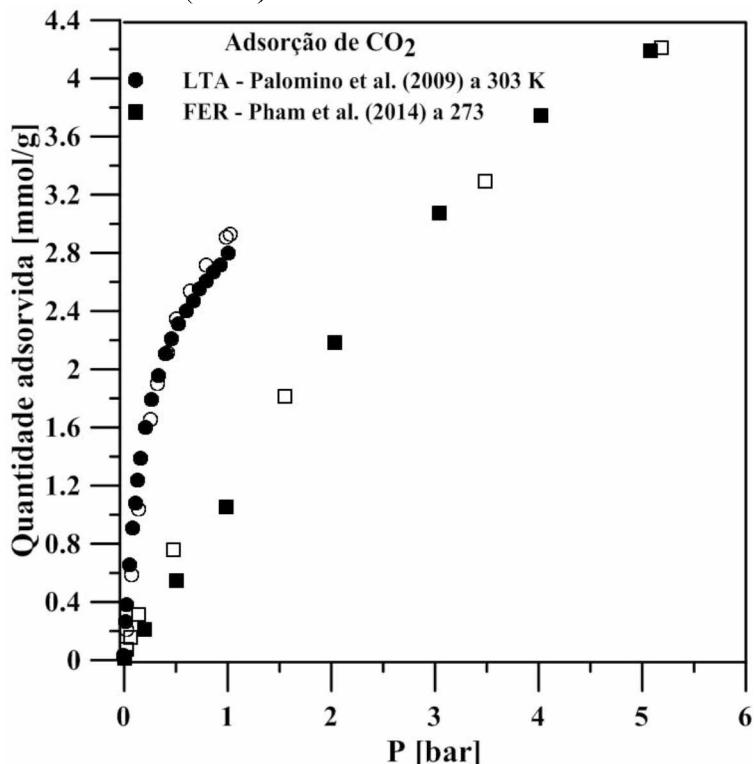
Explorando as Figuras 7.7 e 7.8, é perceptível que o CO₂ é preferencialmente adsorvido nas interseções em ambas as simulações. É interessante notar que a inclusão das cargas nas simulações não muda a natureza da localização da adsorção do CO₂, o que confirma a teoria de que a força prevalente para o fenômeno não é a eletrostática. Adicionalmente, não foi observado durante as simulações qualquer padrão de orientação especial devido à presença das cargas no adsorbato e no adsorvente (cargas positivas do adsorvente próximas às cargas negativas do sólido e vice-versa).

Fujiyama *et al.* (2014) investigaram experimentalmente a adsorção de CO₂ em silicalita utilizando o raio-X de um único cristal sob as condições de 0,8 bar e 298 K. Os autores observaram que para pequenas quantidades de CO₂, a maioria das moléculas adsorvidas localizam-se nos *straight channels*. Entretanto, o tempo de adsorção foi pequeno se comparado com os tempos necessários para o equilíbrio. Outros trabalhos referentes à localização do CO₂ em silicalita são preditivos e fazem uso de simulação molecular. Babarao e Jiang (2008) mostraram que o CO₂ é adsorvido preferencialmente nos *straight channels* a 50 bar e 300 K. Mas este intervalo de pressão é completamente diferente dos estudados neste trabalho. Selassie *et al.* (2008) construíram um mapa de probabilidades a 298 K e diluição infinita e mostraram que as moléculas de CO₂ preferencialmente adsorvem nas intersecções que separam os canais do material. Yue e Yang (2006), também com base em simulações, mostraram que o CO₂ pode ocupar todas as posições na silicalita, como os *straight channels*, *zigzag channels* e intersecções. Eles apresentaram as distribuições de densidade do CO₂ adsorvido em silicalita, a 0,5 bar/318,2 K e 8 bar/318,2 K. Estes autores relataram que, a baixas pressões, com baixa fração de cobertura, a distribuição de densidade mostra um máximo na parte do meio dos *straight channels*, enquanto que a alta pressão, mais e mais moléculas de CO₂ são forçadas a adsorver nas intersecções. Pham *et al.* (2014), para a zeólita MFI com pura sílica, através de simulação molecular mostraram que os sítios preferidos para a adsorção de CO₂ são os canais em zigzag ao longo da direção x. Estas conclusões foram tiradas para simulações a baixas pressões nas quais as interações CO₂-zeolita dominam o processo de adsorção e as interações adsorbato-adsorbato são negligenciáveis. Comparando o presente trabalho com os demais citados na literatura, é aceitável concluir que não existe consenso sobre a localização da adsorção do CO₂ em silicalita. Pesquisas experimentais na condição de equilíbrio são necessárias para elucidar o fenômeno.

Para finalizar esta seção do trabalho, foi avaliado se o campo de força sem carga (a melhor combinação obtida para adsorção de CO₂ em silicalita) é adequado para a modelagem da adsorção de CO₂ em outras zeólicas com alto teor de sílica, o que pode indicar que as observações realizadas

aqui são transferíveis. A Figura 7.9 compara os resultados simulados e os medidos para a adsorção de CO₂ obtidos por Palomino *et al.* (2010) e Pham *et al.* (2014) em zeólitas tipo FER e LTA. Os resultados obtidos via simulações GCMC estão em boa concordância com as medidas experimentais em todo o intervalo de pressão.

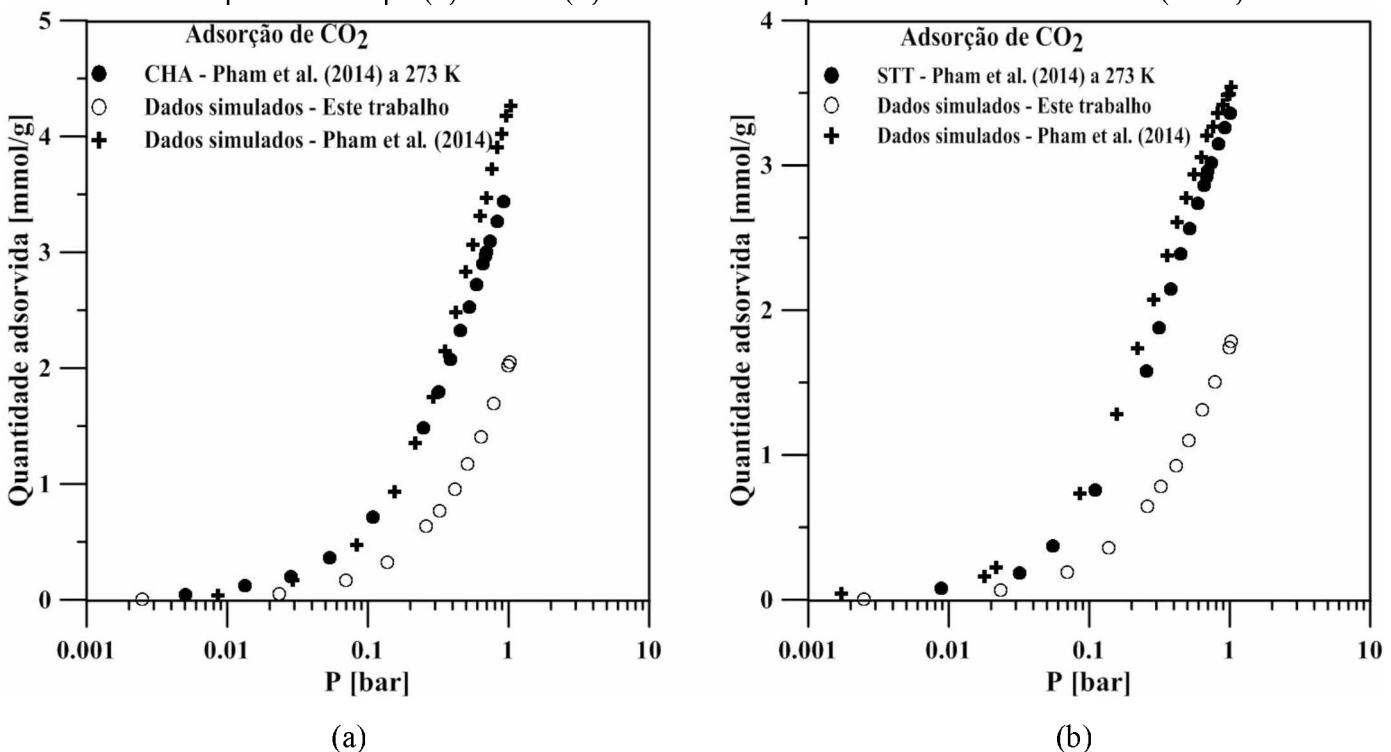
Figura 7.9 Dados simulados e experimentais referentes a isotermas de CO₂ a 273 e 303 K em zeólitas puramente silícicas tipo FER e LTA. Dados experimentais de: Palomino *et al.* (2010) e Pham *et al.* (2014). Símbolos vazados: GCMC.



Simulações adicionais foram realizadas para as zeólitas com geometrias STT e CHA utilizando o campo de forças sem a utilização de forças eletrostáticas. As simulações realizadas foram comparadas com os resultados experimentais obtidos por Pham *et al.* (2014) e com as simulações realizadas por estes autores. Estes autores utilizaram o campo de força de Harris e Yung (1995) para representar o CO₂. O qual é um campo de força muito próximo ao TraPPE (vide Tabela 7.2). Para o campo de força de Harris e Yung (1995), para o átomo C, ϵ/k_B é igual a 28,129 K e σ igual à 2,757 Å e, para o átomo O, ϵ/k_B é igual a 80,507 K e σ igual à 3,033 Å. Tendo cada átomo, a carga parcial de +0,6512 e e -0,3256 e. O campo de força de June, Bell e Theodorou (1990) foi utilizado para representar as zeólitas e cargas parciais foram fixadas, sendo +2e para o átomo de

silício e -*Ie* conforme apresentado neste trabalho. Os parâmetros cruzados foram estimados pelas regras de combinação LB. Ou seja, tem-se, realizada pelos autores, uma simulação com parâmetros muito similar à utilizada neste trabalho para representar a MFI (combinação TraPPE-MFIc-LB). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 7.10. A simulação apontada como pertencente a este trabalho diz respeito à combinação que não utiliza forças eletrostáticas (melhor combinação para MFI).

Figura 7.10 Dados simulados e experimentais referentes a isotermas de CO₂ a 273 K em zeólitas com pura sílica tipo (a) CHA e (b) STT. Dados experimentais de: Pham *et al.* (2014).



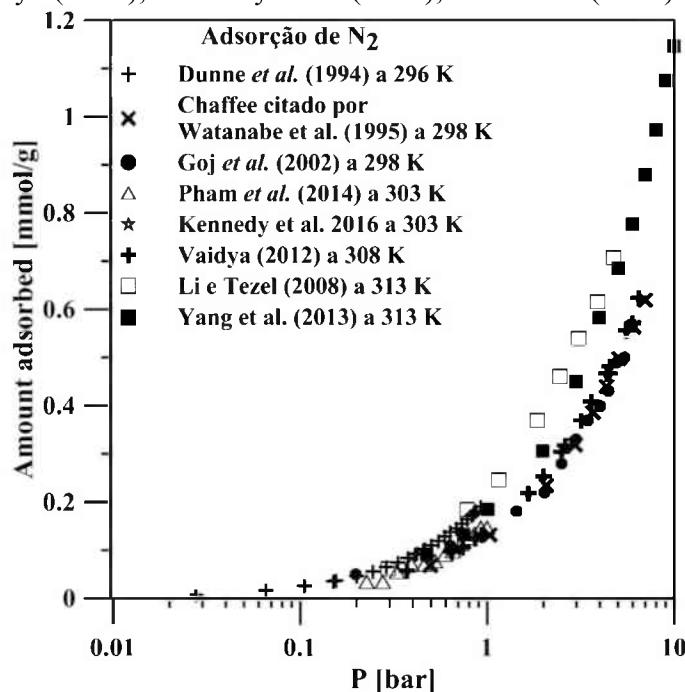
Pela Figura 7.10, observa-se que, para as zeólitas pura sílica tipo CHA e STT, uma combinação de parâmetros que utiliza da representação das forças eletrostáticas com regra de combinação LB é a que mais se aproxima dos dados, ao contrário do que foi verificado para as zeólitas MFI, FER e LTA. Especula-se que, dependendo do tipo de cavidade, as interações eletrostáticas devam ser representadas para que a molécula de CO₂ acesse geometrias específicas.

Apesar dos desvios verificados para adsorção de CHA e STT, o campo de força representado sem forças eletrostáticas se mostra como uma ferramenta simples e computacionalmente interessante para estimação da adsorção de CO₂ em zeólitas *all-silica*.

7.3.2. Adsorção de N₂ puro

Antes de apresentar os resultados referentes à adsorção de N₂, é necessário analisar alguns dados experimentais disponíveis. Existem alguns dados obtidos a baixa pressão (até ~1bar) como, por exemplo, os obtidos por Golden e Sircar (1994), Dunne *et al.* (1996) e Pham *et al.* (2014) dentre outras. Extrapolando este intervalo, apenas as seguintes referências foram encontradas: Makrodimitris, Papadopoulos e Theodorou (2001), Goj *et al.* (2002), Li e Tezel (2008), Kennedy *et al.* (2016) e Vaidya (2016). Os dados experimentais são apresentados na Figura 7.11:

Figura 7.11 Adsorção de N₂ em silicalita: comparação entre dados disponíveis na literatura. Dados experimentais de: Dunne *et al.* (1996), Watanabe, Austin e Stapleton (1995), Goj *et al.* (2002), Pham *et al.* (2014), Vaidya (2016), Kennedy *et al.* (2016), Li e Tezel (2008) e Yang *et al.* (2013).



Analizando a Figura 7.11 é possível ponderar que a interação entre N₂ e a silicalita é fraca devido às pequenas quantidades adsorvidas. Além disso, é possível considerar pela Figura 7.11 que existem algumas incertezas nas dados experimentais disponíveis na literatura. Por exemplo, tem-se a mesma isoterma para os dados de Li e Tezel (2008) and Dunne *et al.* (1996), apesar dos dados experimentais terem sido obtidos com diferença de temperatura de 17 K. Os dados de Pham *et al.* (2014) seguem a mesma tendência do que os obtidos por Vaidya (2016) apesar da diferença de 5 K. E, ainda mais duvidoso, a isoterma obtida na maior temperatura (313 K) apresenta a maior

quantidade adsorvida. Não é objetivo deste trabalho discutir cada técnica experimental utilizada pelos autores, mas é importante comparar os dados para melhor poder julgar a simulação molecular.

Apesar de sempre termos em mente que a razão Si/Al é infinita durante a síntese, existem pequenas quantidades de alumínio, cátions, água e outras impurezas. A massa de ligante não sempre traduz-se em um valor fixo específico, mas uma estimativa. Outra fonte de discrepância entre os comportamentos esperados são as possíveis falhas na formação do cristal durante a síntese. Para moléculas que altamente adsorvem na estrutura estas imperfeições podem ter uma pequena influência na qualidade adsorvida, mas para moléculas que adsorvem pouco a influência destas imperfeições do material podem ser mais impactantes. No intervalo de 17 K avaliado (296 a 313 K) na Figura 7.11, é evidente que existem incertezas que devem ser consideradas quando são comparados dados de simulação molecular e dados experimentais.

Como pontuado na seção anterior, dois conjuntos de parâmetros foram selecionados para avaliação: um com carga e outro sem carga, fazendo uso dos campos de força LJBP e TraPPE. A Figura 7.12 apresenta os resultados da simulação de adsorção de N₂ a 298, 308 e 313 K.

A apreciação da Figura 7.12 mostra que o campo de força para representar a adsorção de N₂ é incerto. A 298 K, a configuração sem carga rendeu os melhores resultados a alta pressão e, até 1 bar, ambos os campos de força mostraram resultados bastante similares. Nesta temperatura o TraPPE superestimou a adsorção e o LJBP subestimou. A 308 K, o TraPPE é o melhor campo de força, mas à 313 K, ambos os campos de força falham nas estimativas. Makrodimitris, Papadopoulos e Theodorou (2001) estudaram muitos campos de força (com e sem carga) para a adsorção de N₂ em silicalita. Eles consideraram que o LJBP é próprio para simulação da adsorção de N₂ em silicalita, baseando-se unicamente na isoterma obtida por Chaffe a 298 K citado por Watanabe, Austin e Stapleton (1995). Avaliando as Figuras 7.11 e 7.12, pode-se assumir que mais dados experimentais devem ser analisados para escolher o campo de força adequado para representação do N₂ aderido em silicalita.

Todos os campos de força descrevem qualitativamente a adsorção de N₂ levando-se em consideração que existem incertezas tanto nos dados experimentais quanto na simulação GCMC. Devido a isso, este trabalho afirma que todos os modelos testados estão aptos para descrever a adsorção de N₂ em silicalita se é desejada a realização de uma estimativa razoável. Se ambos os campos de força (com e sem cargas) estão aptos para descrever a adsorção de N₂, pode-se concluir, assim como para o CO₂, que os efeitos entrópicos são preponderantes no fenômeno da adsorção em relação aos efeitos eletrostáticos. Além disso, se existe apenas uma pequena diferença entre as

simulações realizadas com e sem cargas, pode-se dizer que os efeitos eletrostáticos são pequenos perto das forças de van der Waals. As regras de mistura pouco afetam os resultados, o que indica que a diferença de tamanho dos átomos não é um fator que influencia o parâmetro de energia cruzado.

Para as isotermas simuladas, os calores isostéricos na fração de cobertura zero foram calculados utilizando as Equações 6.3 e 6.4. As simulações avaliadas são as que utilizaram o campo de força simplificado com regra de combinação LB. No intervalo de temperaturas estudadas, os valores de Q_{st} variaram entre 11,52 e 12,65 kJ/mol. Golden e Sircar (1994) obtiveram experimentalmente o valor de 15,46 kJ/mol (para isotermas obtidas a 305 e 342 K) e Pham *et al.* (2014) obtiveram 16,2 kJ/mol a 303 K. A comparação entre os resultados experimentais e os obtidos por simulação molecular, mostra que o campo de força simplificado apresenta boas estimativas para o calor isostérico, com erro máximo inferior à 30%.

A Figura 7.13 apresenta uma imagem representativa da simulação da adsorção de N₂ a baixa pressão (0,96 bar) e a Figura 7.14 a alta pressão (7,39 bar). A parte (a) utiliza o modelo sem carga (LJBP) e a parte (b) o modelo com carga (TraPPE). É possível confirmar que a preferência pela adsorção nas intersecções, independentemente do campo de força e da pressão. Na parte (b) destas Figuras, apesar dos efeitos eletrostáticos serem levados em conta, um padrão de orientação espacial dos adsorbatos em função das cargas dos sítios ativos não foi percebido.

Figura 7.12 Resultados simulados e dados experimentais prévios de adsorção de N₂ a diferentes temperaturas em silicalita. Dados experimentais a (a) 298 K - Chaffe citado por Watanabe, Austin e Stapleton et al. (1995); Goj *et al.* (2002); (b) 308 K - Vaidya (2016); (c) 313 K – Li e Tezel (2008) e Yang *et al.* (2013).

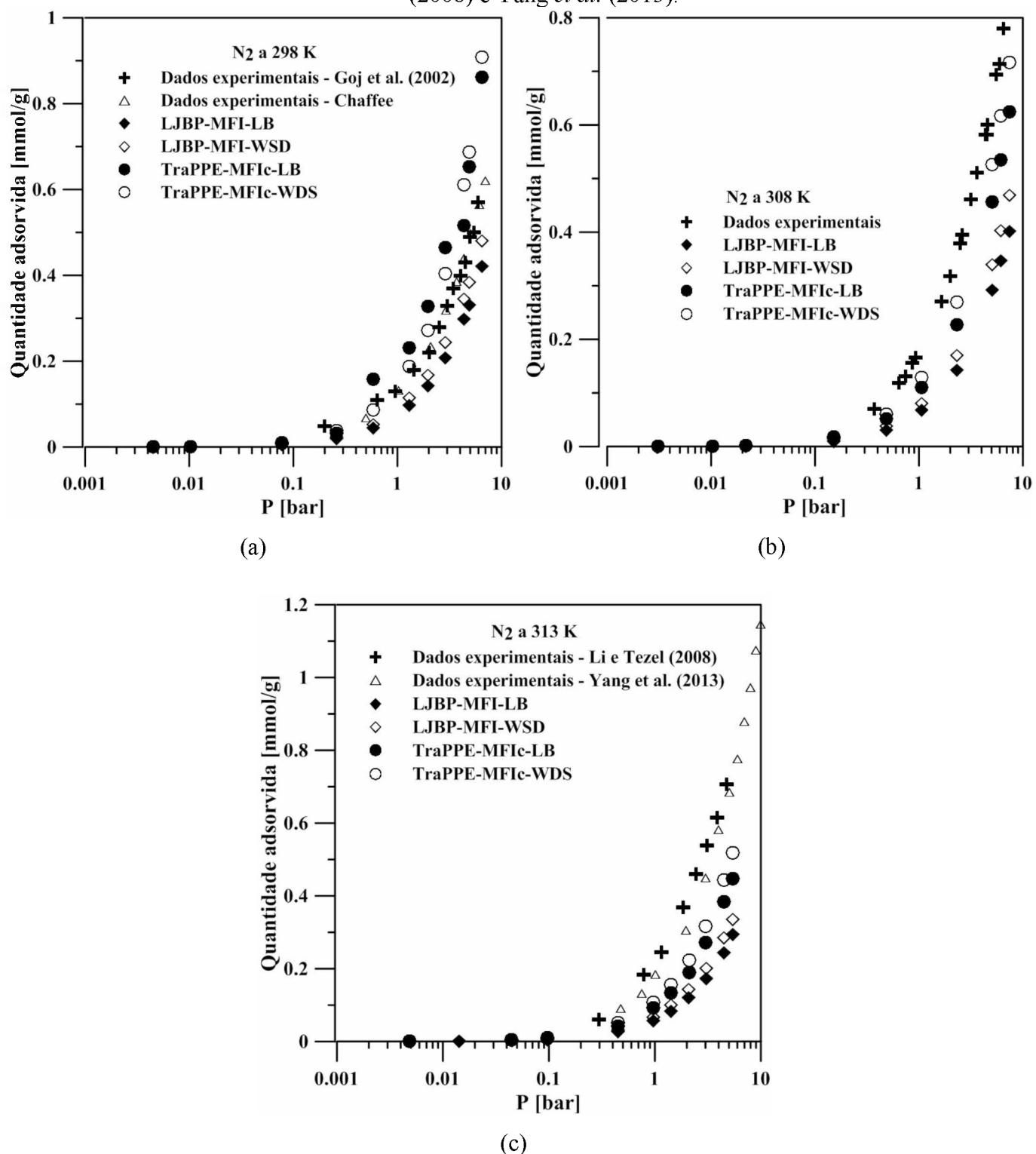


Figura 7.13 Captura de tela da adsorção de N₂ a 313 K e 0.96 bar em silicalita. Projeção da estrutura ao longo de [0 1 0] (a) configuração sem carga (b) configuração com carga. Cores dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; N – azul claro, D – cinza.

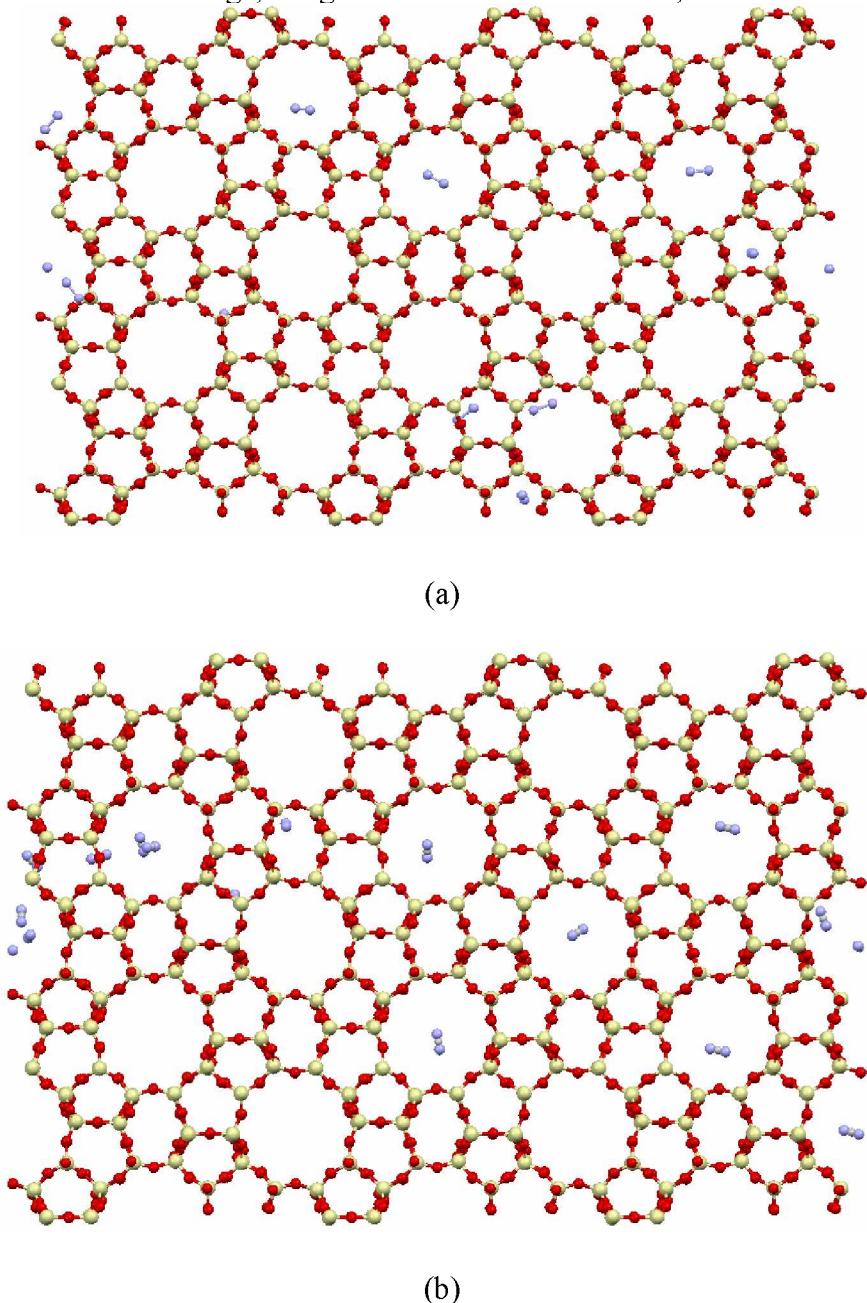
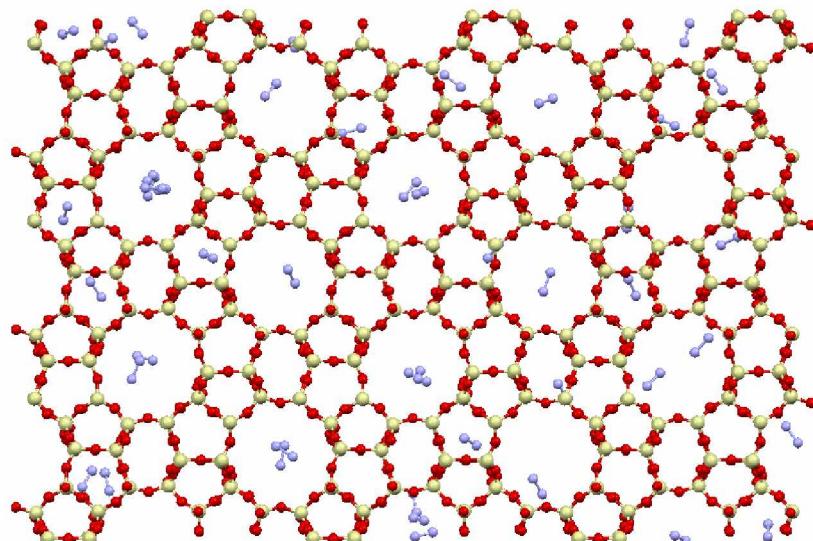
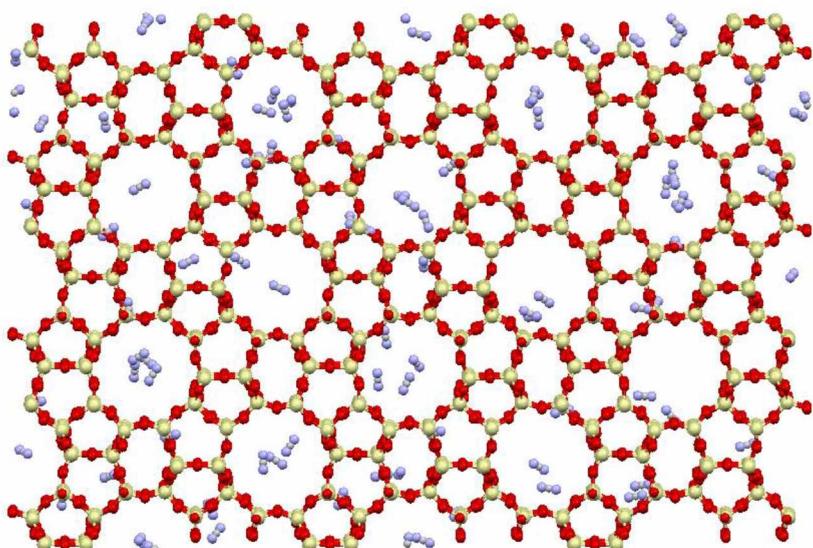


Figura 7.14 Captura de tela da adsorção de N₂ a 313 K e 7.39 bar em silicalita. Projeção da estrutura ao longo de [0 1 0] (a) configuração sem carga (b) configuração com carga. Cores dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; N – azul claro, D – cinza.



(a)

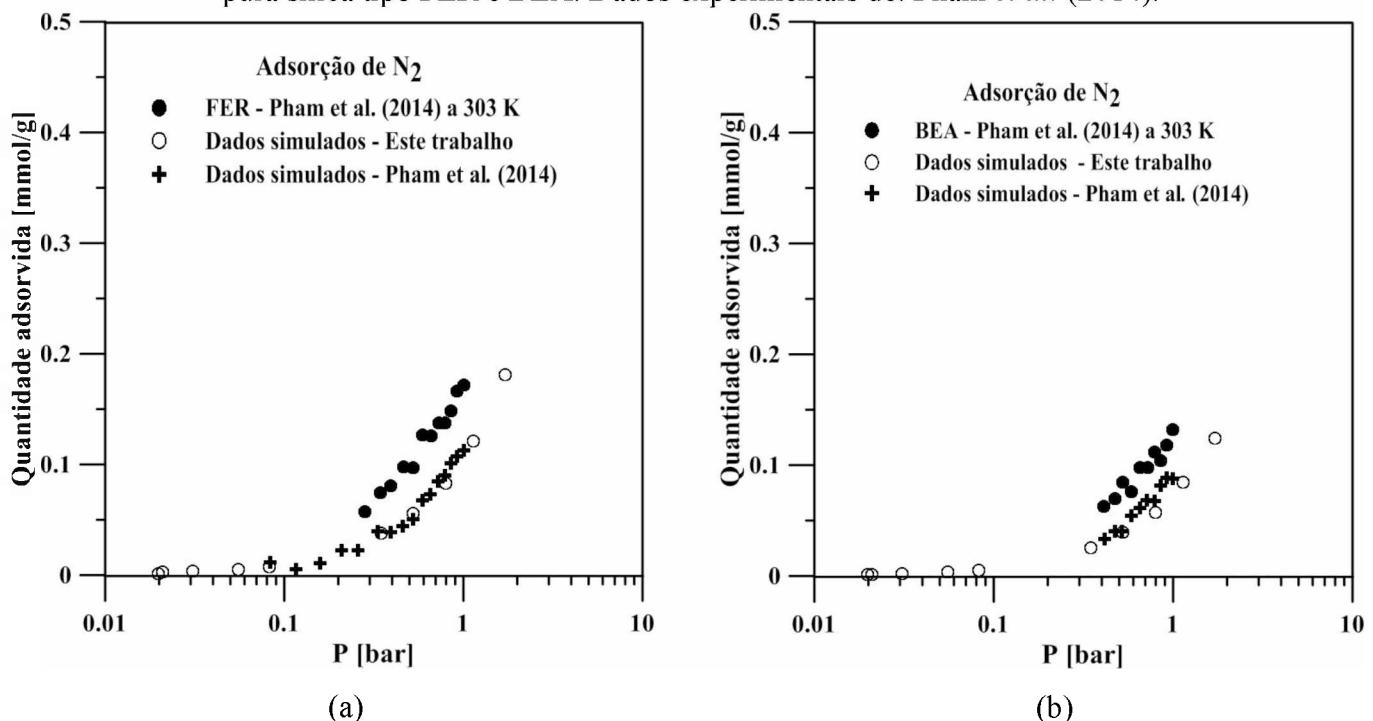


(b)

O modelo LJBP foi utilizado para cálculo da isoterma de N₂ adsorvido em ferrietita (FER) e zeólita beta (BEA). A Figura 7.15 apresenta a isoterma experimental obtida por Pham e Lobo (2014) a 303 K e a obtida por simulação molecular neste trabalho. Estes autores realizaram simulações moleculares para o N₂ utilizando o campo de força de Murthy *et al.* (1980), o qual é muito próximo ao TraPPE. Para o campo de força de Murthy, para o átomos de nitrogênio, ε/k_B é igual a 36,4 K e σ igual à 3,32 Å, sendo que a carga parcial de -0,482e é utilizada para este átomos. Um centro de massa (*dumbbell atom*) é utilizado no meio da ligação N-N para neutralizar a molécula. Para o TraPPE, estes valores são de 36 K, 3,31 Å e -0,482 Å, ou seja, os campos de força são bastante similares. O campo de força de June, Bell e Theodorou foi utilizado e cargas parciais foram fixadas, sendo +2e para o átomo de silício e -1e conforme apresentado neste trabalho. Os parâmetros cruzados foram estimados pelas regras de combinação LB.

Avaliando as vistas (a) e (b) da Figura 7.15, pode-se notar que os campos de força utilizados neste trabalho e por Pham *et al.* (2014) apresentam resultados similares, o que reforça que, para o N₂, as interações eletrostáticas não são proeminentes para representação da adsorção em zéolitas *all-silica* tipo FER e BEA.

Figura 7.15 Dados simulados e experimentais referentes a isotermas de N₂ a 303 K em zéolitas com pura sílica tipo FER e BEA. Dados experimentais de: Pham *et al.* (2014).



O modelo LJBP foi utilizado para cálculo de isotermas de N₂ adsorvidos em silicalita e em outras zeólitas a 77 K. A área superficial calculada nesta tese, advém da Eq. 2.24, pelo método BET.

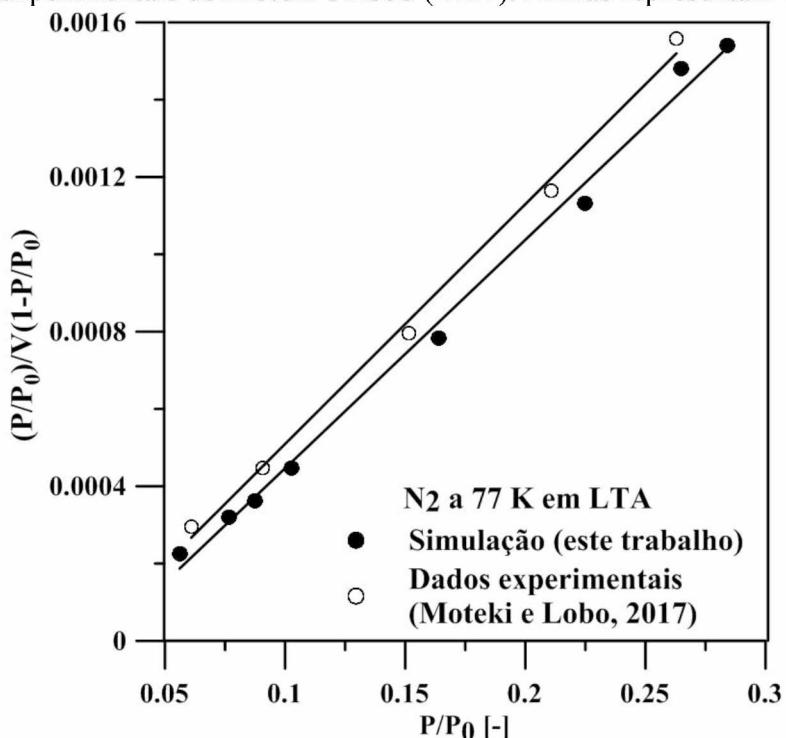
A Tabela 7.6 apresenta a comparação entre a área BET calculada via simulação molecular no presente trabalho e as experimentais obtidas em diversos trabalhos para zeólitas com alto teor de sílica (pelo menos Si/Al=13). Demais detalhes sobre os sólidos e estrutura cristalográfica podem ser consultados em bancos de dados (FIRST *et al.*, 2011; IZA-IC, 2017). Para todas as zeólitas, foram construídas supercélulas conforme a Tabela 7.1. Os resultados obtidos apresentam-se como estimativas seguras da área superficial, exceto para a estrutura tipo AEI.

Tabela 7.6 Comparação entre a área BET experimental e calculada via GCMC para diversas zeólitas com alto teor de sílica

Sólido	S_B calculado [m ² /g]	S_B experimental [m ² /g]	Referência
AEI	651,52	520-613	Pham e Lobo (2016); Sonoda <i>et al.</i> (2015); Martín <i>et al.</i> (2016)
LTA	713,13	695-750	Palomino <i>et al.</i> (2010); Moteki e Lobo (2016)
MFI	344,81	302-470	Akhtare <i>et al.</i> (2015); NAIK <i>et al.</i> (2003)
MOR	411,31	415-577	Horniakova <i>et al.</i> (2001); Wako Laboratory (2017); Webster <i>et al.</i> (1999)

Para exemplificar as simulações realizadas, a Figura 7.16 apresenta os resultados para a adsorção de N₂ à 77K em LTA. Os resultados são comparados aos obtidos por Moteki e Lobo (2016), para os quais a área superficial calculada é de 750 m²/g.

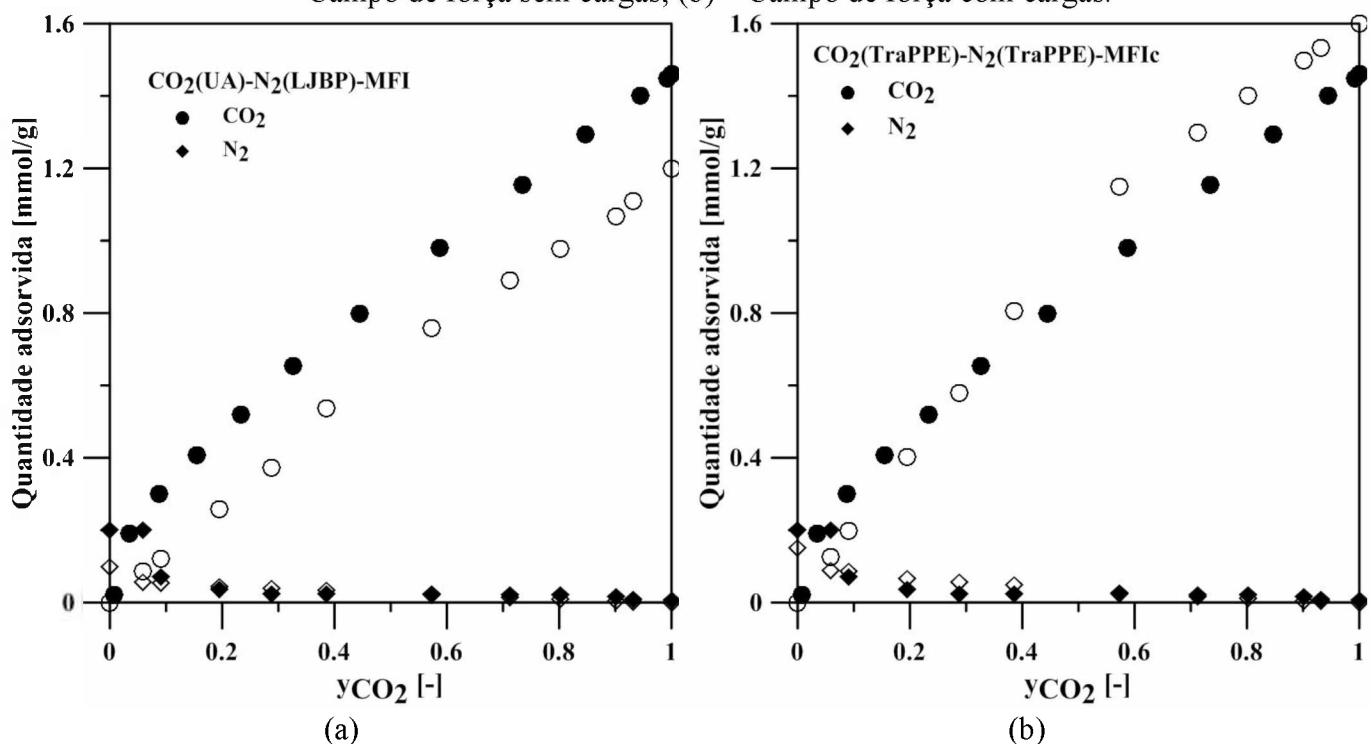
Figura 7.16 Adsorção de N₂ a 77 K em LTA. Comparação entre a simulação molecular utilizando o LJBP e dados experimentais de Moteki e Lobo (2017). Linhas representam o ajuste linear.



7.3.3. Adsorção do binário CO₂ e N₂

Tendo em mente que o efeito da diferença de tamanho não foi notável para adsorção dos componentes puros quando foi utilizada a regra de mistura WSD, as simulações referentes às misturas serão apresentadas apenas em termos da regra de mistura LB. A Figura 7.17 apresenta os dados experimentais de Li e Tezel (2008) e as simulações para a mistura CO₂/N₂ a 313 K e 1 bar. Nesta Figura, no lado (a) tem-se a representação das simulações com adsorbatos e zeólita sem carga e no lado (b) com carga.

Figura 7.17 Dados simulados e experimentais da adsorção da mistura de CO₂-N₂ a 313 K em silicalite. Símbolos abertos: simulação molecular. Dados experimentais de Li e Tezel (2008). (a) – Campo de força sem cargas; (b) – Campo de força com cargas.



É importante comentar o fato de que apesar do sucesso do modelo UA para o CO₂ puro em todos o intervalo de pressão, a 1 bar ambos os modelos estudados (UA e TraPPE) estiveram aptos para representar a adsorção desta molécula. Para o CO₂ puro, o campo de força UA ligeiramente subestimou a quantidade adsorvida e o TraPPE superestimou. Estes comportamentos fazem com que os diagramas de fase para adsorção binária da Figura 7.17, no limite de fração molar do CO₂ na fase gasosa tendendo a 1, apresentem os dados de simulação molecular para o modelo UA abaixo dos dados experimentais e para o modelo TraPPE acima.

As características dos diagramas de fases binários para o sistema com cargas corroboram com as observações feitas para os componentes puros. Por exemplo, para o sistema sem interações eletrostáticas, tem-se uma representação qualitativa do fenômeno, o que valida a teoria inicial de que a contribuição mais importante para o processo adsorptivo é a contribuição configuracional (entrópica) e não as interações eletrostáticas entre o adsorbato e o sólido.

Deixando de lado a interpretação molecular do fenômeno, se é necessário fazer uma rápida estimativa do comportamento binário da adsorção CO₂/N₂ em silicalita, com base nos resultados

obtidos, sugere-se o uso do campo de forças sem cargas devido ao menor custo computacional envolvido.

Apesar do sucesso do campo de forças que não contabiliza as interações eletrostáticas, é inegável o fato de que a contabilização das forças eletrostáticas leva a uma melhor correlação dos dados experimentais. Na Figura 7.18 (b), pode ser notado que para as menores frações de CO₂, há uma correlação perfeita do diagrama de fases. A medida que a fração do CO₂ aumenta o correlação se torna menos efetiva, mas considerando-se as incertezas experimentais e as obtidas no método de Monte Carlo, pode-se inferir que a predição foi precisa.

Este primeiro resultado aponta para o fato de que se as moléculas adsorvidas têm diferentes quadrupolos, é necessário contabilizar o seu efeito na simulação binária, ao contrário do que se mostrou para os componentes puros.

Em trabalhos relativos a adsorção de misturas de CO₂/N₂ em zeólitas com alto teor de sílica, é muito comum atribuir a alta preferência da adsorção de CO₂ devido ao seu alto quadrupolo em relação ao do N₂. Os resultados apresentados aqui mostram que as forças de van der Waals são muito maiores para o CO₂ (vide altos parâmetros de energia nas Tabelas 7.2 e parâmetros cruzados na Tabela 7.4).

Outro dado experimental foi avaliado para a adsorção da mistura CO₂/N₂ a baixa pressão (1,2 bar) para verificar se os resultados obtidos estão influenciados pela incerteza da medida. A Figura 7.18 apresenta os dados experimentais de Hefti *et al.* (2015) obtidos a 298 K para a ZSM-5 com razão Si/Al=200 e a simulação tipo GCMC utilizando a configuração sem cargas. Fica claro que as observações realizadas anteriormente se mantém.

Visando validar as observações realizadas continuar a investigação do fenômeno da adsorção de CO₂/N₂, novos dados experimentais foram modelados. Esta nova escolha foi baseada no fato de que para o CO₂ puro há um desvio na predição da adsorção desta molécula quando a pressão fica maior do que 1 quando se usa o modelo TraPPE, o que não acontece para o modelo UA.

Então, novas simulações da adsorção binária em MFI foram realizadas a 10 bar na temperatura de 298,15 K para verificação do efeito da pressão. Estas condições experimentais emulam os dados obtidos por Hefti *et al.* (2015) para a ZSM-5 com razão Si/Al=200). A Figura 7.19 apresenta estes resultados.

Figura 7.18 Simulação molecular via campo de força simplificado (símbolos abertos) e dados experimentais (HEFTI *et al.*, 2015) de adsorção de CO₂-N₂ a 298 K e 1,2 bar em silicalita.

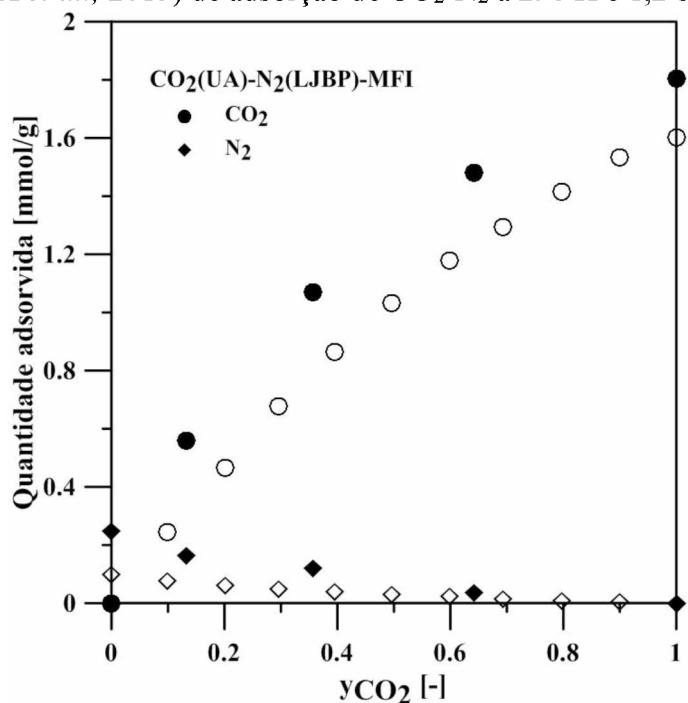
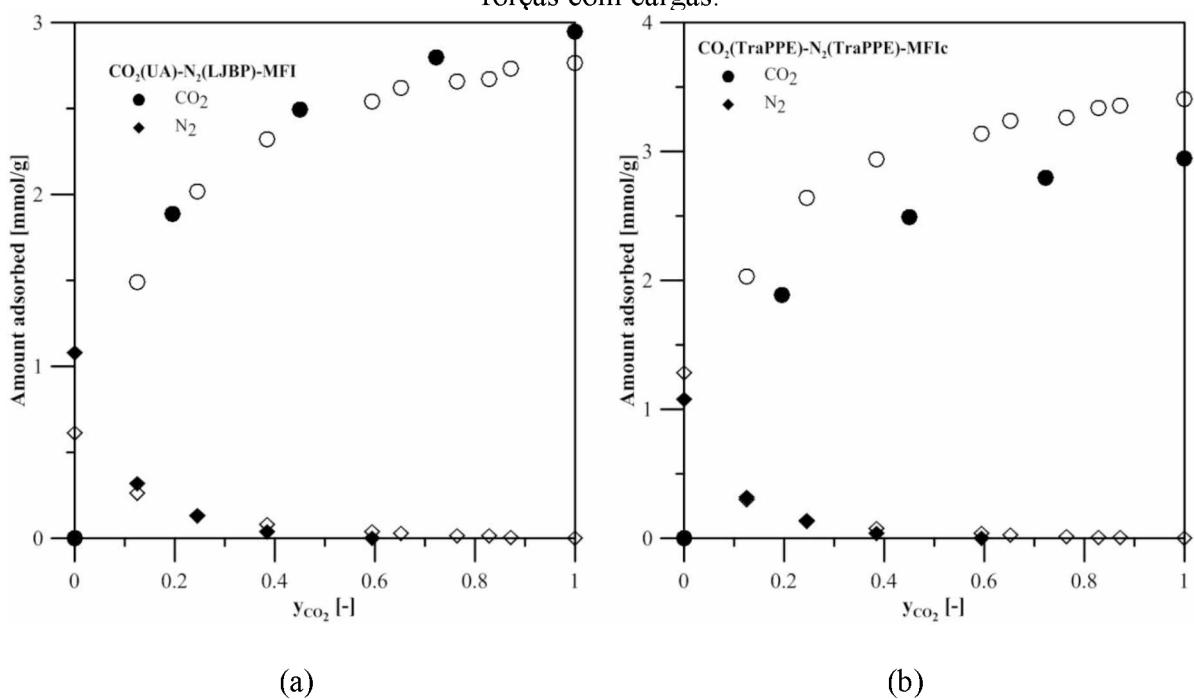


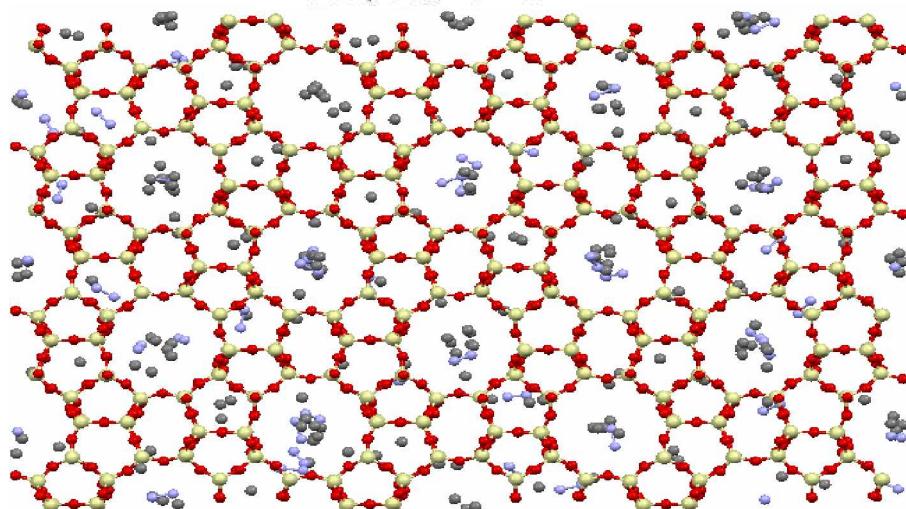
Figura 7.19 Simulação molecular (símbolos abertos) e dados experimentais (HEFTI *et al.*, 2015) de adsorção de CO₂-N₂ a 298 K e 10 bar em silicalita (a) – campo de força sem cargas; (b) – Campo de forças com cargas.



A Figura 7.19 mostra que o CO₂, representado pelo modelo UA, em mistura N₂ representado pelo LJBP representa bem o fenômeno em questão. A curva referente ao N₂ desvia para as altas frações deste adsorbato na fase gasosa, entretanto, a partir da fração molar de CO₂ igual a 0,1 na fase gasosa, ambas as configurações (com e sem carga) oferecem previsões similares para o N₂ adsorvido. Uma razão para a melhor representação do sistema binário a altas pressões por este campo de força é a de que, sob pressão, os quadrupolos são pouco efetivos para representar a adsorção de CO₂ e sob condição de confinamento, o empacotamento dos átomos leva ao comportamento de uma esfera rígida. Infelizmente, nenhum outro dado experimental foi encontrado nesta faixa de pressão para avaliação das incertezas.

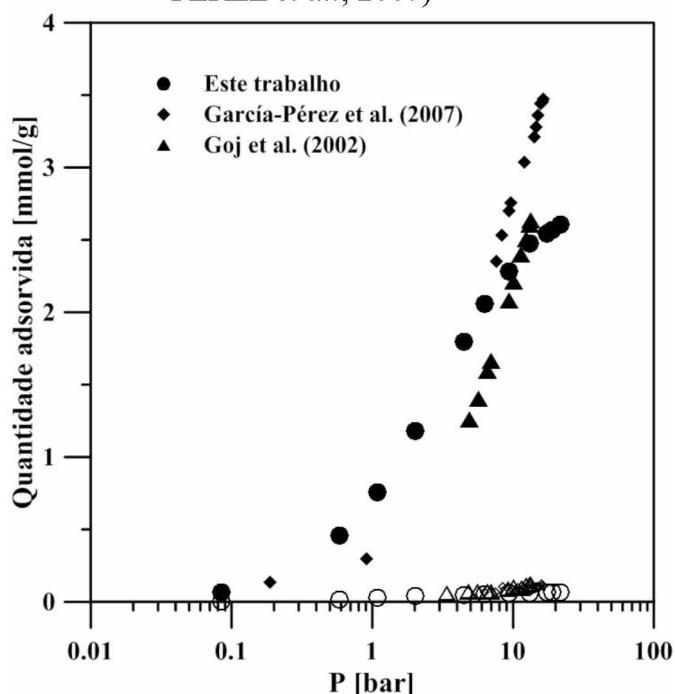
Algumas capturas de tela foram feitas das posições dos átomos durante a etapa de produção. A Figura 7.20 apresenta os resultados obtidos para uma simulação realizada sem cargas. Pode ser notado, que como para os componentes puros, existe uma preferência dos átomos por estar nas intersecções. O rápido decréscimo da quantidade de N₂ adsorvida pode estar ligada à competição entre os átomos por estas regiões, sendo que o CO₂ tem interações tipo van der Waals muito mais fortes com a estrutura do que o N₂.

Figura 7.20 Captura de tela da adsorção de CO₂/N₂ a 298 K e 10 bar em silicalita para fase composta de 85% molar de CO₂ e 0,15% de N₂ para campo de força sem cargas. Projeção da estrutura ao longo de [0 1 0] Cores dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; N – azul claro, CO₂ – cinza.



Sobre a adsorção a alta pressão, dois trabalhos avaliaram a possibilidade de separação dos gases de interesse neste Capítulo via simulação molecular. São os trabalhos de Goj et al. (2002) e García-Pérez *et al.* (2007). A Figura 7.21 apresenta os resultados obtidos para a adsorção de misturas equimolares de CO₂/N₂ em silicalita a 308 K e a comparação com estes trabalhos citados. O campo de força utilizado é o que não contabiliza as interações eletrostáticas, devido a sua boa representação do sistema tanto em baixas quanto em altas pressões. Os resultados obtidos aqui são consistentes com os resultados atomísticos prévios os quais predisseram a adsorção preferencial de CO₂ e N₂. Estes outros dois trabalhos utilizaram da representação de forças coulombicas e as simulações obtidas por Goj *et al.* (2002) e García-Pérez *et al.*, 2007) a altas pressões não predizem o platô (saturação) na curva obtida próxima a 10 bar como a que se obteve neste trabalho.

Figura 7.21 Molecular simulations of CO₂/N₂ mixtures in MFI at 308 K. Open symbols: N₂; close symbols: CO₂. Adsorption isotherm of the equimolar bulk mixture compared with previous simulation data (Goj *et al.*, 2002 - (GOJ *et al.*, 2002) and García-Pérez *et al.*, 2007 - (GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2007)

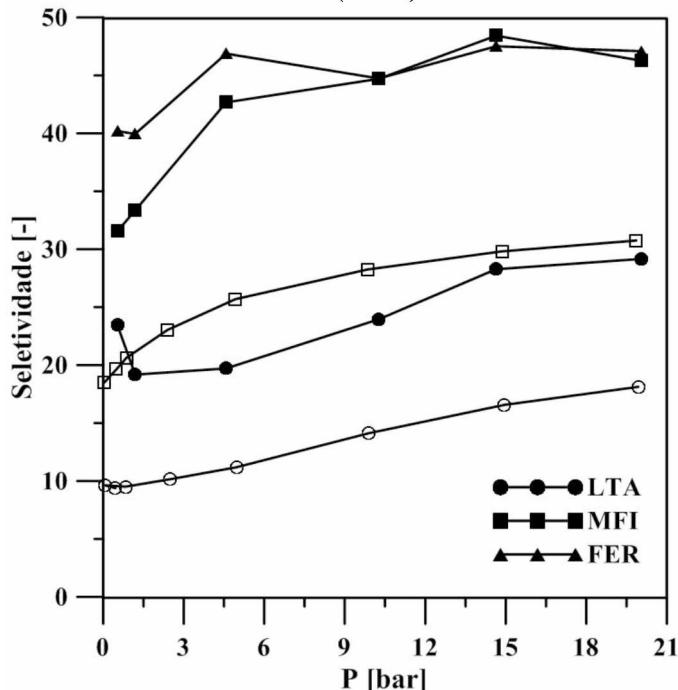


Em processos de separação, um bom indicativo da habilidade de separação de um material é a seletividade (*S*) para diferentes componentes em mistura. Validados os campos de força para MFI, FER e LTA, simulações foram realizadas para avaliar a seletividade das mesmas para a adsorção de misturas equimolares de CO₂-N₂. Para as zéolitas MFI e LTA, os resultados obtidos foram comparados aos obtidos por simulação molecular por Liu e Smit (2009) e são apresentados na

Figura 7.22. No presente trabalho, assim como no trabalho de Liu e Smit (2009), a seletividade foi calculada como na Eq. 7.2, na qual o subscrito indica a molécula a que se referem as frações molares.

$$S = \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{N_2}} \right) \left(\frac{y_{CO_2}}{y_{N_2}} \right) \quad (7.2)$$

Figura 7.22 Seletividades para o CO₂ em função da pressão a partir de uma mistura equimolar de CO₂/N₂ à 298 K para as zeólitas FER, LTA e MFI. Símbolos vazados: Simulações realizadas por Liu e Smit (2009)



Através da Figura 7.22, nota-se que o CO₂ é preferencialmente adsorvido nas três estruturas estudadas em detrimento do N₂. A seletividade varia de material para material, sendo que as zeólitas MFI e FER têm melhor desempenho que a zeólita LTA para separação de CO₂/N₂. Além disso, MFI e FER apresentam seletividades bastante similares.

O tamanho de poro é um importante fator que influencia a seletividade. A zeólita LTA, segundo a plataforma ZEOMICS (vide Tabela 2.2) apresenta 70% do seu volume de poro composto por cavidade de elevado diâmetro ($>8 \text{ \AA}$). Estruturas com este diâmetro não estão presentes nas estruturas tipo MFI e FER. O elevado diâmetro de poro da LTA provavelmente diminui a seletividade para CO₂ e N₂, os quais têm diâmetros cinéticos relativamente próximos (3,3 Å e 3,64–3,80, respectivamente) (GRAHN; HEDLUND; STEFAN, 2014).

Comparando os resultados obtidos no presente trabalho e no trabalho de Liu e Smit (2009), nota-se que a modelagem realizada no presente trabalho indica maior seletividade para a separação do binário. Liu e Smit (2009) correlacionaram a pressão com o potencial químico pela equação de estado de Peng-Robinson e utilizaram o campo de força de García-Pérez *et al.* (2007) para representação dos adsorbatos, o qual já foi descrito anteriormente neste trabalho. O campo de força de García-Pérez para CO₂ e N₂ em zeólitas puramente silícicas representa bem dados experimentais de puros adsorvidos em MFI. Neste trabalho, estes autores propuseram a transferibilidade do campo de força para demais zeólitas como por exemplo zeólitas tipo MOR e CHA. Contudo, para a estrutura tipo MOR os dados experimentais que validaram o campo de força eram sólidos catiônicos (com presença de H⁺ e Na⁺) (DELGADO *et al.*, 2006; WEBSTER; COTTONE; DRAGO, 1999) e para a adsorção em CHA a comparação se deu com outras isotermas obtidas via simulação molecular (GREY *et al.*, 2001) e com dados experimentais em uma variação ácida da estrutura chamada SAPO-34 (LI, 2004).

A discrepância entre as seletividades obtidos no presente trabalho e as de Liu e Smit (2009) reforça a importância de se ter cautela na utilização de campos de força transferíveis.

7.3.4. Um adendo sobre o uso da simulação molecular para estimação de parâmetros de isotermas monocomponentes

Na literatura, já estão bastante desenvolvidos os campos de força para adsorção de alcenos em zeólitas de pura sílica (JAKOBTORWEIHEN; HANSEN; KEIL, 2005; LIU, BEI *et al.*, 2008; WICK; MARTIN; SIEPMANN, 2000), alcanos em diversas zeólitas que contém cátions (BEERDSEN; SMIT; CALERO, 2002; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005, 2006; LIU, BEI; SMIT, 2006; WENDER *et al.*, 2007) e adsorção de pequenos gases puros como CO₂, N₂, Ar, O₂, H₂S em zeólitas pura sílica e em zeólitas com cátions (AKTEN; SIRIWARDANE; SHOLL, 2003; GOMES *et al.*, 2014; MARTIN-CALVO *et al.*, 2015; VUJIC; LYUBARTSEV, 2016). Através destes campos de força que já estão disponíveis, pode-se predizer, com grandes chances de sucesso, o comportamento de misturas, pela correta seleção de modelos estatísticos apropriados.

Dissertando sobre a correta seleção dos modelos, abaixo é apresentado uma consideração sobre a adsorção de CO₂-N₂ em silicalita. Trata-se de CO₂-N₂ a 298,15 K com dados experimentais obtidos Hefti *et al.* (2015). Foi visto que o campo de força sem cargas apresentou boa correlação das isotermas dos componentes puros. A Tabela 7.7 apresenta os parâmetros para os modelos de

Langmuir (ML) e MSOM-M obtidos a partir da regressão das isotermas simuladas. A Figura 7.23 ilustra a correlação do binário através do MSOM-M e ML.

O modelo de Langmuir (ML) é representado como na Eq. 7.3, sendo a fração de cobertura θ definida como $\theta = W/W^*$, com W^* representando a quantidade adsorvida para formação da monocamada.

$$PK\phi = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (7.3)$$

Tabela 7.7 Parâmetros estimados para os modelos MSOM-M e ML através de dados de simulação molecular

Adsorvato	r_i [-]	K_i [bar $^{-1}$]	u_{ii}/k [K]	DMR[%]
MSOM-M - $W^*=1,403$ mmol/g				
CO ₂	0,48	4,48	-857,83	23,56
N ₂	1,00	0,054	215,46	2,18
Adsorvato	ML	K_i [bar $^{-1}$]	W^* [mmol/g]	DMR[%]
CO ₂		0,76	3,18	9,82
N ₂		0,030	2,60	2,37

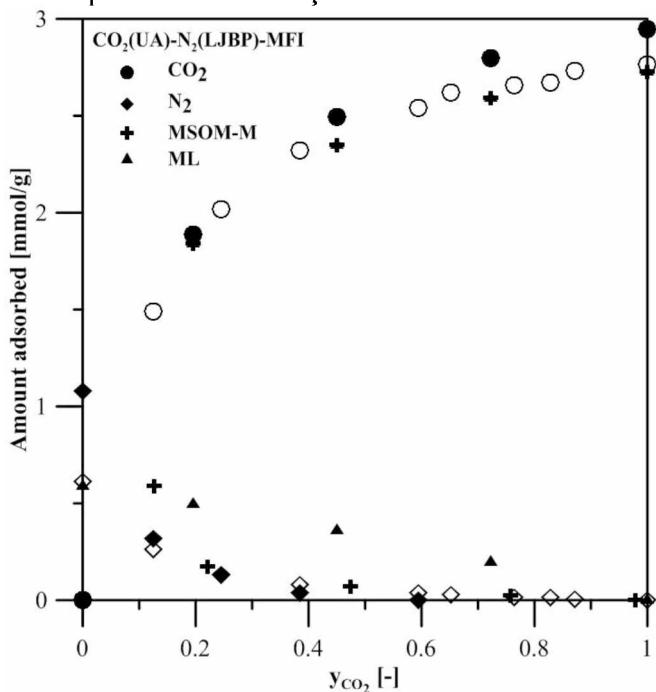
Através da Tabela 7.7, observa-se que o modelo de Langmuir apresenta melhor correlação para ambas as moléculas adsorvidas puras. Com drástico aprimoramento da correlação do CO₂ em relação ao MSOM-M. Estes parâmetros foram utilizados para calcular o equilíbrio de adsorção binário a 10 bar. Como o sistema apresenta dados experimentais do binário, foi possível observar os desvios obtidos. Os mesmos são apresentados na Tabela 7.8. Os resultados são apresentados de forma gráfica na Figura 7.23.

Tabela 7.8 Resultados obtidos para a correlação da mistura CO₂-N₂ a 298 K e 10 bar. Dados experimentais de Hefti *et al.* (2015).

Mistura	Modelo	DMR[%]	DMR[%]	DMR[%]
		x_1	x_2	N_T
CO ₂ - N ₂	MSOM-M	1,90	23,92	4,81
CO ₂ - N ₂	ML	4,32	121,21	2,75

A avaliação da Figura 7.23 e da Tabela 7.8 reforça a necessidade de se escolher modelos estatísticos robustos para a correlação de misturas. Em geral, durante o andamento deste trabalho já foi mostrado que modelos mais simples do ponto de vista teórico conseguem correlacionar bem o comportamento dos componentes puros e isso foi observado comparando-se MSOM-M e ML na Tabela 7.7. Quando estes parâmetros são levados para a correlação de misturas, é inegável que os modelos com maior base teórica são aqueles que conseguem descrever as não idealidades. É o caso de CO₂-N₂ em silicalita. Na Figura 7.23, está claro que somente o modelo MSOM-M foi capaz de descrever o comportamento não-ideal no N₂.

Figura 7.23 Adsorção de CO₂-N₂ em silicalita a 298 K e 10 bar. Dados experimentais de Hefti *et al.* (2015) representados por ● e ◆. Simulação molecular via símbolos vazados.



7.4. Conclusões

Neste Capítulo o campo de força de June, Bell e Theodorou (1990) foi utilizado para a representação das forças de van der Waals em silicalita e outras zeólitas *all-silica*. Através do uso deste campo e de campos de forças simples para CO₂ e N₂, sem a representação dos quadrupolos por forças eletrostáticas, foi possível representar qualitativamente o comportamento destes gases puros e em mistura adsorvidos.

CAPÍTULO 8. SIMULAÇÃO MOLECULAR DA ADSORÇÃO DE MISTURAS ENVOLVENDO CO₂-PROPANO e CO₂- ETILENO: UM ESTUDO EM ZEÓLITAS SÓDICAS TIPO MFI

8.1. Introdução

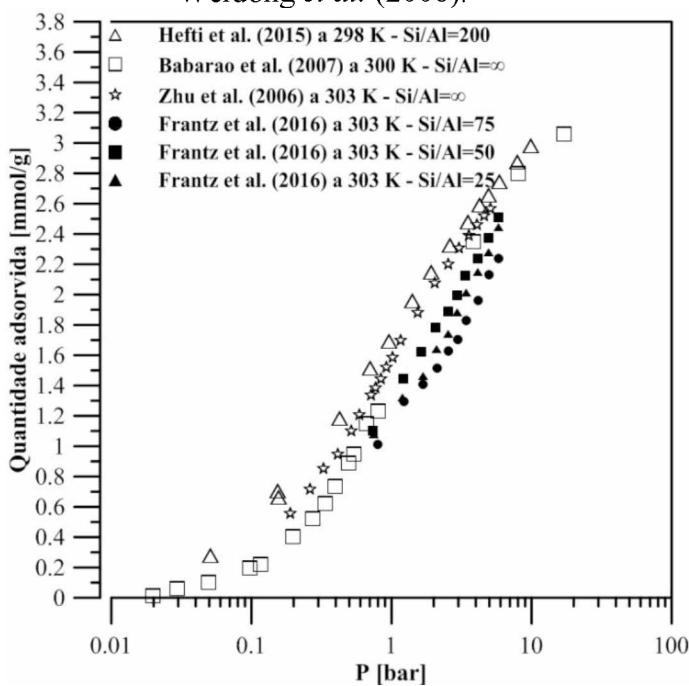
Este Capítulo visa investigar quais as principais forças que contribuem para a obtenção de um azeótropo de adsorção em sistemas binários (CO₂-C₃H₈ e C₂H₄-C₃H₈) adsorvidos em zeólitas sódicas de estrutura tipo MFI via simulação molecular.

8.2. Um preâmbulo sobre os dados experimentais

Quanto à adsorção de CO₂ em zeólitas ZSM-5, o consenso da literatura diz que quanto menor a razão Si/Al, maior a capacidade para a adsorção de CO₂ devido à interação entre o quadrupolo da moléculas e os cátions. Num trabalho recente, Newsome *et al.* (2014) avaliaram experimentalmente a adsorção de CO₂ para esta zeólita com Si/Al=13 e 45 e realizaram simulações moleculares por outras razões. Os autores verificaram que quanto mais alumínio, maior a adsorção de CO₂. O mesmo foi verificado para a molécula de N₂ neste trabalho, outra molécula polarizável.

Contudo, caso seja feita uma comparação entre dados na literatura, é possível observar que as incertezas experimentais devem ser consideradas quando deseja-se ajustar um campo de força. A Figura 8.1 apresenta dados experimentais de adsorção em ZSM-5 com diferentes razões Si/Al para temperaturas muito próximas. Nesta Figura, por exemplo, fica evidenciado que um dado experimental de adsorção em silicalita a 303 K (ZHU, WEIDONG *et al.*, 2006) pode apresentar maiores capacidades de armazenamento de CO₂ que outras amostras com alto teor de alumínio (FRANTZ *et al.*, 2016). Além disso, para os dados de Frantz *et al.* (2016), adsorve-se levemente mais CO₂ com razão Si/A igual à 50 do que à 25.

Figura 8.1 Comparação entre a adsorção de CO₂ em zeólitas tipo MFI com diferentes razões Si/Al. Dados experimentais de Babarao e Jiang (2008); Frantz *et al.* (2016); Hefti *et al.* (2015); Zhu e Weidong *et al.* (2006).



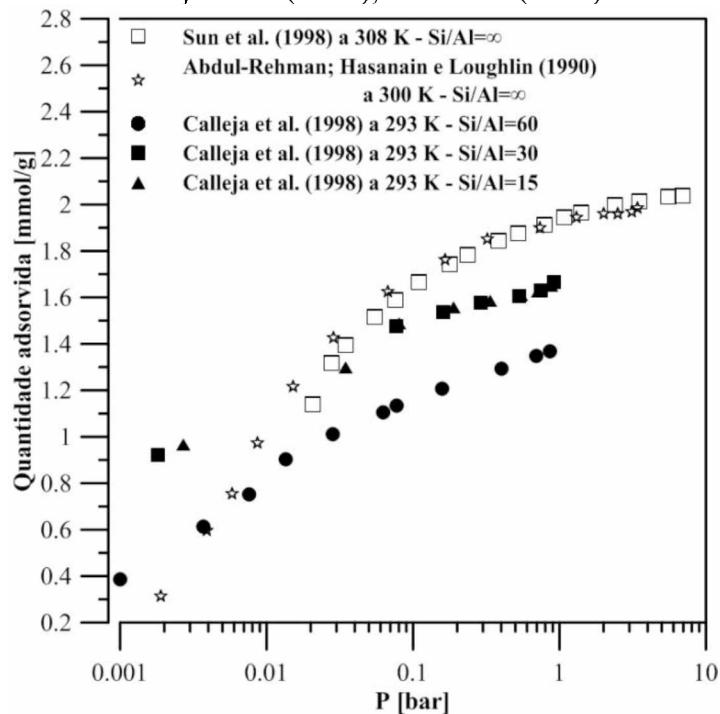
Para a adsorção de propano, foi encontrado somente o trabalho de Calleja *et al.* (2008) abordando a adsorção deste hidrocarboneto em zeólita MFI com elevado teor de alumínio. Quanto à adsorção de propano em Na-ZSM-5, a comparação entre dados experimentais (Figura 8.2), guardadas as ressalvas quanto à incerteza na medida, mostra que apesar dos alcanos serem moléculas consideradas apolares e, a princípio, não interagirem com os cátions, existe um efeito na quantidade adsorvida referente à diminuição da capacidade de saturação do sólido.

Evidências da interação de alcanos com cátions podem ser obtidas no trabalho de Fei *et al.* (2007). Nesta referência, a adsorção dos puros e binários *n*-butano e 1-buteno são avaliados para H-ZSM-5 com Si/Al iguais a ∞ , 120, 50 e 20. Os resultados obtidos mostraram um aumento ligeiro da capacidade adsorptiva para os hidrocarbonetos na região de saturação, com uma diferença menor que 0,5 mmol/g entre as zeólitas com Si/Al = ∞ e 20. Além disso, este trabalho mostrou que o alceno é melhor adsorvido pela estrutura do que o alcano quando puro.

Por fim, ainda relativo à adsorção de alcanos, cita-se o trabalho de Beerdsen, Smit e Calero (2002). Os autores estudaram a influência dos cátions de sódio para a adsorção de alcanos (metano, etano e propano) nas zeólitas Na-ZSM-5 e Na-MOR via simulações tipo Monte Carlo. Os autores

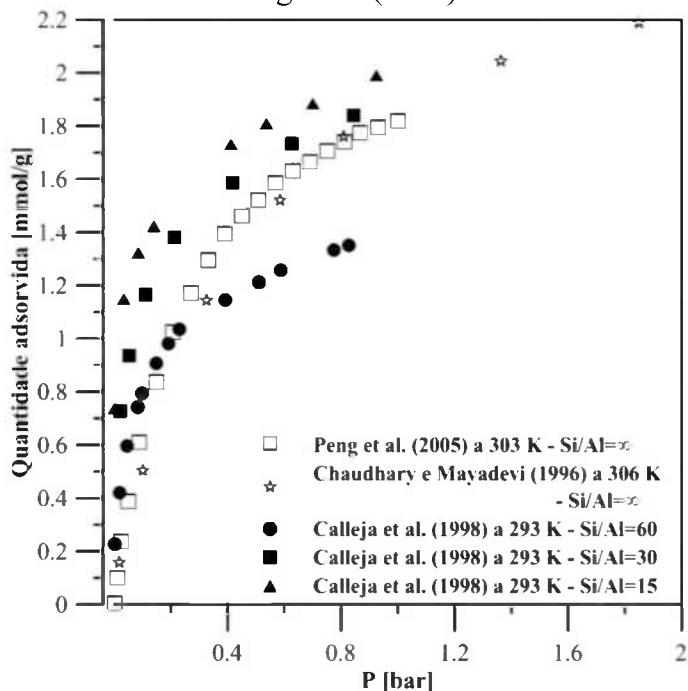
verificaram que o aumento da densidade de cátions na estrutura promove um sucessivo aumento do bloqueio das intersecções, o que aumenta a seletividade de zeólitas tipo MFI para adsorção de alcanos lineares. O contrário foi observado para a mordenita, na qual o aumento de cátions na estrutura aumentou o número de sítios favoráveis para a adsorção de pequenos alcanos lineares.

Figura 8.2 Comparação entre a adsorção de propano em zeólitas tipo MFI com diferentes razões entre silício e alumínio. Dados experimentais de Abdul-Rehman, Hasanain e Loughlin (1990); Calleja *et al.* (1998); Sun *et al.* (1998).



A adsorção de etileno em Na-ZSM-5 também foi tema de um único trabalho, de acordo com a revisão de literatura, envolvendo diversas razões Si/Al e isotermas completas de adsorção (CALLEJA *et al.*, 1998). Outros trabalhos envolvem apenas a adsorção em silicalita, como, por exemplo, o de Choudhary e Mayadevi (1996), Dunne *et al.* (1996), Peng *et al.* (2005). Os dados experimentais consultados na literatura são apresentados na Figura 8.3 e são comparados com dados de adsorção em silicalita. O etileno, ao contrário do propano, adsorve mais em zeólitas com maior quantidade de Al na estrutura e isto provavelmente acontece devido ao seu alto momento quadrupolar ($-1.31 \cdot 10^{13} \text{C.m}^2$) (BORKMAN; SETTLE, 1971).

Figura 8.3 Comparação entre a adsorção de etileno em zeólitas tipo MFI com diferentes razões entre silício e alumínio. Dados experimentais de Calleja *et al.* (1998); Choudhary e Mayadevi (1996); Peng *et al.* (2005).



8.3. Métodos computacionais e campos de força

A estrutura da silicalita, com as dimensões e características citadas nos Capítulos anteriores foi utilizada para geração da estrutura sódica aqui chamada de Na-ZSM-5. O método computacional manteve-se como no Capítulo anterior referindo-se a *cutoff*, número de unidades de célula, condições de contorno periódicas e número de passos mínimos para as etapas de equilíbrio e produção.

A composição do *box* para a simulação da Na-ZSM-5 foi obtida pela substituição randômica dos átomos de silício pelos átomos de alumínio obedecendo a regra de Löwenstein. Já foi mostrado na literatura que a substituição precisa de Al na estrutura não afeta as propriedades adsorptivas das zeólitas, sendo, portanto, permitido este tipo de operação (CALERO *et al.*, 2004). As zeólitas criadas emulam as mesmas avaliadas experimentalmente por Calleja *et al.* (1998) com Si/Al iguais a 15 e 60. Como uma unidade de célula de silicalita tem 192 átomos de oxigênio e 92 átomos de silício, as razões de 15 e 60 sílica/alumina provêm cargas negativas para a estrutura que são compensadas pela adição de átomos de sódio em igual número ao de alumínio presente na estrutura. Os cátions para compensação das cargas foram incluídos na estrutura inicial através de simulações

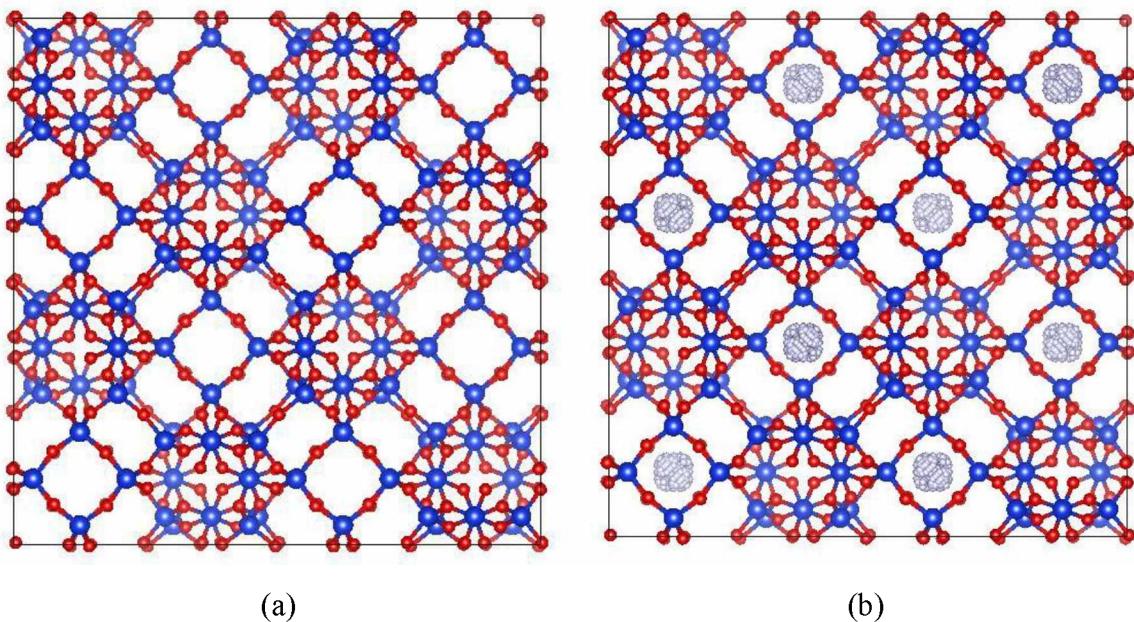
no *ensemble* Canônico com pelo menos 5 milhões de passos nas etapas de equilibração e produção. Esta etapa configura-se como uma fase importante do processo de simulação, uma vez que entender a posição dos cátions em uma estrutura pode ser um fator chave, por exemplo, para explicar um processo catalítico (CHU *et al.*, 2011). A estrutura dotada de cátions em suas posições estáveis foi utilizada nas simulações tipo GCMC. Durante as simulações, os cátions puderam movimentar-se livremente pela estrutura. A mobilidade dos cátions é razoável e já foi avaliada em diversos trabalhos em outras zeólicas (ABRIOUX *et al.*, 2008; BEAUV AIS *et al.*, 2004; CALERO *et al.*, 2004). Resultados adicionais foram obtidos em outra zeólita dotadas de cátions (13X), de modo a aperfeiçoar as discussões realizadas.

Para obtenção do *box* de simulações de 13X, a estrutura cristalina puramente silícica obtida no banco de dados IZA (IZA-IC, 2017) e uma supercélula 2x2x2 foi construída. Unidade de célula da faujazita é cubica com 24,34 Å cada lado. A sua unidade de célula tem 576 átomos. A razão Si/Al de 1,18 (13X) foi obtida pela substituição randômica dos átomos de silício pelos átomos de alumínio obedecendo a regra de Löwenstein. Os cátions para compensação das cargas foram incluídos na estrutura conforme procedimento anterior. Para a razão Si/Al trabalhada, tem-se 88 átomos de sódio por unidade de célula.

As estruturas tipo FAU (a que pertence a 13X) apresentam cavidade sodalita (também conhecida como cavidade β), a qual tem 6,6 Å de diâmetro. A cavidade sodalita, apesar do elevado diâmetro, é separada por uma fenda de 2,2 Å (GRANATO, M.; VLUGT; RODRIGUES, 2007a). Somente moléculas com diâmetro menor que 2,53 Å conseguem adentrar nesta cavidade (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007 *apud* LIMA; GOMES; LUCENA, 2015). A simulação molecular GCMC tenta inserir as moléculas em posições aleatórias na estrutura, então moléculas podem eventualmente ocupar estas cavidades. Como o CO₂ tem diâmetro cinético de 3,3 Å e o propano de 5,118 Å (LI; KUPPLER; ZHOU, 2009), para prevenir a inserção de moléculas nestas cavidades, as mesmas foram eventualmente bloqueadas de acordo com o procedimento proposto por Gomez-Alvarez *et al.* (2017), através da qual *dummy* átomos são inseridos na cavidade de forma a evitar a entrada de átomos indesejáveis.

A Figura 8.4(a) apresenta a captura de tela da unidade de célula obtida no banco de dados IZA. Na Figura 8.4(b) é possível visualizar a unidade de célula com cavidades bloqueadas.

Figura 8.4 Vistas nas direção [0 1 0] da estrutura da unidade de célula da faujazita. Estrutura inicial com pura sílica: (a) Estrutura original. (b) Estrutura com cavidade β bloqueada.



Fonte: Gomez-Alvarez *et al.* (2017); IZA-IC (2017).

O campo de força das zeólitas foi obtido por adaptação do campo de força estudada anteriormente obtidos por June, Bell e Theodorou (1990) com o uso de cargas eletrostáticas assim como nos Capítulos anteriores (vide Tabela 8.2, na qual O_z representa o oxigênio da zeólita). Como o átomo Al substituiu o átomo Si, espera-se que a carga deste átomo seja idêntica ao do átomo de Si ($2e$) para neutralidade da estrutura. Contudo, como para cada átomo de alumínio na estrutura há a presença de um cátion, a carga de cada par de átomos Al e cátion deve somar $2e$. Inicialmente, a carga dos cátions foi considerada como sendo a nominal ($1e$). Maiores considerações serão feitas na seção de Resultados e Discussão. Na Tabela 8.2, os parâmetros cruzados LJ de Si e Al com demais átomos são omitidas porque foram considerados nulos.

Para representação dos adsorbatos (CO_2 , C_3H_8 e C_2H_4), procedeu-se da seguinte forma:

Para o CO_2 , os parâmetros relativos ao campo de força TraPPE (Tabela 8.2) foram utilizados. Como nas modelagens realizadas neste Capítulo existem cátions na estrutura, faz-se necessário um modelo que represente as forças eletrostáticas que podem atuar no campo de força da molécula para que as interações dessa natureza sejam discutidas.

Para o propano, o campo de força TraPPE também foi utilizado. Detalhes são apresentados na Tabela 8.2. As distâncias entre os pseudo-átomos da molécula são, de acordo com o campo de

força, de 1,54 Å. A constante da energia de torção é de 62500 K/rad² e o ângulo de torção de referência é de 114°.

Para adsorção do etileno, o campo de força TraPPE foi escolhido (vide Tabela 8.2) e cargas parciais foram adicionadas ao TraPPE de acordo com a proposta de Kern *et al.* (2016) para representação do momento quadrupolar. Como a molécula apresenta dois heteroátomos, para representação do momento quadrupolar foi incluído por Kern *et al.* (2016) um átomo *dummy* (*D*) no meio da ligação entre os grupos CH₂-sp² que tem 1,33 Å de comprimento.

Quanto ao sódio, os parâmetros utilizados para a representação das forças de van der Waals foram retirados do trabalho de Calero *et al.* (2008), sendo o parâmetro de energia igual a 124,4 K e o diâmetro de colisão de 2,16 Å. Testes preliminares foram efetuados no que tange à influência da magnitude destes parâmetros sobre as isotermas geradas do CO₂, os valores referentes ao Campo de Força Universal de com energia igual a 15,097 K e diâmetro igual a 2,658 Å e foi verificado que o parâmetro é insignificante na faixa experimental estudada.

Quanto aos parâmetros cruzados foi utilizada a regra de combinação WSD. É importante salientar que no Capítulo 7, esta modelagem apresentou resultados insatisfatórios para representação da adsorção de CO₂ pelo modelo UA em silicalita, mas quanto ao TraPPE, WSD e LB representaram com similaridade da adsorção de CO₂ em silicalita. Como a regra de combinação apresentou ótima correlação para alcanos lineares no Capítulo anterior, a mesma foi adotada neste Capítulo.

8.4. Resultados e discussão

Antes da apresentação dos dados simulados, é importante salientar que no trabalho de Calleja *et al.* (1998) a densidade da Na-ZSM-5 avaliada experimentalmente foi de 0,88 g/cm³, enquanto que a densidade calculada para a estrutura simulada é de 1,79 g/cm³. Os autores reportaram que a zeólita em pó foi peletizada com bentonita e comentaram a presença de impurezas no pélete, mas não informaram a quantidade em massa de *binder*. Os autores apenas mencionaram que existe uma pequena quantidade de impurezas na estrutura, logo, nenhuma quantidade de *binder* foi utilizada para correção dos dados experimentais nos resultados aqui apresentados. Contudo, a discrepância entre a densidade experimental e a densidade calculada esclarece ao leitor que este estudo de simulação molecular tem viés qualitativo, uma vez que as características da estrutura que gerou os dados experimentais são incertas.

Num primeiro momento, os parâmetros cruzados referentes às espécies químicas foram calculados utilizando a regra de mistura *WSD*. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 8.2.

Tabela 8.1 Campo de força utilizado para representação de CO₂, C₃H₈ e C₂H₄ em Na-ZSM-5e 13X

	O _z	C	O	CH ₂ _sp ²	CH ₂ _sp ¹	CH ₃	Na
O _z	ϵ/k [K]	89,6	58,368	84,15	88,81	64,20	99,01
	σ [Å]	2,806	2,803	2,928	3,263	3,378	3,278
C	ϵ/k [K]	58,368	27,0	55,42	-	42,02	75,71
	σ [Å]	2,803	2,80	2,925	-	3,38	3,28
O	ϵ/k [K]	84,15	55,42	79,00	-	60,29	92,37
	σ [Å]	2,928	2,925	3,05	-	3,50	3,40
CH ₂ _sp ²	ϵ/k [K]	88,81	-	-	83,0	63,51	90,56
	σ [Å]	3,263	-	-	3,72	3,845	3,735
CH ₂ _sp ¹	ϵ/k [K]	64,20	42,02	60,29	63,51	46,0	70,75
	σ [Å]	3,378	3,38	3,50	3,845	3,95	3,89
CH ₃	ϵ/k [K]	99,01	75,71	92,37	90,56	70,75	98,0
	σ [Å]	3,278	3,28	3,40	3,735	3,89	3,75
Na	ϵ/k [K]	106,08	65,48	99,83	107,59	76,0733	120,897
	σ [Å]	2,483	2,48	2,61	2,94	3,055	2,955
Carga		Si	Al	O	Na	C	O
q [e]		+1	+1	-2	+1	0,7	-0,35
						0,7	-1,4

8.4.1. Localização dos cátions na estrutura da Na-ZSM-5

Para as simulações em Na-ZSM-5 com Si/Al=60 e 15 foram geradas estruturas com as posições iniciais dos cátions antes da realização das simulações envolvendo adsorção. Durante as simulações no *ensemble* Canônico (sistema fechado), os cátions puderam migrar livremente pela estrutura buscando as posições mais estáveis. A temperatura fixada foi a de 293 K, temperatura em que foram realizados os experimentos de adsorção. A Figura 8.5 apresenta capturas de tela de uma

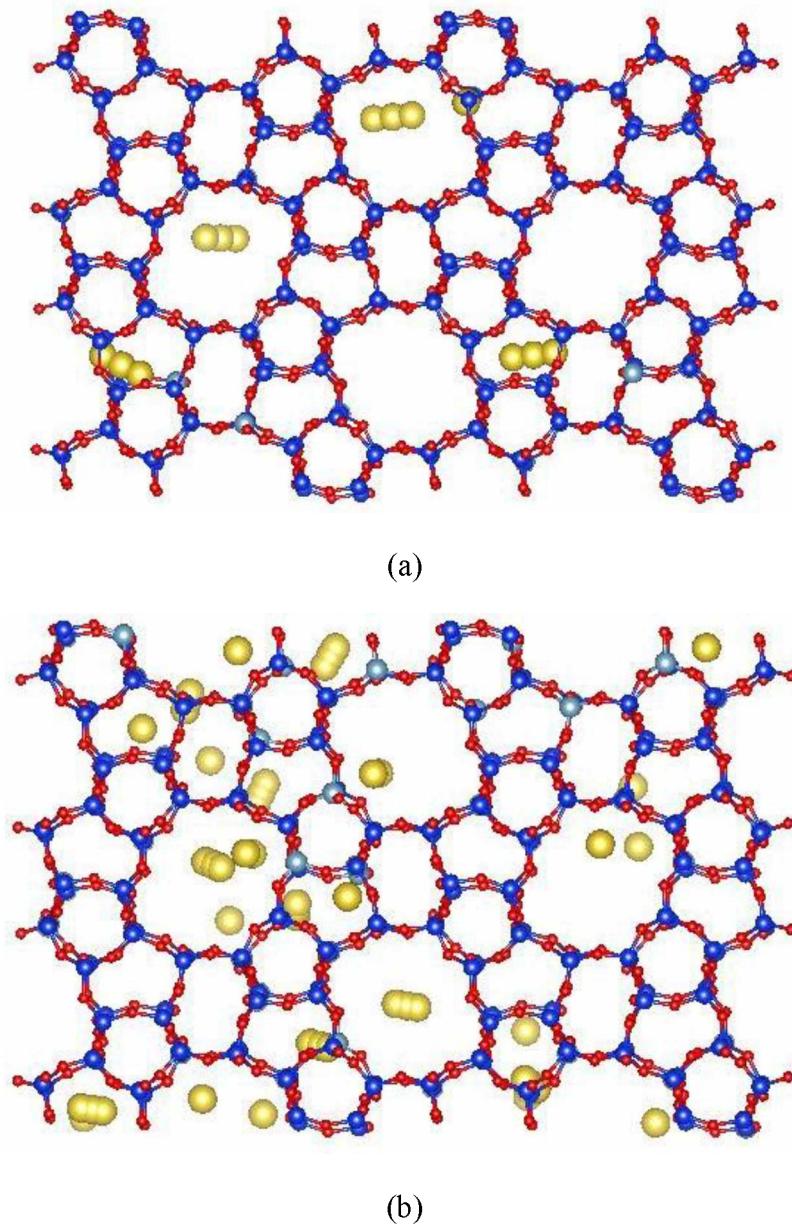
das configurações obtidas durante a etapa de produção. Na Figura 8.5, os átomos de sódio (em amarelo), aparecerem aparentemente ligados à estrutura, mas isto acontece por força do *software* gráfico.

Na Figura 8.5 (a), correspondente a razão Si/Al=60, pode ser notado que aproximadamente metade dos átomos de sódio encontram-se dentro das intersecções, um pouco acima dos anéis de 6 membros (6 T-átomos, ou canais em *zig-zag*) e a outra metade dentro dos anéis de 5 membros.

Chu *et al.* (2011) utilizaram a ferramenta computacional ONIOM (*our Own N-layer Integrated molecular Orbital molecular Mechanics*) com modificações para previsão das posições prováveis dos cátions na estrutura da ZSM-5. Estes autores apresentam uma discussão completa das prováveis posições dos cátions de sódio na estrutura da ZSM-5. Segundo eles, esta tarefa é árdua tanto no que se refere à prática experimental (através de técnicas de espectroscopia – UV, FTIR, NMR, ESR e EXAFS e microcalorimetria) quanto às técnicas de simulação. Em termos de simulação, a tarefa se mostra como um trabalho severo se a densidade de cátions é alta. A sua principal conclusão é a de que os cátions Na^+ preferencialmente ocupam os sítios localizados acima dos anéis de seis membros. Para as simulações com a razão Si/Al=60, este tipo de localização foi recorrente nas estruturas geradas. Isso mostra que a simulação no *ensemble* Canônico pode ser uma ferramenta útil para otimização de estruturas, uma vez que os métodos da química quântica computacionais demandam maior uso de CPU e simulam menores números de átomos. Os resultados obtidos por Chu *et al.* (2011) estão de acordo com as simulações realizadas por Newsome *et al.* (2013) e Sklenak *et al.* (2009).

Na Figura 8.5 (b), correspondente a razão Si/Al=15, nota-se que a maior densidade de cátions se mantém nas intersecções.

Figura 8.5 Configurações iniciais das estruturas geradas para a simulação molecular de Na-ZSM-5 com (a) Si/Al=60 e (b) Si/Al=15. Cores: vermelho – oxigênio, azul escuro – silício; verde – alumínio; amarelo – sódio.



8.4.2. Adsorção de CO₂ puro

A Figura 8.6 apresenta duas capturas de tela de uma das configurações estáveis geradas para a simulação molecular da adsorção de CO₂ em Na-ZSM-5 com Si/Al=15 para diferentes pressões a 293 K. Nesta Figura, pode ser notado na parte (a) que os átomos de CO₂ aglomeram-se ao redor dos cátions nas intersecções da zeólita. Nas simulações realizadas em silicalita, já havia sido averiguado, que a posição preferida do CO₂ é nesta região. Somando-se alta afinidade com a

intersecção e a presença dos cátions nesta região, pode-se explicar o extremo aumento da adsorção de CO₂ ocorrido nas regiões de baixa pressão comparando-se a Na-ZSM-5 à zeólita silicalita (vide Figura 8.7). Com o aumento da quantidade de CO₂ na estrutura em virtude do aumento da pressão, as cavidades ficam saturadas e o CO₂ adsorve-se em outras regiões, mais distantes dos cátions e a diferença da predição realizada em Na-ZSM-5 e silicalita fica menor.

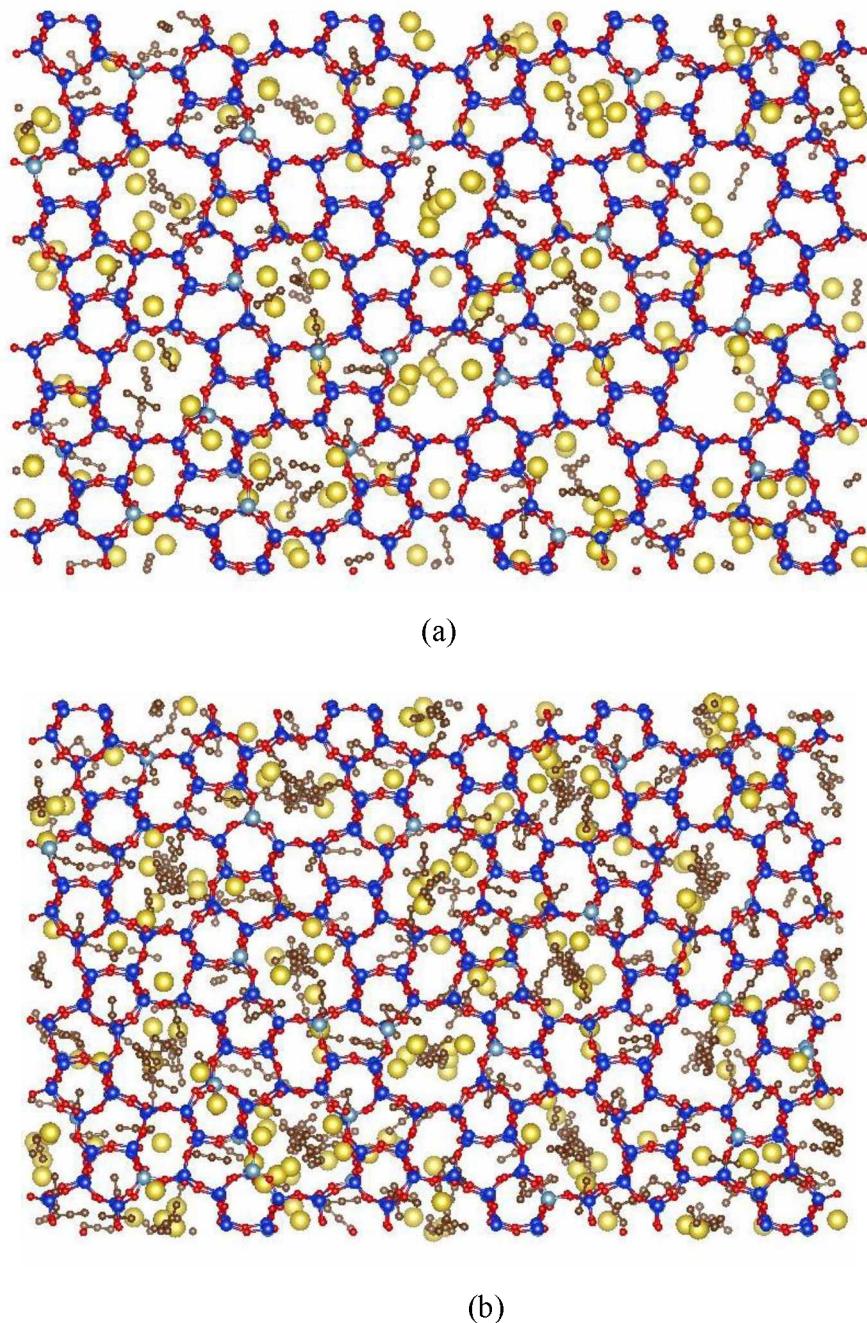
Conclusão semelhante foi obtida por Newsome *et al.* (2014) que estudaram o efeito dos cátions Na⁺ na adsorção de CO₂ e N₂ em Na-ZSM-5 pelo GCMC. Estes autores obtiveram através de suas simulações mapas de probabilidade de adsorção destas moléculas. É interessante comentar, que o campo de força utilizado pelos autores é muito próximo ao utilizado neste trabalho: os mesmos representaram os sítios O_z pelo campo de força de June, Bell e Theodorou (1990), o CO₂ foi representado pelo TraPPE. As principais diferenças entre os campos de força se dão pelo fato de os autores adotarem cargas parciais distintas para os oxigênios ligados aos átomos de Si ou Al. E os mesmos não consideraram que os cátions interajam por forças de van der Waals entre si e com o sólido, somente com os adsorbatos. Estes autores ajustaram o campo de força com base em uma isotermia experimental a 308 K.

A Figura 8.7(a) apresenta os resultados de simulação molecular para a predição da adsorção de CO₂ em Na-ZSM-5 com Si/Al=15. Para fins comparativos é apresentada a isotermia para adsorção de CO₂ em silicalita utilizando a regra de mistura LB (melhor combinação do Capítulo 7). Devido à falta de ajuste para os dados experimentais, a carga nominal do sódio foi sistematicamente modificada para correlação dos dados experimentais.

Na Figura 8.7(a) é possível avaliar que a redução da carga nominal do cátion (e consequente aumento da carga do Al) implica em redução da capacidade adsorptiva simulada, o que reforça o fato de que as interações eletrostáticas entre os cátions e o adsorbato é que promove o aumento na quantidade adsorvida em relação à versão puramente silícica. Nesta Figura, pode ser verificado que a carga ótima para ajuste dos dados ocorre à +0,7 e, mesma carga optimizada por Newsome *et al.* (2014) a partir de uma isotermia experimental à 308 K.

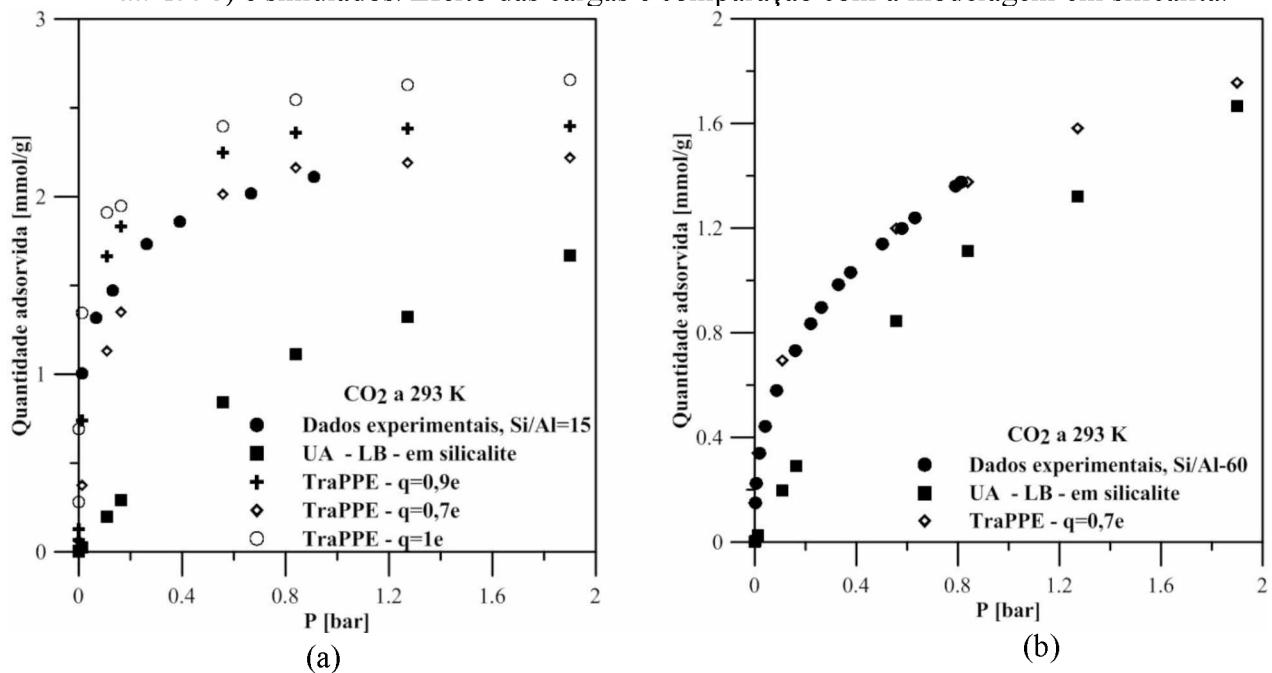
Alguns estudos de simulação molecular já mostraram que a carga dos cátions Na⁺ pode não ser a nominal de +1 e, mas sim substancialmente mais baixos, caracterizando-se como uma carga parcial devido ao mesmo ser parcialmente ionizável (LACHET *et al.*, 1997; MAURIN; LLEWELLYN; BELL, 2005; PILLAI; TITUS, 2015). Apesar desta constatação, a maioria dos trabalhos consultados para realização deste manuscrito considera a carga nominal do sódio, pois baseiam-se no campo de força de Calero *et al.* (2004).

Figura 8.6 Configurações estáveis geradas para a simulação molecular da adsorção de CO₂ em Na-ZSM-5 com Si/Al=15 a 293 K (a) P=0,01 bar e (b) P=1,27 bar. Cores: vermelho – oxigênio, azul escuro – silício; verde – alumínio; amarelo – sódio; marrom – CO₂.



Na Figura 8.7(b) são apresentados os resultados para a simulação da adsorção em Na-ZSM com Si/Al=60. Nota-se que a carga ajustada para Si/Al=15 mantém ótima representação dos dados experimentais.

Figura 8.7 Adsorção de CO₂ em ZSM-5 com Si/Al=15. Comparando dados experimentais (Calleja *et al.* 1998) e simulados. Efeito das cargas e comparação com a modelagem em silicalita.



8.4.3. Adsorção de C₂H₄ puro

A Figura 8.8(a) apresenta os resultados para a adsorção de etileno em ZSM-5. Nesta Figura, é feita a comparação entre a modelagem sem cargas em silicalita utilizando a regra de mistura LB e WSD. Nesta modelagem, o modelos TraPPE original (com ϵ e σ como na Tabela 8.2), sem interação por forças de longo alcance é utilizada. É evidente que o comportamento experimental não é representado pelo modelo.

Kern (2016) estudou o equilíbrio de fases e propriedades de transporte de misturas de etileno e metanol. Os cálculos preliminares dos autores indicaram resultados incompatíveis com os dados experimentais quando se utilizada o TraPPE para representar a molécula de etileno. Segundo os autores, a falta da representação do quadrupolo do etileno levava a significativa subestimação da solubilidade do etileno em metanol. Para remediar a situação, os mesmos adaptaram o modelo TraPPE. O modelo adaptado consiste de dois pseudo-átomos positivos (CH₂) ligados a um centro sem massa (átomo *dummy*), o qual tem uma carga negativa para representar a densidade eletrônica localizada na ligação dupla. As cargas foram escolhidas de modo a representar o quadrupolo do etileno gasoso.

Como foram verificadas que as quantidades adsorvidas eram mais altas que as preditas utilizando-se o modelo TraPPE original, admitiu-se que o modelo de Kern (2016) fosse apropriado

para o presente trabalho. O mesmo foi então utilizado e a isoterma experimental foi ajustada para a carga do sódio igual à $+0,89e$. Nota-se então que a carga para alcançar o melhor ajuste da adsorção do etileno em Na-ZSM-5 é diferente da melhor carga para o CO₂. A necessidade de diferentes cargas para o ajuste pode ter, até onde se sabe, dois motivos: os parâmetros cruzados de interação LJ não podem ser representados simultaneamente pelas regras de combinação WSD. Uma forma de se utilizar a mesma carga (supondo que o sólido disponibilize os cátions da mesma maneira, independente do adsorbato), seria fixando a carga e ajustando os parâmetros cruzados sem o uso da WSD. Outra possibilidade, é que as moléculas adsorvidas possam afetar as cargas, levando a diferentes níveis de transferências dos elétrons entre sódio e estrutura. Assim, a carga parcial seria dependente do adsorbato. A Figura 8.8(b) apresenta a simulação para a razão Na-ZSM-5 com Si/Al=60. Como para o CO₂, a carga otimizada para a razão Si/Al=15 também correlaciona bem os dados para Si/Al=60.

Quanto à permeação de etileno em zeólitas, poucos trabalhos tratam da Na-ZSM-5. Alguns trabalhos foram encontrados para adsorção em silicalita, mas com foco na dinâmica molecular (BERNARDET *et al.*, 2004; BERNARDET *et al.*, 2005; ZVEREVA-LOËTE *et al.*, 2009). Um trabalho que soma ao presente trabalho é o de autoria de Jianfen *et al.* (1999). Estes autores utilizaram de ferramentas de dinâmica molecular para estudar a difusão, adsorção e polarização do etileno em diferentes geometrias de MFI. A influência de cátions H⁺ livres na estrutura (H-ZSM-5) também foi avaliada. Segundo estes autores, a interação entre o etileno e a zeólita é muito alta e a molécula de etileno polariza-se mais evidentemente quando esta ocupa as intersecções em locais mais próximos aos átomos Al. As moléculas de etileno preferem adsorver-se no centro das intersecções. A Figura 8.9 apresenta a captura de tela de uma das configurações estáveis obtidas para a simulação molecular da adsorção de etileno em Na-ZSM-5. É observada alta densidade de etileno nas intersecções. Os cátions, ao contrário da captura realizada para o CO₂, parecem estar um pouco mais dispersos em relação ao topo dos anéis de 6 membros. Contudo, observa-se que quando os mesmos se encontram nos canais, geralmente incorre a presença de um átomo Al nas vizinhanças.

Figura 8.8 Adsorção de etileno em ZSM-5 com Si/Al=15. Comparando dados experimentais (Calleja *et al.* 1998) e simulados. Efeito das cargas e comparação com a modelagem em silicalita.

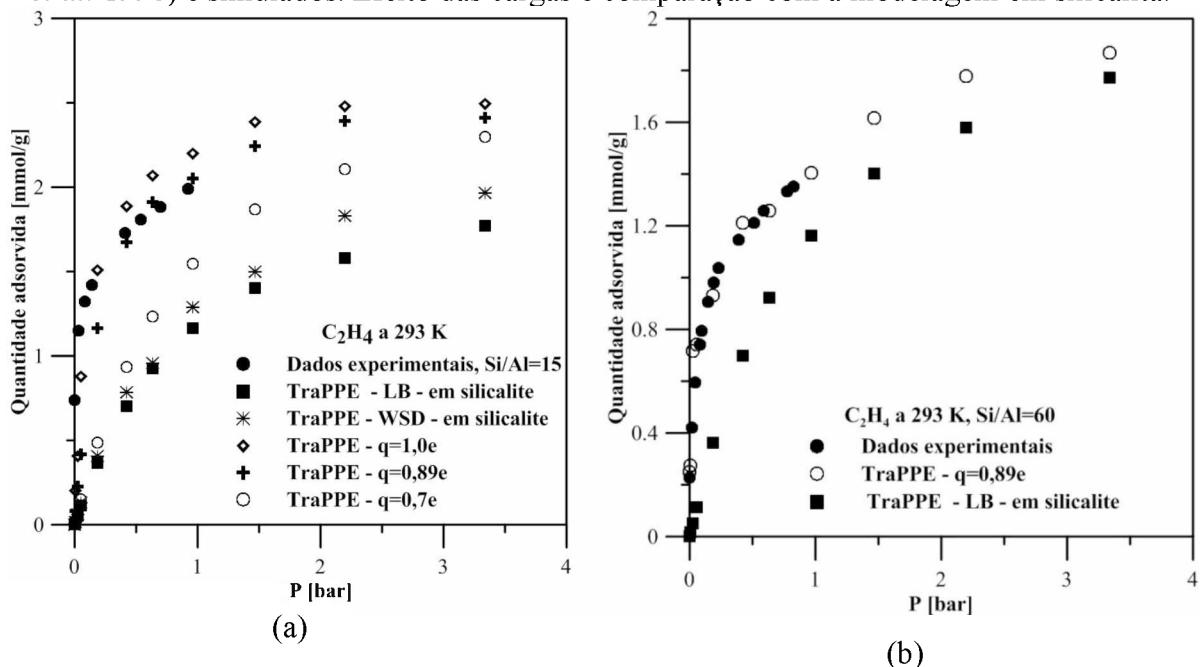
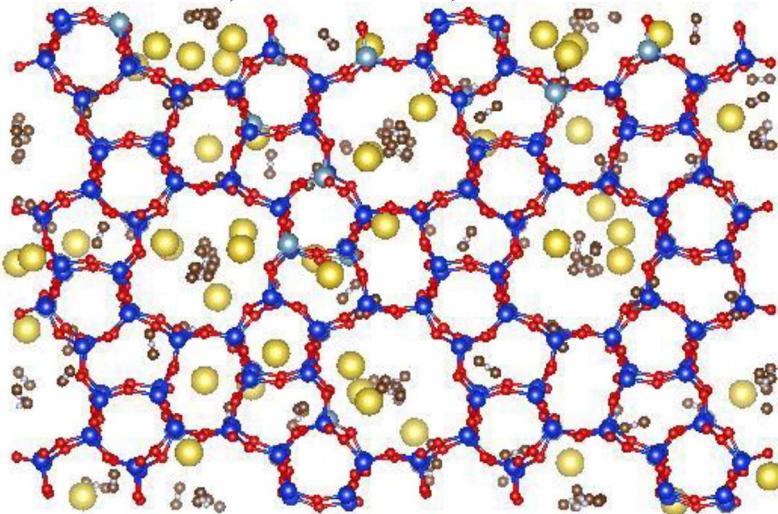


Figura 8.9 Configuração estável gerada para a simulação molecular da adsorção de C_2H_4 em Na-ZSM-5 com Si/Al=15 a 293 K e 0,63 bar. Cores: vermelho – oxigênio, azul escuro – silício; verde – alumínio; amarelo – sódio; marrom – C_2H_4 .



8.4.4. Adsorção de C_3H_8 puro

A Figura 8.10(a) apresenta os resultados para a adsorção de propano em Na-ZSM-5. Nesta Figura, é apresentada a modelagem em silicalita utilizando a regra de mistura WSD (como no Capítulo 6) para fins comparativos. Quanto à modelagem em Na-ZSM-5, a mesma foi procedida

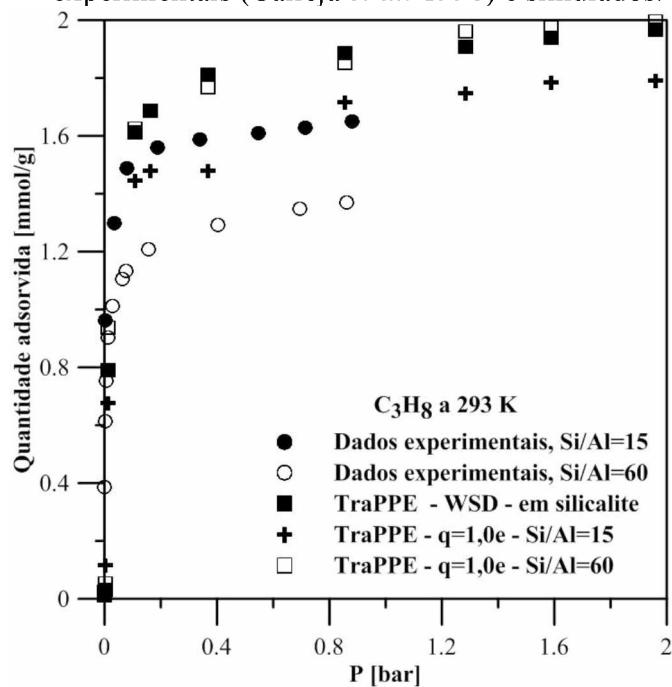
com carga igual à $+1\ e$, uma vez que em termos de quantidade adsorvida, o efeito das interações eletrostáticas é pouco insignificante (a molécula não interage por forças de longa distância).

Em termos de modelagem, o comportamento esperado foi verificado: a modelagem para Si/Al=60 se aproxima da modelagem para a silicalita, devido à baixa densidade de cátions. Para Si/Al=15, houve uma diminuição da quantidade adsorvida: provavelmente devido à presença dos cátions agir como uma barreira física para a adsorção nos poros da estrutura. Mais à frente a questão será tratada em termos de capturas de tela. Os resultados simulados não encontram-se em consonância com os dados experimentais, uma vez que a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da densidade de cátions.

Diversos trabalhos de simulação molecular já mostraram que a presença de cátions em zeólitas aumenta a adsorção de alcanos de cadeia curta em faujazita e mordenita (FEI *et al.*, 2007; LIU; SMIT, 2006; MACEDONIA *et al.*, 2000; ZHANG; BURKE; YANG, 2012). Mas, o trabalho de Beerdsen, Smit e Calero (2002), via GCMC, foi verificada a diminuição da adsorção de propano em ZSM-5. Segundo eles, o bloqueio das intersecções, faz com que a adsorção de propano diminua com a presença dos cátions Na^+ , ao contrário do que se vê para a mordenita. Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com os obtidos por Beerdsen, Smit e Calero (2002).

A diferença entre a simulação e os dados experimentais para Si/Al=60, faz suscitar a informação de que a densidade do sólido informada pelos autores ($0,88\ \text{g}/\text{cm}^3$) é muito menor que a densidade da silicalita e a estrutura simulada ($1,79\ \text{g}/\text{cm}^3$). Além disso, uma pesquisa relativa à quantidade adsorvida de propano em silicalita nesta faixa de temperatura (290-300 K) em pelo menos 4 dados experimentais, mostra que a saturação do silicalita ocorre a aproximadamente 2 mmol/g como indica a simulação. Logo, provavelmente, ao contrário do que os autores informaram, não existe uma pequena quantidade de impureza no *pellet*, mas aproximadamente, 25% em massa. Caso seja considerada a massa de 25% de inerte no sólido, simulação para Si/Al=60 e os “dados experimentais”, tornam-se indistinguíveis.

Figura 8.10 Adsorção de propano em ZSM-5 com Si/Al igual a 15 e 60. Comparando dados experimentais (Calleja *et al.* 1998) e simulados.



O ocorrido traz a tona uma grande dificuldade de se comparar simulação molecular e dados experimentais: às incertezas na medida somam-se as incertezas na composição do adsorvente. Caso seja admitida a presença de 25% de *binder* na estrutura, o ajuste do campo de força pede cargas parciais para os cátions maiores que +1e para o ajuste da adsorção de etileno e CO₂, o que é pouco usual na literatura consultada.

Deixando de lado as incertezas e passando para a parte fenomenológica, os dados de Callejo *et al.* (1998) indicaram que a presença dos cátions aumenta a quantidade adsorvida de propano, o presente trabalho e outro de simulação molecular em Na-ZSM-5 preveem o contrário. Os resultados de Callejo *et al.* (1998) podem indicar a necessidade da inclusão da polarizabilidade da molécula na modelagem, o que poderia aumentar a atração entre propano e cátions, conforme Wender *et al.* (2007) indicaram para a adsorção de alcanos em faujazitas.

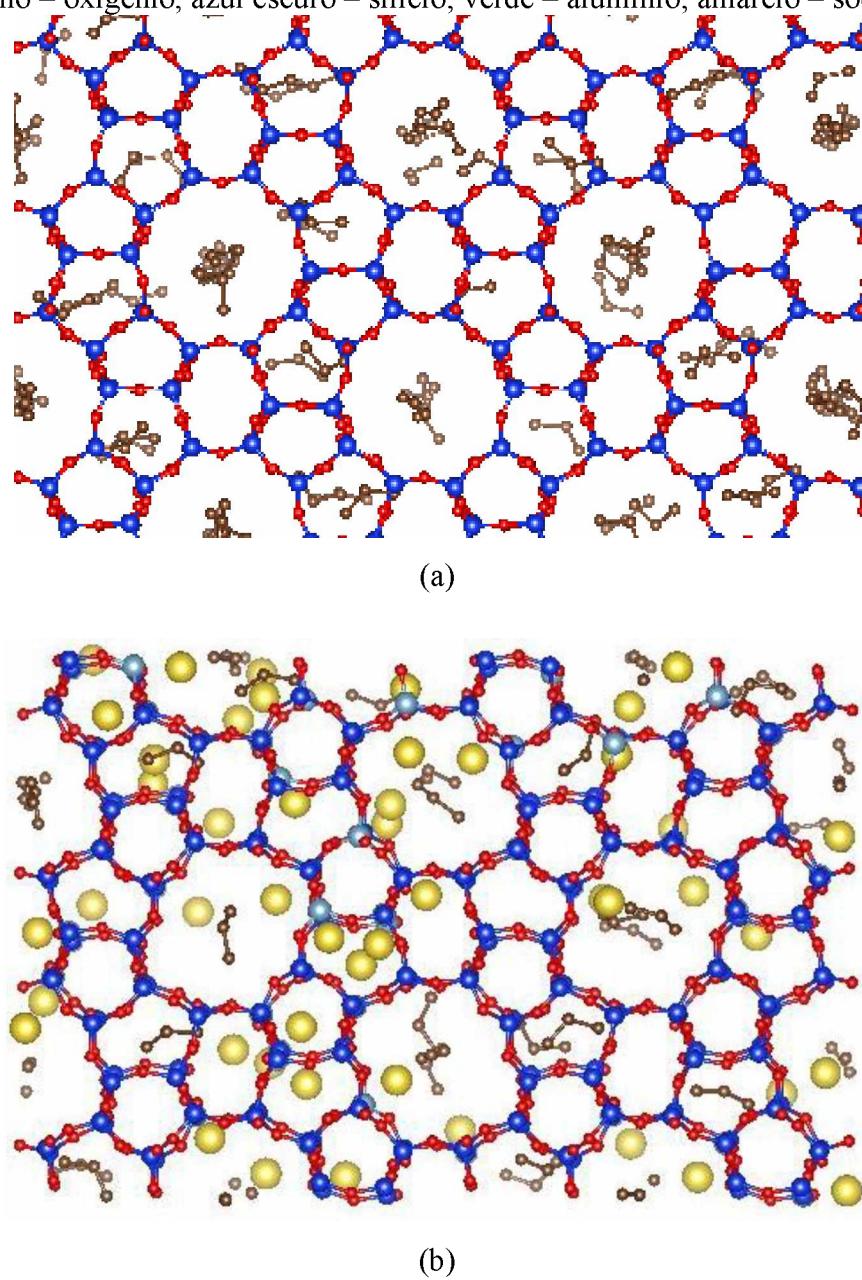
A Figura 8.11 apresenta capturas de tela de uma das condições estáveis das simulações realizadas para propano em silicalita (a) e propano em Na-ZSM-5 com Si/Al=15 (b). Pode ser notado nesta Figura que em silicalita, o propano se aglomera nas intersecções e nos canais em zig-zag, resultados que estão de acordo com outras simulações apresentados na literatura (SMIT; KRISHNA, 2003). Como os cátions também compartilham desta posição mais estável na estrutura e as intersecções não são grandes o suficiente para acomodar cátions e propano, esta pode ser a explicação para a diminuição da quantidade adsorvida de propano com o aumento da densidade de

cátions em Na-ZSM-5. A presença dos cátions nas intersecções diminui a afinidade entre o sólido e o propano, apesar de propano e cátions interagirem positivamente por forças de van der Waals. Esta é uma das explicações possíveis para o fenômeno e concorda com os resultados apresentados por Beerdsen, Smit, Calero (2002). A Figura 8.11(b) mostra que mesmo na presença de cátions, o propano adsorve-se nas intersecções. Como o cátion interage por forças eletrostáticas, o mesmo tem preferência por ocupar as intersecções devido ao campo elétrico do sólido. O mesmo não acontece para mordenita e faujazitas (LIU, BEI; SMIT, 2006; MACEDONIA *et al.*, 2000; ZHANG, J.; BURKE; YANG, 2012), pois o poro é suficientemente grande para acomodar ambas as espécies químicas a quantidade a ser adsorvida aumenta.

Contudo, esta é a explicação de porque a simulação molecular prevê menores capacidades adsorvidas. Experimentalmente, observa-se o contrário. Já foi levantada a hipótese de que a polarizabilidade da molécula possa explicar a maior quantidade adsorvida para Si/Al=15 em relação à Si/Al=60. De fato, uma forma de o propano conseguir acessar maior quantidade de sítios nas intersecções em detrimento do sódio seria através da inclusão de cargas no seu campo de força para representar a sua polarizabilidade. Os valores de polarizabilidade do propano podem ser consultados em livros de termodinâmica e, alguns campos de força já o fizeram em termos dos grupos da molécula. Por exemplo, Wender *et al.* (2007) avaliaram experimentalmente e via simulação molecular a adsorção de *n*-alcanos em zeólitas tipo faujazitas. Segundo eles, a representação da polarizabilidade é necessária pois o forte campo elétrico criado pelos cátions de sódio e pela negatividade da estrutura da zeólita polariza os alkanos adsorvidos. Os autores calcularam que de 30 a 40% da energia de interação entre zeólita e alkanos vem da polarizabilidade. No trabalho de Wender *et al.* (2007), para os grupos CH₂ e CH₃, os valores são respectivamente de 2,22 e 1,78 Å³.

Visando testar se somente o aumento das interações LJ poderiam mudar a apresentação do fenômeno, os parâmetros cruzados de energia (ϵ_{ij}/k) foram modificados para os que foram propostos por Calero *et al.* (2004). Conforme Tabela 8.2, o parâmetro de energia cruzado para o par CH₂-Na é de 72,0722 K e para o par CH₃-Na é de 120,897 K. Estes parâmetros, para a referência bibliográfica citada são de 310 e 443,72 K, respectivamente e foram utilizados por Zhang, Burke e Yang (2012) e Granato, Vlught e Rodrigues (2007b). De posse destes valores, novas simulações para a adsorção de propano puro foram realizadas e as isotermas geradas mantiveram-se idênticas às primeiras, bem como também as localizações prováveis do propano na estrutura na estrutura.

Figura 8.11 Capturas de tela de uma das configurações estáveis geradas para a simulação molecular da adsorção de C_3H_8 a 293 K e 0,01 bar em (a) Silicalite e (b) Na-ZSM-5 com Si/Al=15. Cores: vermelho – oxigênio, azul escuro – silício; verde – alumínio; amarelo – sódio; marrom – C_3H_8 .

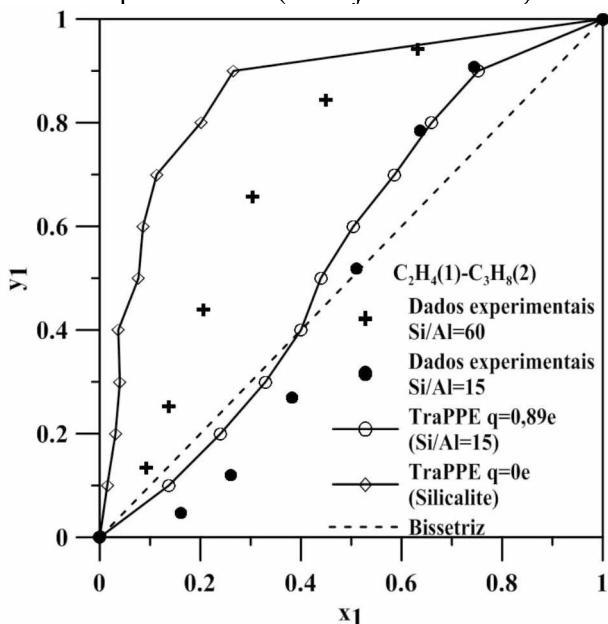


8.4.5. Adsorção binária de etileno-propano

Simulações do equilíbrio de adsorção binário para a mistura de etileno e propano foram realizadas a 293 K e pressão de 0,133 bar para diversas frações molares da mistura visando a construção de um diagrama de fases. O diagrama x_1-y_1 é representado pela Figura 8.12 na qual o componente 1 é o etileno. Nesta Figura, foi realizada uma simulação em que o etileno é

representado sem cargas ($q=0$ e), como no modelo TraPPE original e outra em que o etileno é representado com o campo de força proposto por Kern *et al.* (2016). Observa-se que, caso as interações eletrostáticas sejam negligenciadas, a adsorção de propano é preferencial, para toda a faixa de composições da fase gasosa simulada. Por exemplo, para a fase gasosa contendo 95% molar de etileno, apenas 35% deste compõe a fase adsorvida, enquanto que experimentalmente era esperado um valor em torno de 75% de etileno aderido a superfície.

Figura 8.12 Adsorção de etileno e propano em Na-ZSM-5 com Si/Al igual a 15 a 293 K e 0,133 bar. Comparando dados experimentais (Calleja *et al.* 1998) e simulados.



Este resultado indica que a inversão de seletividade está associada à diferença de polaridade entre as moléculas e a forte atração eletrostática que existe por parte de uma delas com o sólido. Este fato, já estava bem definido nos dados experimentais, uma vez que, os dados experimentais para Si/Al=60, o comportamento obtido é bem próximo ao comportamento obtido para simulação molecular em silicalita. O interessante desta constatação está no fato de que, em termos de simulação molecular, um alceno precise da representação de seu quadrupolo para representatividade da inversão de seletividade.

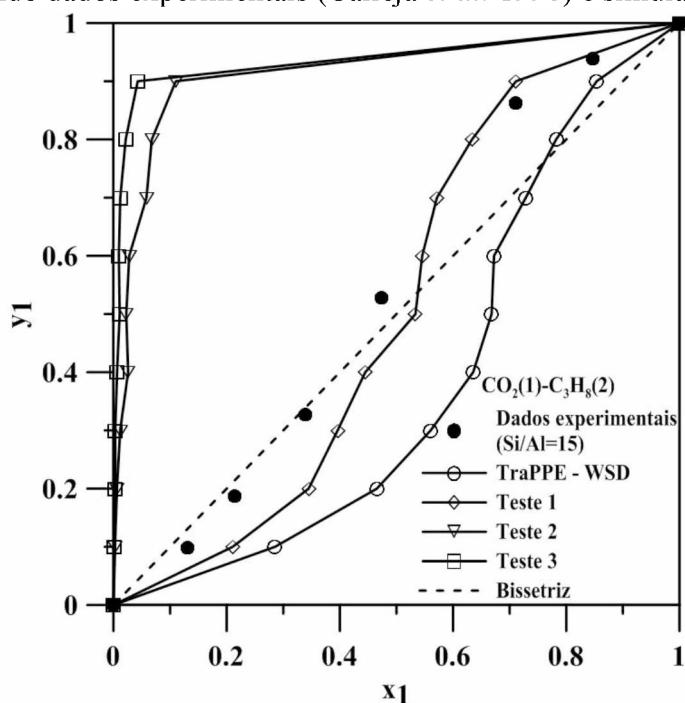
8.4.6. Adsorção binária de CO₂-propano

Simulações do equilíbrio de adsorção binário para a mistura de CO₂ e propano foram realizadas a 293 K e pressão de 0,91 bar para diversas frações molares da mistura visando a construção de um diagrama de fases. O diagrama x_I-y_I é representado pela Figura 8.13 na qual o componente 1 é o CO₂. Nesta Figura, a simulação “TraPPE-WSD” representa a simulação realizada neste trabalho de acordo com os parâmetros da Tabela 8.1 e carga ótima para o CO₂ de +0,7 e. Pode ser notado na Figura que há uma superestimação da fração molar adsorvida de CO₂. O azeótropo é identificado, mas numa fração molar completamente diferente da dos dados experimentais: Na prática, o azeótropo ocorre a 50% molar de CO₂ na fase gasosa, mas o mesmo foi identificado por SM a ~0,78%.

Foi verificado que afinidade com o propano estava sendo subestimada (ou a quantidade adsorvida com o CO₂ superestimada) uma vez que a quantidade adsorvida de propano foi menor que a experimental. Então, uma simulação denominada Teste 1 (vide Figura 8.13) foi realizada com os parâmetros de Calero *et al.* (2004). Somente a título de recapitulação, os parâmetros cruzados de energia (ε_{ij}/k) originais utilizando a WSD para o par CH₂-Na é de 72,0722 K e para o par CH₃-Na é de 120,897 K. Para Calero *et al.* (2004), estes parâmetros, são de 310 e 443,72 K. A simulação intitulada Teste 1 aprimorou a predição do azeótropo. Logo, a inclusão de uma interação favorável à adsorção de propano, faz com que haja melhor ajuste do diagrama de fases. Esta interação, aqui incluída através das forças de van der Waals, pode, seguindo a teoria anteriormente apresentada, ser na prática do tipo de longo alcance (polarizabilidade).

Na Figura 8.13 também está representada uma simulação que foi realizada em que o CO₂ é representado sem cargas ($q=0e$) utilizando o modelo TraPPE e o propano (TraPPE) em zeólita silicalita (Teste 2). Também está representada uma simulação muito próxima a mesma: só que em Na-ZSM-5 sem a contabilização das cargas (Teste 3). A comparação do Teste 2 com o 3 visou verificar se os cátions, através das forças de curto alcance, exercem algum efeito significante sobre a inversão de seletividade. Observa-se que, caso as interações eletrostáticas sejam negligenciadas, a adsorção de propano é preferencial, para toda a faixa de composições da fase gasosa simulada. Além disso, a presença dos cátions (sem a contabilização de sua carga), não oferece mudança ao comportamento geral do diagrama de fases em relação à adsorção em silicalita.

Figura 8.13 Adsorção de CO₂ e propano em Na-ZSM-5 com Si/Al igual a 15 a 293 K e 0,91 bar. Comparando dados experimentais (Calleja *et al.* 1998) e simulados.



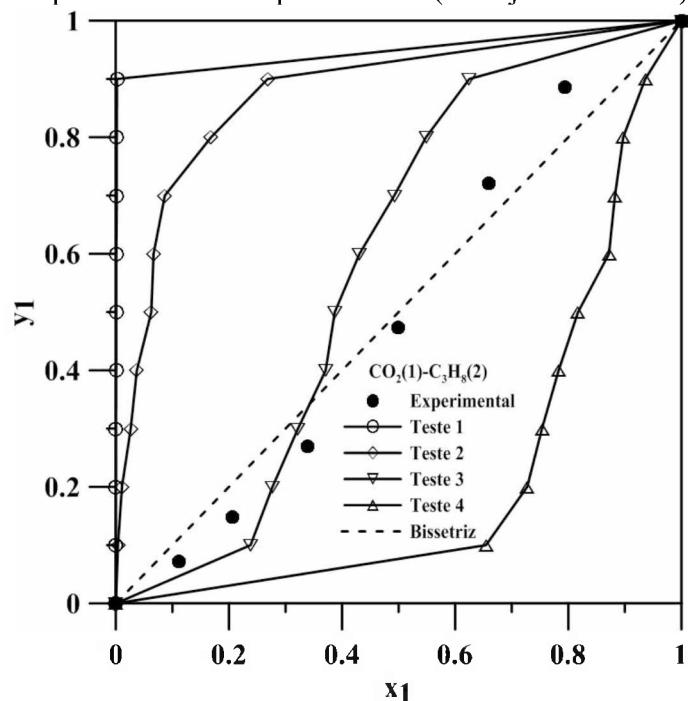
É importante salientar que uma provável fonte de erro para a simulação computacional deve-se ao fato do ajuste do comportamento da fase fluida. Por exemplo, para a mistura binária CO₂-propano, dois trabalhos disponíveis na literatura (POTOFF; ERRINGTON; PANAGIOTOPoulos, 1999; POTOFF; SIEPMANN, 2001) mostraram que regras de mistura simples com as de LB erram para representação da ELV utilizando o campo de força EPM2 para o CO₂ (um campo de força muito próximo ao campo de força TraPPE) e o campo de força TraPPE para representação do alcano em questão. Estes autores estudaram o equilíbrio tipo líquido-vapor para diversos binários como por exemplo alcano-alcano, alcano-CO₂, H₂O-alcano, metanol-alcano e metanol-CO₂. Segundo estes autores, exceto para o par alcano-alcano, são necessários novos campos de força os quais incluem interações de alta ordem e/ou polarizabilidade da molécula apolar de modo a melhor representar as forças envolvidas no fenômeno.

Simulações auxiliares foram realizadas em zeólita 13X (estrutura FAU) para a adsorção de CO₂ e propano em zeólita 13X para comparação com dados experimentais disponíveis na literatura (CALLEJA *et al.*, 1994) à 293 K e 0,066 bar. Na Figura 8.14 podem ser observados os resultados das simulações. Os campos de força gerados se organizam da seguinte forma:

- Teste 1 → Simulação em faujazita *all-silica* sem interações eletrostáticas em todo o campo de força, parâmetros cruzados CH₂-Na e CH₃-Na obtidos de Calleja *et al.* (2004);
- Teste 2 → Simulação em faujazita *all-silica* sem interações eletrostáticas em todo o campo de força, parâmetros cruzados calculados pela regra de combinação WSD conforme Tabela 8.1;
- Teste 3 → Simulação em Na-13X, interações eletrostáticas tanto no sólido quanto para o CO₂; parâmetros cruzados CH₂-Na e CH₃-Na obtidos de Calero *et al.* (2004);
- Teste 4 → Simulação em Na-13X, interações eletrostáticas tanto no sólido quanto para o CO₂; parâmetros cruzados calculados pela regra de combinação WSD conforme Tabela 8.1.

Pela Figura 8.15, conclui-se que o mesmo conjunto de parâmetros apresentado para a Na-ZSM-5 está apto para representar qualitativamente a inversão de seletividade nesta outra zeólita. As interações eletrostáticas são preponderantes para representação da inversão de seletividade.

Figura 8.14 Adsorção de CO₂ e propano em 13X a 293 K e 0,066 bar: quantidade adsorvida dos adsorbatos. Comparando dados experimentais (Calleja *et al.* 1998) e simulados.



8.5. Conclusão

Em simulações moleculares envolvendo adsorção de misturas binárias em zeólitas tipo Na-ZSM-5 e 13X observou-se que a inversão de seletividade verificada para a adsorção binária de

propano-CO₂ e etileno-propano pode estar associada a diversos fatores tais como tamanho relativo das moléculas em relação ao tamanho de poros/canais das zeólitas, localização e número de cátions na estrutura, causando possível exclusão do propano. Estudos envolvendo diferentes tipos de zeólitas em diferentes razões Si/Al são necessários para elucidação do fenômeno.

CAPÍTULO 9. CONCLUSÕES GERAIS

A adsorção de misturas é um fenômeno complexo para o qual as não idealidades observadas advém de diferentes fontes.

O uso de modelos baseados na termodinâmica estatística mostrou que o tamanho relativo das moléculas, em relação a um dado sólido, e as interações laterais entre moléculas adsorvidas, além das interações adsorvente-adsorvato, são as forças essenciais para a representação do fenômeno. Observou-se também que o aumento do número de parâmetros para representar à interação adsorvente-adsorvato, apesar de melhor a correlação das isotermas de componentes puros não aprimora a predição da adsorção de misturas.

Embora a maioria dos adsorventes apresente heterogeneidade estrutural e/ou energética observou-se que este não é o fator principal no comportamento da adsorção de misturas.

O uso do Método de Monte Carlo para descrição da adsorção de hidrocarbonetos, puros e em mistura, utilizando diferentes campos de força mostrou-se eficaz. Considerando-se o número de parâmetros de campos de força envolvidos observou-se que diferentes conjuntos podem ajustar o comportamento observado.

A representação de modelos atômicos simples, tais como *United Atom* (UA) se mostrou eficiente para a descrição da adsorção de CO₂ quando puro e em mistura com N₂ para zeólitas do tipo puramente silícicas.

A influência da razão Si/Al e do tipo de cátion de compensação sobre o comportamento azeotrópico de adsorção apresentado por algumas misturas ainda requer novos estudos, sendo desejável novos dados experimentais em algumas regiões de pressão para um avaliação mais criteriosa do fenômeno.

O uso de Simulação Molecular para obtenção de dados adicionais de adsorção de componentes puros, em especial em regiões de baixa e alta pressão, se apresenta como uma promissora ferramenta para melhoria do ajuste de parâmetros de modelos clássicos e estatísticos visando o uso deste modelos para predição do comportamento de adsorção de misturas.

CAPÍTULO 10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se listar:

- Verificação da influência da interação, do tamanho relativo das moléculas e da heterogeneidade do sólido sobre a adsorção → Seria interessante avaliar a capacidade preditiva do MSOM-M ($u^*\neq 0$ e $r\neq 1$) frente ao modelo de Langmuir de múltiplos sítios (simplificação do MSOM-M para $u^*=0$ e $r\neq 1$) e ao modelo de Langmuir (simplificação do MSOM-M para $u^*=0$ e $r=1$) e as respectivas modelagens heterogêneas pela distribuição semi-gaussiana. Dessa forma, seria possível, contabilizar modelos de mesma estrutura para a descrição do fenômeno e a verificação da influência do número de parâmetros do modelo sobre a capacidade preditiva do mesmo.
- O uso de campo de força do tipo UA apresentou ótimo desempenho para a representação de pequenos adsorbatos como CO₂, N₂ e CH₄ para uma zeólita puramente silícica tipo MFI. Sugere-se a avaliação do uso deste campo de força para a descrição da adsorção ternária, tendo em vista o interesse industrial neste sistema.
- A adsorção em zeólita ácida H-mordenita pôde ser representada com sucesso para pequenos adsorbatos sem a necessidade da representação das forças de longo alcance. Sugere-se a investigação da adsorção de outros gases nesta estrutura de forma a se obter investigar processos de separação via estruturas tipo MOR. A literatura já dispõe de dados de adsorção de N₂, CO, O₂, H₂ e gases nobres (GEOBALDO *et al.*, 1995; VALYON; ONYESTYAK; REES, 2004; WAKABAYASHI *et al.*, 1995; WEBSTER; COTTONE; DRAGO, 1999).
- Sugere-se a simulação molecular da adsorção do sistema binário CO₂-C₃H₈ em diferentes zeólitas sódicas, com diferentes razões Si/Al utilizando-se diferentes modelos moleculares com a finalidade de se avaliar os efeitos entálpicos e entrópicos causados pelos ânions dentro da estrutura cristalina da zeólita.

CAPÍTULO 11. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ABDELRASOUL, A. *et al.* Applications of molecular simulations for separation and adsorption in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 242, p. 294–348, 2017.
- ABDUL-REHMAN, H. B.; HASANAIN, M. A.; LOUGHIN, K. F. Quaternary , Ternary , Binary , and Pure Component Sorption on Zeolites . 1. Light Alkanes on Linde S-115 Silicalite at Moderate to High Pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 7, p. 1525–1535, 1990.
- ABRIOUX, C. *et al.* A molecular simulation study of the distribution of cation in zeolites. *Adsorption*, v. 14, n. 4–5, p. 743–754, 2008.
- ADAMS, J. J. Asphaltene adsorption, a literature review. *Energy and Fuels*, v. 28, n. 5, p. 2831–2856, 2014.
- ADEYEMO, A. A.; ADEOYE, I. O.; BELLO, O. S. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, 2015.
- AGUEDA, V. I. *et al.* Adsorption and diffusion of H₂, N₂, CO, CH₄ and CO₂ in UTSA-16 metal-organic framework extrudates. *Chemical Engineering Science*, v. 124, p. 159–169, 2015.
- AHUNBAY, M. G. Monte Carlo Simulation of Water Adsorption in Hydrophobic MFI Zeolites with Hydrophilic Sites. *Langmuir*, v. 27, n. 23, p. 14703, 2011.
- AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. A. Force field comparison and thermodynamic property calculation of supercritical CO₂ and CH₄ using molecular dynamics simulations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 368, p. 80–90, 2014.
- AKHTAR, F. *et al.* Preparation of graded silicalite-1 substrates for all-zeolite membranes with excellent CO₂/H₂ separation performance. *Journal of Membrane Science*, v. 493, p. 206–211, 2015.
- AKTEN, E. D.; SIRIWARDANE, R.; SHOLL, D. S. Monte Carlo Simulation of Single- and Binary-Component Adsorption of CO₂ , N₂ , and H₂ in Zeolite Na-4A. *Energy & Fuels*, v. 17, n. 7, p. 977–983, 2003.
- AL MOUSA, A.; ABOUELNASR, D.; LOUGHIN, K. F. Saturation loadings on 13X (faujasite) zeolite above and below the critical conditions. Part II: unsaturated and cyclic hydrocarbons data evaluation and modeling. *Adsorption*, v. 21, n. 4, p. 321–332, 2015.
- APPEL, W. S.; LEVAN, M. D.; FINN, J. E. Nonideal adsorption equilibria described by pure component isotherms and virial mixture coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 12, p. 4774–4782, 1998.
- APREA, P. *et al.* Modeling carbon dioxide adsorption on microporous substrates: Comparison between Cu-BTC metal-organic framework and 13X zeolitic molecular sieve. *Journal of Chemical*

and Engineering Data, v. 55, n. 9, p. 3655–3661, 2010.

BABARAO, R.; JIANG, J. Diffusion and separation of CO₂ and CH₄ in Silicalite, C168 schwarzite, and IRMOF-1: A comparative study from molecular dynamics simulation. *Langmuir*, v. 24, n. 10, p. 5474–5484, 2008.

BAE, Y.-S. *et al.* Enhancement of CO₂/N₂ selectivity in a metal-organic framework by cavity modification. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 15, p. 2131, 2009.

BAE, Y. S.; YAZAYD'N, A. O.; SNURR, R. Q. Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain Ultra-Micropores. *Langmuir*, v. 26, n. 8, p. 5475–5483, 2010.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. *Atlas of Zeolites Framework Types*. Sixth Revi ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

BAI, R.; DENG, J.; YANG, R. T. Improved multisite langmuir model for mixture adsorption using multiregion adsorption theory. *Langmuir*, v. 19, n. 7, p. 2776–2781, 2003.

BANERJEE, D.; LIU, J.; THALLAPALLY, P. K. Separation of C₂ Hydrocarbons by Porous Materials: Metal Organic Frameworks as Platform. *Comments on Inorganic Chemistry*, v. 35, n. 1, p. 18–38, 2015.

BAO, Z. *et al.* Adsorption of ethane, ethylene, propane, and propylene on a magnesium-based metal-organic framework. *Langmuir*, v. 27, n. 22, p. 13554–13562, 2011.

BEAUVAIS, C. *et al.* Distribution of Sodium Cations in Faujasite-Type Zeolite: A Canonical Parallel Tempering Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 1, p. 399–404, 2004.

BEERDSEN, E.; SMIT, B.; CALERO, S. The influence of non-framework sodium cations on the adsorption of alkanes in MFI- and MOR-type zeolites. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 41, p. 10659–10667, 2002.

BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ binary mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 17, p. 3729–3735, 2009.

BERLIER, K.; OLIVIER, M.-G.; JADOT, R. Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene on Zeolite. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, n. 6, p. 1206–1208, 1995.

BERNAL, M. P. *et al.* Separation of CO₂/N₂ Mixtures Using MFI-Type Zeolite Membranes. *AICHE Journal*, v. 50, n. 1, p. 127–135, 2004.

BERNARDET, V. *et al.* Experimental and simulated infrared spectroscopic studies of the interaction of ethylene on a MFI zeolite. *Molecular Physics*, v. 102, n. 16–17, p. 1859–1870, 2004.

BERNARDET, V. *et al.* Infrared Spectroscopic Study of Ethylene Adsorbed on Silicalite: Experiments and Molecular Dynamics Simulation. *Adsorption*, v. 11, n. S1, p. 383–389, 2005.

- BHATIA, S. *Zeolite Catalysts: Principles and Applications*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000.
- BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 3, p. 811–840, 2011.
- BIN SHAMS, M. *et al.* Gas turbine inlet air cooling system for enhancing propane recovery in a gas plant: Theoretical and cost analyses. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 43, p. 22–32, 2017.
- BODA, D.; HENDERSON, D. The effects of deviations from Lorentz–Berthelot rules on the properties of a simple mixture. *Molecular Physics*, v. 106, n. 20, p. 2367–2370, 2008.
- BORKMAN, R. F.; SETTLE, F. A. Bond Orders and Electric Quadrupole Moments For Ethene, Ethylene, and Acetylene from a Point-Charge Model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 93, n. 22, p. 5640–5644, 1971.
- BRANDANI, F.; RUTHVEN, D. Measurement of Adsorption Equilibria by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 2: Binary Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 7, p. 1462–1469, 2003.
- BRANDANI, S.; HUFTON, J.; RUTHVEN, D. Self-diffusion of propane and propylene in 5A and 13X zeolite crystals studied by the tracer ZLC method. *Zeolites*, v. 15, n. 7, p. 624–631, 1995.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.
- BRUNO, I. J. *et al.* New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, v. 58, n. 3 PART 1, p. 389–397, 2002.
- BUREVSKI, D. Structural and energetic heterogeneities of microporous active carbons. *Carbon*, v. 35, n. 7, p. 1001–1004, 1997.
- BUSCA, G. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017.
- BUSHUEV, Y. G.; SASTRE, G. Feasibility of pure silica zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 45, p. 19157–19168, 2010.
- BUSS, E.; HEUCHEL, M. Adsorption equilibria of methane and tetrafluoromethane and their binary mixtures on silicalite. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 93, n. 8, p. 1621–1628, 1997.
- BUTTERSACK, C. *et al.* Microporous and Mesoporous Materials Determination of micropore volume and external surface of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 236, p. 63–70, 2016.
- CALERO, S. *et al.* Understanding the Role of Sodium during Adsorption : A Force Field for Alkanes in Sodium-Exchanged Faujasites. *J. Am. Chem. So.*, n. 7, p. 11377–11386, 2004.

CALLEJA, G. *et al.* Multicomponent adsorption equilibrium of ethylene, propane, propylene and CO₂ on 13X zeolite. *Gas Separation and Purification*, v. 8, n. 4, p. 247–256, 1994.

CALLEJA, G. *et al.* Pure and Multicomponent Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide , Ethylene , and Propane on ZSM-5 Zeolites with Different Si / Al Ratios. *J. Chem. Eng. Data*, v. 43, p. 994–1003, 1998.

CARDOSO, S. P. *et al.* Single and binary surface diffusion permeation through zeolite membranes using new Maxwell-Stefan factors for Dubinin-type isotherms and occupancy-dependent kinetics. v. 182, p. 207–218, 2017.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A; RODRIGUES, A E. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 49, n. 4, p. 1095–1101, 2004.

CEROFOLINI, G. F.; RUDZINSKI, W. Theoretical Principles of Single- and Mixed-Gas Adsorption Equilibria on Heterogeneous Solid Surfaces. *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*, v. 104, p. 1–103, 1997.

CHEN, C.; PARK, D. W.; AHN, W. S. CO₂ capture using zeolite 13X prepared from bentonite. *Applied Surface Science*, v. 292, p. 63–67, 2014.

CHEN, J. L. *et al.* A Monte Carlo simulation study of the interfacial tension for water/oil mixtures at elevated temperatures and pressures: Water/ n -dodecane, water/toluene, and water/(n -dodecane + toluene). *Fluid Phase Equilibria*, v. Manuscrito, 2017.

CHEN, J.; MI, J. G.; CHAN, K. Y. Comparison of different mixing rules for prediction of density and residual internal energy of binary and ternary Lennard-Jones mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 178, n. 1–2, p. 87–95, 2001.

CHEN, S. *et al.* Adsorption characteristics analysis of CO₂ and N₂ in 13X zeolites by molecular simulation and N₂ adsorption experiment. *Journal of Porous Materials*, v. 23, n. 3, p. 713–723, 2016.

CHEN, Y. D.; RITTER, J. A. Nonideal adsorption from multicomponent gas mixtures at elevated pressures on a 5A molecular sieve. *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 9, p. 2877–2894, 1990.

CHOUDHARY, V. R.; MAYADEVI, S. Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-1. *Zeolites*, v. 17, n. 5–6, p. 501–507, 1996.

CHU, Z. K. *et al.* Exploring the sodium cation location and aluminum distribution in ZSM-5: A systematic study by the extended ONIOM (XO) method. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 30, p. 14754–14761, 2011.

CLARKSON, C. R.; BUSTIN, R. M. Binary gas adsorption/desorption isotherms: Effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology*, v. 42, n. 4, p. 241–271, 2000.

CORTÉS, J.; ARAYA, P. Surface Heterogeneity and the Solid's Absolute Surface Area. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 115, n. 1, p. 271–273, 1987.

COSOLI, P. et al. Hydrogen sulfide removal from biogas by zeolite adsorption. Part II. MD simulations. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, n. 1, p. 93–99, 2008.

COSTA, E. et al. Adsorption Equilibrium of Ethylene, Propane, Propylene, Carbon-Dioxide, and Their Mixtures of 13X Zeolite. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 36, n. 2, p. 218–224, 1991.

CRUZ, F. J. A. L.; MULLER, E. A. Behavior of ethylene and ethane within single-walled carbon nanotubes. 1-Adsorption and equilibrium properties. *Adsorption*, v. 15, n. 1, p. 1–12, 2009.

DA SILVA, F. A.; RODRIGUES, A. E. Propylene/propane separation by vacuum swing adsorption using 13X zeolite. *AICHE Journal*, v. 47, n. 2, p. 341–357, 2001.

DA SILVA, F. A; RODRIGUES, A. E. Vacuum Swing Adsorption for Propylene/Propane Separation with 4A Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 24, p. 5758–5774, 2001.

DABROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DEGANCE, A. E. Multicomponent high-pressure adsorption equilibria on carbon substrates: Theory and data. *Fluid Phase Equilibria*, v. 78, n. C, p. 99–137, 1992.

DELGADO, J. A. et al. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures. *Separation and Purification Technology*, v. 48, n. 3, p. 223–228, 2006.

DELGADO, J. A. et al. Comparison and evaluation of agglomerated mofs in biohydrogen purification by means of pressure swing adsorption (psa). *Chemical Engineering Journal*, 2017.

DIVEKAR, S. et al. Adsorption equilibria of propylene and propane on zeolites and prediction of their binary adsorption with the ideal adsorbed solution theory. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 61, n. 7, p. 2629–2637, 2016.

DU, Z. Z. et al. Molecular simulation of adsorption of short linear alkanes and their mixtures in silicalite. *AICHE Journal*, v. 44, n. 8, p. 1756–1764, 1998.

DUBBELDAM, D. et al. United atom force field for alkanes in nanoporous materials. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 33, p. 12301–12313, 2004.

DUBININ, M. M.; STOECKLI, H. F. Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 75, n. 1, p. 34–42, 1980.

DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E. D.; RADUSHKEVICH, L. V. Sorption and structure of active carbons. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, v. 21, p. 1351–1362, 1947.

DUNNE, J. A. *et al.* Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *Langmuir*, v. 12, n. 3, p. 5896–5904, 1996.

DUNNE, J.; MYERS, A. L. Adsorption of gas mixtures in micropores: effect of difference in size of adsorbate molecules. *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 17, p. 2941–2951, 1994.

DURIMEL, A. *et al.* PH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties. *Chemical Engineering Journal*, v. 229, p. 239–249, 2013.

DUSCHEK, W. *et al.* Measurement of the (pressure, density, temperature) relation of Ekofisk natural gas in the temperature range from 273.15 to 323.15 K at pressures up to 8 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 21, n. 10, p. 1069–1078, 1989.

EARL, D. J.; DEEM, M. W. Monte Carlo Simulations. In: KUKOL, A. (Org.). *Molecular Simulating of Proteins*. [S.l.]: Humana Press, 2008. p. 25–36.

ESPEJEL-AYALA, F. *et al.* Carbon dioxide capture utilizing zeolites synthesized with paper sludge and scrap-glass. *Waste Management & Research*, v. 32, n. 12, p. 1219–1226, 2014.

FEI, W. *et al.* Experiment and Modeling of Pure and Binary Adsorption of n-Butane and Butene-1 on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 15, n. 3, p. 376–386, 2007.

FERREIRA, A. F. P. *et al.* Adsorption of hexane isomers on MFI type zeolites at ambient temperature: Understanding the aluminium content effect. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 170, p. 26–35, 2013.

FERREIRA, A. F. P.; MITTELMEIJER, M.; BLIEK, A. Time resolved multicomponent sorption of linear and branched alkane isomers on zeolites, using NIR spectroscopy. In: STEEN, E. VAN; CALLANAN, L. H. (Org.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2004. p. 1971–1977.

FIRST, E. L. *et al.* Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 38, p. 17339, 2011.

FLEYS, M.; THOMPSON, R. W. Monte Carlo simulations of water adsorption isotherms in silicalite and dealuminated zeolite Y. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 1, n. 3, p. 453–458, 2005.

FLORY, P. J.; KRIGBAUM, W. R. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 2, n. 1, p. 383–402, 1951.

FLORY, P. J. Statistical thermodynamics of semi-flexible chain molecules. *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 268, p. 60–73, 1955.

FRANTZ, T. S. *et al.* Synthesis of ZSM-5 with high sodium content for CO₂ adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 222, p. 209–217, 2016.

FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.: s.n.], 2002. v. New York.

FUJIYAMA, S.; KAMIYA, N.; *et al.* Adsorption Process of CO₂ on Silicalite-1 Zeolite Using Single-Crystal X-ray Method. p. 1–5, 2014.

FUJIYAMA, S.; SEINO, S.; *et al.* Adsorption structures of non-aromatic hydrocarbons on silicalite-1 using the single-crystal X-ray diffraction method. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 16, n. 30, p. 15839–45, 2014.

FUNKE, H. H. *et al.* Measuring Mixture Adsorption by Temperature-Programmed Desorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 18, p. 5159–5164, 2015.

GA, S.; JANG, H.; LEE, J. H. New performance indicators for adsorbent evaluation derived from a reduced order model of an idealized PSA process for CO₂ capture. *Computers and Chemical Engineering*, 2016.

GAO, X.; DINIZ DA COSTA, J. C.; BHATIA, S. K. Adsorption and transport of gases in a supported microporous silica membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 460, p. 46–61, 2014.

GARCÍA-PÉREZ, E. *et al.* A computational study of CO₂, N₂, and CH₄ adsorption in zeolites. *Adsorption*, v. 13, n. 5–6, p. 469–476, 2007.

GARCÍA-PÉREZ, E. *et al.* Elucidating alkane adsorption in sodium-exchanged zeolites from molecular simulations to empirical equations. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 3, p. 716–722, 2005.

GARCÍA-PÉREZ, E. *et al.* Influence of cation Na/Ca ratio on adsorption in LTA 5A: A systematic molecular simulation study of alkane chain length. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 47, p. 23968–23976, 2006.

GARCÍA-SÁNCHEZ, A. *et al.* Transferable force field for carbon dioxide adsorption in zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 20, p. 8814–8820, 2009.

GARDNER, T. Q.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Adsorption and diffusion properties of zeolite membranes by transient permeation. *Desalination*, v. 149, n. 1–3, p. 435–440, 2002.

GEOBALDO, F. *et al.* N₂ Adsorption at 77 K on H-Mordenite and Alkali-Metal-Exchanged Mordenites: An IR Study. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 11167–11177, 1995.

GHOLIPOUR, F.; MOFARAHI, M. Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on zeolite 13X: Experimental and thermodynamic modeling. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 111, p. 47–54, 2016.

GIL, A.; GRANGE, P. Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. *Colloids and Surface*, v. 113, p. 39–50, 1996.

GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific

- surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, v. 846, p. 3973, 1960.
- GOEL, C.; BHUNIA, H.; BAJPAI, P. K. Prediction of Binary Gas Adsorption of CO₂ /N₂ and Thermodynamic Studies on Nitrogen Enriched Nanostructured Carbon Adsorbents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 62, n. 1, p. 214–225, 2017.
- GOJ, A. *et al.* Atomistic Simulations of CO₂ and N₂ Adsorption in Silica Zeolites : The Impact of Pore Size and Shape †. *J. Phys. Chem. B*, p. 8367–8375, 2002.
- GOLDEN, T. C.; SIRCAR, S. Gas Adsorption on Silicalite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 162, n. 1, p. 182–188, 1994.
- GOMES, V. A. M. *et al.* Easily tunable parameterization of a force field for gas adsorption on FAU zeolites. *Adsorption*, v. 21, n. 1–2, p. 25–35, 2014.
- GOMEZ-ALVAREZ, P. *et al.* Importance of Blocking Inaccessible Voids on Modeling Zeolite Adsorption: Revisited. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 8, p. 4462–4470, 2017.
- GRAHN, M.; HEDLUND, J.; STEFAN, M. Maxwell – Stefan modeling of high flux tubular silicalite-1 membranes for CO₂ removal from CO₂/H₂ gas mixtures. *Journal of Membrane Science*, v. 471, p. 328–337, 2014.
- GRANATO, M. A. *et al.* Adsorption equilibrium of isobutane and 1-butene in zeolite 13X by molecular simulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 16, p. 6166–6174, 2008.
- GRANATO, M. A. *et al.* From molecules to processes: Molecular simulations applied to the design of simulated moving bed for ethane/ethylene separation. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 92, n. 1, p. 148–155, 2014.
- GRANATO, M.; VLUGT, T. J. H.; RODRIGUES, A. E. Molecular Simulation of Propane-Propylene Binary Adsorption Equilibrium in Zeolite 13X. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 7239–7245, 2007a.
- GRANATO, M.; VLUGT, T. J. H.; RODRIGUES, A. E. Molecular Simulation of Propane - Propylene Binary Adsorption Equilibrium in Zeolite 4A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 321–328, 2007b.
- GRANDE, C. A.; GIGOLA, C.; RODRIGUES, A. E. Propane-Propylene Binary Adsorption on Zeolite 4A. *Adsorption*, v. 9, n. 4, p. 321–329, 2003.
- GREY, T. J. *et al.* A comparative simulation study of the adsorption of nitrogen and methane in siliceous heulandite and chabazite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 48, n. 1–3, p. 203–209, 2001.
- GUO, C.-J.; TALU, O.; HAYHURST, D. T. Phase Transition and Structural Heterogeneity ; Benzene Adsorption on Silicalite. *AIChE J.*, v. 35, n. 4, p. 573–578, 1989.
- GUSEV, V. *et al.* Theory for multicomponent adsorption equilibrium: Multispace adsorption

model. *AIChE Journal*, v. 42, n. 10, p. 2773–2783, 1996.

HAGHTALAB, A.; FARZAD, S. A new gas adsorption isotherm using the vacancy solution theory and NRTL activity coefficient model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 292, n. 1–2, p. 36–41, 2010.

HALASZ, I.; KIM, S.; MARCUS, B. Hydrophilic and hydrophobic adsorption on Y zeolites. *Molecular Physics*, v. 100, n. 19, p. 3123–3132, 2002.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, n. 1–2, p. 381–394, 2007.

HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: Pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 280. *Separation and Purification Technology*, v. 33, n. 2, p. 199–210, 2003.

HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. An experimental adsorbent screening study for CO_2 removal from N_2 . *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 76, n. 1–3, p. 71–79, 2004.

HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. $\text{CO}_2\text{-N}_2$ and $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ binary adsorption isotherms with H-ZSM5: the importance of experimental data regression with the concentration pulse method. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 79, n. April, p. 236–245, 2001.

HARRIS, J. G.; YUNG, K. H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 31, p. 12021–12024, 1995.

HARWOOD, D. B.; PETERS, C. J.; SIEPMANN, J. I. A Monte Carlo simulation study of the liquid-liquid equilibria for binary dodecane/ethanol and ternary dodecane/ethanol/water mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 407, p. 269–279, 2015.

HEFTI, M. et al. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 215, p. 215–226, 2015.

HEUCHEL, M.; SNURR, R. Q.; BUSS, E. Adsorption of $\text{CH}_4\text{-CF}_4$ Mixtures in Silicalite : Simulation , Experiment , and Theory. v. 7463, n. 3, p. 6795–6804, 1997.

HEYMANS, N. et al. Experimental and theoretical study of the adsorption of pure molecules and binary systems containing methane, carbon monoxide, carbon dioxide and nitrogen. Application to the syngas generation. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 17, p. 3850–3858, 2011.

HIGASHI, H.; IWAI, Y.; ARAI, Y. Calculation of Self-Diffusion and Tracer Diffusion Coefficients near the Critical Point of Carbon Dioxide Using Molecular Dynamics Simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 12, p. 4567–4570, 2000.

HILL, T. L. Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption. I. *The Journal of Chemical Physics*, v. 14, n. 4, p. 263, 1946.

HIMENO, S.; TAKENAKA, M.; SHIMURA, S. Light gas adsorption of all-silica DDR- and MFI-type zeolite: computational and experimental investigation. *Molecular Simulation*, v. 34, n. January 2015, p. 1329–1336, 2008.

HOLMES, D. J; BATCHELOR, D. R.; KING, D. A. Surface Structure Determination By Sexafs: The Reliability Of Bond Lengths And Coordination Numbers From Multi-Shell Analyses. *Surf. Sci.*, v. 199, p. 476–492, 1988.

HONIG, J. M.; MUELLER, C. R. Adaptation of lattice vacancy theory to gas adsorption phenomena. *J. Phys. Chem.*, v. 51, n. 4, p. 1952–1955, 1962.

HOORY, S. E.; PRAUSNITZ, J. M. Monolayer adsorption of gas mixtures on homogeneous and heterogeneous solids. *Chemical Engineering Science*, v. 22, n. 7, p. 1025–1033, 1967.

HORNIAKOVA, J. *et al.* A practical approach to the treatment of adsorption-desorption isotherms, acidity and catalytic behaviour of zeolite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 46, n. 2–3, p. 287–298, 2001.

HU, X. Multicomponent Adsorption Equilibrium of Gases in Zeolite: Effect of Pore Size Distribution. *Chemical Engineering Communications*, v. 174, n. 1, p. 201–214, 1999.

HU, X.; DO, D. D. Effect of surface heterogeneity on the adsorption kinetics of gases in activated carbon: pore size distribution vs energy distribution. *Langmuir*, v. 154, n. 10, p. 3296–3302, 1994.

HUFTON, J. R.; DANNER, R. P. Chromatographic study of alkanes in silicalite: Equilibrium properties. *AICHE Journal*, v. 39, n. 6, p. 954–961, 1993.

HUGGINS, R. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, n. 11, p. 521–526, 1943.

HYUN, S. H.; DANNER, R. P. Equilibrium Adsorption of Ethane, Ethylene, Isobutane, Carbon Dioxide, and Their Binary Mixtures on 13X Molecular Sieves. *J. Chem. Eng. Data*, v. 27, n. 4, p. 196–200, 1982.

ISIHARA, A. Determination of Molecular Shape by Osmotic Measurement. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 11, p. 1446–1449, 1950.

IWAI, Y. *et al.* Monte Carlo Simulation of Solubilities of Naphthalene in Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, v. 104, p. 403–412, 1995.

IZA-IC. *IZA Database of Zeolite Structures*. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 3 fev. 2017.

JAGIELLO, J.; SCHWARZ, J. A. Energetic and Structural Heterogeneity of Activated Carbons Determined Using Dubinin Isotherms and an Adsorption Potential in Model Micropores. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 154, n. 1, p. 225–237, 1992.

JAKOBTORWEIHEN, S.; HANSEN, N.; KEIL, F. J. Molecular simulation of alkene adsorption in zeolites. *Molecular Physics*, v. 103, n. 4, p. 471–489, 2005.

JARAMILLO, E.; CHANDROSS, M. Adsorption of Small Molecules in LTA Zeolites. 1. NH₃, CO₂, and H₂O in Zeolite 4A. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 52, p. 20155–20159, 2004.

JARONIEC, M.; MADEY, R.; LU, X. Characterization of Energetic and Structural Heterogeneities of Activated Carbons. *Langmuir*, n. 18, p. 911–917, 1988.

JARONIEC, M.; PIOTROWSKA, J. Adsorption of liquid mixtures by heterogeneous microporous solids. *Carbon*, v. 18, n. 2, p. 439–441, 1980.

JENSEN, C. R. C. *et al.* Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Using a New Model of Adsorbed Phase Nonuniformity †. *Langmuir*, v. 13, n. 5, p. 1205–1210, 1997.

JEONG, B. M. *et al.* Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A. *Chemical Engineering Science*, v. 200, n. 3, p. 1–10, 2014.

JEONG, B. M. *et al.* Ternary adsorption equilibrium of H₂/CH₄/C₂H₄ onto activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v. 55, n. 3, p. 335–342, 2007.

JESIONOWSKI, T.; ZDARTA, J.; KRAJEWSKA, B. Enzyme immobilization by adsorption: A review. *Adsorption*, v. 20, n. 5–6, p. 801–821, 2014.

JHA, B.; SINGH, D. N. Basics of Zeolites. *Advanced Structured Materials*. [S.l.: s.n.], 2016. p. 5–31.

JIANFEN, F. *et al.* Molecular dynamics simulation of ethene adsorption, polarization and diffusion in three kinds of zeolites. *Chinese Science Bulletin*, v. 44, n. 7, p. 598–601, 1999.

JOOS, L.; SWISHER, J. A.; SMIT, B. Molecular simulation study of the competitive adsorption of H₂O and CO₂ in zeolite 13X. *Langmuir*, v. 29, n. 51, p. 15936–15942, 2013.

JUNE, R. L.; BELL, A. T.; THEODOROU, D. N. Molecular Dynamics Studies of Butane and Hexane in Siiicalite R. *J. Phys. Chem.*, v. 96, n. 13, p. 1051–1060, 1992.

JUNE, R. L.; BELL, A. T.; THEODOROU, D. N. Prediction of Low Occupancy Sorption of Alkanes in Silicalite. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 4, p. 1508–1516, 1990.

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

KARAVIAS, F.; MYERS, A. L. Molecular thermodynamics of adsorption from gas mixtures: composition of adsorbed phase from gravimetric data. *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 6, p. 1441–1451, 1992.

KAYSER, H. Sem título. *Wied. Ann. Phys.*, v. 12, p. 510–526, 1881.

KENNEDY, D. A. *et al.* Pure and Binary Adsorption Equilibria of Methane and Nitrogen on Activated Carbons, Desiccants, and Zeolites at Different Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, p. acs.jced.6b00245, 2016.

KENNEDY, D.; HANDAN TEZEL, F. Improved method for determining binary adsorption isotherms by using concentration pulse chromatography: Adsorption of CO₂ and N₂ by silicalite at different pressures. *Adsorption*, v. 20, n. 1, p. 189–199, 2014.

KERN, J. L. *et al.* Molecular simulation of ethylene-expanded methanol: Phase behavior, structure, and transport properties. *Fluid Phase Equilibria*, v. 411, p. 81–87, 2016.

KHALED, K. F. Experimental , Monte Carlo and molecular dynamics simulations to investigate corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 2010.

KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Wiley, 1991.

KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, n. 4, p. 447–467, 2016.

KOOPAL, L. K.; AVENA, M. J. A simple model for adsorption kinetics at charged solid-liquid interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 192, n. 1–3, p. 93–107, 2001.

KOSINOV, N. *et al.* Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, v. 499, p. 65–79, 2016.

KOWALCZYK, P. *et al.* Adsorption Energy Distribution from the Aranovich-Donohue Lattice Density Functional Theory. *Langmuir*, v. 20, n. 6, p. 2324–2332, 2004.

KRISHNA, R.; SMIT, B.; CALERO, S. Entropy effects during sorption of alkanes in zeolites. *Chemical Society Reviews*, v. 31, n. 3, p. 185–194, 2002.

KUCHTA, B. *et al.* Microscopic Mechanism of Adsorption in Cylindrical Nanopores with Heterogenous Wall Structure. *Langmuir*, v. 24, n. 17, p. 4013–4019, 2008.

LACERDA, L. V. *Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoelétrica de Candiota-RS*. 2015. 54 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/135356/000989043.pdf?sequence=1>>.

LACHET, V. R. *et al.* Grand canonical Monte Carlo simulations of adsorption of mixtures of xylene molecules in faujasite zeolites. *Faraday Discuss*, v. 106, p. 307–323, 1997.

LADSHAW, A. *et al.* Generalized gas-solid adsorption modeling: Single-component equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 388, p. 169–181, 2015.

LANG, L. *et al.* Importance of hydrogen for low-temperature detemplation of high-silica MFI zeolite crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 235, p. 143–150, 2016.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

- LARIN, A. V. The Loewenstein rule: the increase in electron kinetic energy as the reason for instability of Al – O – Al linkage in aluminosilicate zeolites. 2013.
- LI, J.-R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, v. 38, p. 1477–1504, 2009.
- LI, J. R. *et al.* Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 255, n. 15–16, p. 1791–1823, 2011.
- LI, P.; TEZEL, F. H. Pure and binary adsorption of methane and nitrogen by silicalite. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 54, n. 1, p. 8–15, 2009.
- LI, P. Y.; TEZEL, F. H. Pure and binary adsorption equilibria of carbon dioxide and nitrogen on silicalite. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 53, p. 2479–2487, 2008.
- LI, P. Y.; TEZEL, F. H. Pure and binary adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on silicalite. *Separation Science and Technology*, v. 42, n. 14, p. 3131–3153, 2007.
- LI, S. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, v. 241, n. 1, p. 121–135, 2004.
- LI, Y.; YU, J. New stories of zeolite structures: Their descriptions, determinations, predictions, and evaluations. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 14, p. 7268–7316, 2014.
- LIMA, A. E. O.; GOMES, V. A. M.; LUCENA, S. M. P. Theoretical Study of CO₂-N₂ Adsorption in Faujasite Impregnated With Monoethanolamine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 32, n. 3, p. 663–669, 2015.
- LÍSAL, M. *et al.* Molecular-level simulations of chemical reaction equilibrium for nitric oxide dimerization reaction in disordered nanoporous carbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 272, n. 1–2, p. 18–31, 2008.
- LIU, B. *et al.* A new united atom force field for adsorption of alkenes in zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 7, p. 2492–2498, 2008.
- LIU, B.; SMIT, B. Comparative molecular simulation study of CO₂/N₂ and CH₄/N₂ separation in zeolites and metal-organic frameworks. *Langmuir*, v. 25, n. 10, p. 5918–5926, 2009.
- LIU, B.; SMIT, B. Molecular simulation of adsorption of alkanes in sodium MOR-type zeolites using a new force field. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 8, n. 15, p. 1852–1857, 2006.
- LIU, B.; SMIT, B. Molecular Simulation Studies of Separation of CO₂/N₂, CO₂/CH₄, and CH₄/N₂ by ZIFs. *J. Phys. Chem. C*, v. 114, p. 8515–8522, 2010.
- LIU, D. *et al.* Adsorption and separation of CH₄/H₂ in MIL-101s by molecular simulation study. *Chemical Engineering Science*, v. 98, p. 246–254, 2013.
- LIU, Y.; PANAGIOTOPoulos, A. Z.; DEBENEDETTI, P. G. Monte Carlo Simulations of High-

Pressure Phase Equilibria of CO₂-H₂O Mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 20, p. 6629–6635, 2011.

LU, L.; WANG, Q.; LIU, Y. Adsorption and separation of ternary and quaternary mixtures of short linear alkanes in zeolites by molecular simulation. *Langmuir*, v. 19, n. 25, p. 10617–10623, 2003.

LUCENA, S. M. P. *Simulação molecular da adsorção de hidrocarbonetos em aluminofosfatos*. 2006. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas,, Faculdade de Engenharia Química. 172 f. 2006.

MACEDONIA, M. D. *et al.* Adsorption studies of methane, ethane, and argon in the zeolite mordenite: Molecular simulations and experiments. *Langmuir*, v. 16, n. 8, p. 3823–3834, 2000.

MACEDONIA, M. D.; MAGINN, E. J. Pure and binary component sorption equilibria of light hydrocarbons in the zeolite silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 158–160, n. April 1998, p. 19–27, 1999.

MAKRODIMITRIS, K.; PAPADOPoulos, G. K.; THEODOROU, D. N. Prediction of Permeation Properties of CO₂ and N₂ through Silicate via Molecular Simulations. *Macromolecules*, v. 105, p. 777–788, 2001.

MALEK, A.; FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. *AICHE Journal*, v. 42, n. 11, p. 3191–3201, 1996.

MANZI, S. *et al.* Adsorption of a Multicomponent Mixture of Gases with Multisite Occupancy. *Langmuir*, v. 20, n. 2, p. 499–506, 2004.

MARTIN-CALVO, A. *et al.* Insights on the Anomalous Adsorption of Carbon Dioxide in LTA Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 44, p. 25460–25467, 2014.

MARTIN-CALVO, A. *et al.* Transferable force fields for adsorption of small gases in zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, n. 37, p. 24048–24055, 2015.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 97, p. 2569–2577, 1998.

MARTÍN, N. *et al.* Nanocrystalline SSZ-39 zeolite as an efficient catalyst for the methanol-to-olefin (MTO) process. *Chem. Commun.*, v. 52, n. 36, p. 6072–6075, 2016.

MASOUDIAN, S. K.; SADIGHI, S.; ABBASI, A. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 8, n. 1, p. 54–60, 2013.

MATHIAS, P. M. *et al.* Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 5885, n. 95, p. 2477–2483, 1996.

MAURIN, G. *et al.* Simulation of the adsorption properties of CH₄ in faujasites up to high pressure: Comparison with microcalorimetry. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 89, n. 1–3, p. 96–

102, 2006.

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. L.; BELL, R. G. Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 33, p. 16084–16091, 2005.

MERAD-DIB, H. *et al.* Adsorption of Propylene and Propane onto Mⁿ⁺ X (Mⁿ⁺ = Cr³⁺ and/or Ni²⁺) Zeolites and Comparison between Binary and Ternary Exchanges. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, n. 10, p. 3510–3518, 2016.

METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949.

MICHALIS, V. K. *et al.* Molecular dynamics simulations of the diffusion coefficients of light n-alkanes in water over a wide range of temperature and pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v. 407, p. 236–242, 2015.

MOFARAHI, M.; GHOLIPOUR, F. Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 200, p. 1–10, 2014.

MOHEBBI, A.; MOHEBBI, V. Equilibrium adsorption of Ethyl mercaptan and thiophene using molecular sieve 13X. *Fluid Phase Equilibria*, 2017.

MOHR, R. J. *et al.* Pure and binary gas adsorption equilibria and kinetics of methane and nitrogen on 4A zeolite by isotope exchange technique. *Adsorption*, v. 5, n. 2, p. 145–158, 1999.

MOON, H.; TIEN, C. Adsorption of gas mixtures on adsorbents with heterogeneous surfaces. *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 11, p. 2967–2980, 1988.

MORGON, N. H.; SOARES, A. G. Modelo teórico quântico para o processo de adsorção física. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 259–262, 1998.

MOTEKI, T.; LOBO, R. F. A General Method for Aluminum Incorporation into High-Silica Zeolites Prepared in Fluoride Media. *Chemistry of Materials*, v. 28, n. 2, p. 638–649, 2016.

MULGUNDMATH, V. P. *et al.* Adsorption and separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by 13X zeolite. *The Canadian J.of Chem.l Eng.*, v. 90, n. 3, p. 730–738, 2012.

MUNAKATA, K. Vacancy solution model formulated by the NRTL equation for correlation of adsorption equilibria. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 40, n. 5, p. 398–409, 2007.

MURALI, R. S.; SANKARSHANA, T.; SRIDHAR, S. Air Separation by Polymer-based Membrane Technology. *Separation & Purification Reviews*, v. 42, n. 2, p. 130–186, 2013.

MURTHY, C. S. *et al.* Pairwise additive effective potentials for nitrogen. *Molecular Physics*, v. 41, n. 6, p. 1387–1399, 1980.

MYERS, A. L. Gravimetric Measurement of Adsorption From Binary Gas-Mixtures. *Pure and Applied Chemistry*, v. 61, n. 11, p. 1949–1953, 1989.

MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *AIChE J.*, v. 11, n. 1, p. 121–127, 1965.

MYUNG, I. J. Tutorial on maximum likelihood estimation. *Journal of Mathematical Psychology*, v. 47, n. 1, p. 90–100, 2003.

NAIK, S. P. *et al.* Formation of silicalite-1 hollow spheres by the self-assembly of nanocrystals. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 3, p. 787–792, 2003.

NAKAHARA, T. Calculation of adsorption equilibria for the binary gaseous mixtures on heterogeneous surface. *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 1, p. 2093–2098, 1986.

NARIN, G. *et al.* Light olefins/paraffins separation with 13X zeolite binderless beads. *Separation and Purification Technology*, v. 133, p. 452–475, 2014.

NASCIMENTO, C. R. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de sílicio e alumínio. *Cerâmica*, v. 60, p. 63–68, 2014.

NATH, S. K. Molecular Simulation of Vapor - Liquid Phase Equilibria of Hydrogen Sulfide and Its Mixtures with Alkanes. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 9498–9504, 2003.

NEWSOME, D. *et al.* Adsorption of CO₂ and N₂ in Na-ZSM-5: Effects of Na⁺ and Al content studied by Grand Canonical Monte Carlo simulations and experiments. *Adsorption*, v. 20, n. 1, p. 157–171, 2014.

NIKITAS, P. A Simple Statistical Mechanical Approach for Studying Multilayer Adsorption: Extensions of the BET Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 37, p. 15247–15254, 1996.

NIST. *Sem título*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>. Acesso em: 20 jul. 2016.

NITTA, T. *et al.* A practical isotherm equation for adsorption on a heterogeneous surface and its applications to single and mixed gas adsorption on an activated carbon fiber. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 24, n. 3, p. 312–319, 1991.

NITTA, T. *et al.* An Adsorption Isotherm of Multi-Site Occupancy Model for Homogeneous Surface. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 17, n. 1, p. 45–52, 1984.

NITTA, T.; KURO-OKA, M.; KATAYAMA, T. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for heterogeneous surface. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 17, n. 1, p. 45–52, 1984.

NORMAN, G. Likert scales, levels of measurement and the “laws” of statistics. *Advances in Health Sciences Education*, v. 15, n. 5, p. 625–632, 2010.

OCKWIG, N. W.; NENOFF, T. M. Membranes for Hydrogen Separation. v. 107, n. 10, p. 4078–4110, 2007.

- OLSON, D. H. *et al.* Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *Journal of Physical Chemistry*, v. 85, n. 15, p. 2238–2243, 1981.
- PADIN, J. *et al.* Molecular sieve sorbents for kinetic separation of propane/propylene. *Chemical Engineering Science*, v. 55, n. 20, p. 4525–4535, 2000.
- PALOMINO, M. *et al.* New insights on CO₂-methane separation using LTA zeolites with different Si/Al ratios and a first comparison with MOFs. *Langmuir*, v. 26, n. 3, p. 1910–1917, 2010.
- PAN, Y. *et al.* Separation of methane/ethylene gas mixtures efficiently by using ZIF-67/water-ethylene glycol slurry. *Fluid Phase Equilibria*, v. 414, p. 14–22, 2016.
- PASCUAL, P. *et al.* Development of a transferable guest–host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolites : I. Reinvestigation of alkane adsorption in silicalite by grand canonical Monte Carlo simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 5, n. 17, p. 3684–3693, 2003.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- PENG, J. *et al.* Binary adsorption equilibrium of propylene and ethylene on silicalite-1: Prediction and experiment. *Chemical Physics Letters*, v. 401, n. 1–3, p. 94–98, 2005.
- PHAM, T. D. *et al.* Experimental and computational studies on the adsorption of CO₂ and N₂ on pure silica zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 185, p. 157–166, 2014.
- PHAM, T. D.; LOBO, R. F. Adsorption equilibria of CO₂ and small hydrocarbons in AEI-, CHA-, STT-, and RRO-type siliceous zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 236, p. 100–108, 2016.
- PILLAI, R. S.; TITUS, E. CO₂ and N₂ Adsorption in Nano-porous BEA Type Zeolite with Different Cations. *Materials Today: Proceedings*, v. 2, n. 1, p. 446–455, 2015.
- PIRBAZARI, A. E.; SABERIKHAH, E.; KOZANI, S. S. H. Fe₃O₄–wheat straw: Preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption. *Water Resources and Industry*, v. 7–8, p. 23–37, 2014.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5. ed. New York: Mc-Graw-Hill, 2001.
- POTOFF, J. J.; ERRINGTON, J. R.; PANAGIOTOPoulos, A. Z. Molecular simulation of phase equilibria for mixtures of polar and non-polar components. *Molecular Physics*, v. 97, n. 10, p. 1073–1083, 1999.
- POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE J.*, v. 47, n. 7, p. 1676–1682, 2001.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. New Jersey: Prentice Hall International Inc., 1999.

PUTNAM, F. A.; FORT, T. Physical Adsorption on Patchwise Heterogeneous Surfaces .1. Heterogeneity, 2-Dimensional Phase-Transitions, and Spreading Pressure of Krypton-Graphitized Carbon-Black System near 100 K. *Journal of Physical Chemistry*, v. 79, n. 5, p. 459–467, 1975.

QIU, Z.-Z.; YU, Y.-X.; MI, J.-G. Adsorption of carbon monoxide on Ag(I)-ZSM-5 zeolite: An ab initio density functional theory study. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 24, p. 9629–9635, 2012.

QUIÑONES, I.; GUIOCHON, G. Derivation and Application of a Jovanovic–Freundlich Isotherm Model for Single-Component Adsorption on Heterogeneous Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 183, p. 57–67, 1996.

RAHIMI, M.; SINGH, J. K.; MÜLLER-PLATHE, F. Adsorption and separation of binary and ternary mixtures of SO₂, CO₂ and N₂ by ordered carbon nanotube arrays: grand-canonical Monte Carlo simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 18, n. 5, p. 4112–4120, 2016.

RAHMATI, M.; MODARRESS, H. Nitrogen adsorption on nanoporous zeolites studied by Grand Canonical Monte Carlo simulation. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 901, n. 1–3, p. 110–116, 2009.

RAZMUS, D. M.; HALL, C. K. Prediction of gas adsorption in 5a zeolites using Monte Carlo simulation. *AICHE Journal*, v. 37, n. 5, p. 769–779, 1991.

REGE, S. U.; PADIN, J.; YANG, R. T. Olefin/paraffin separations by adsorption: π -Complexation vs. kinetic separation. *AICHE Journal*, v. 44, n. 4, p. 799–809, 1998.

REICH, R.; ZIEGLER, W. T.; ROGERS, K. A. Adsorption of methane, ethane, and ethylene gases and their binary and ternary mixtures and carbon dioxide on activated carbon at 212–301 K and pressures to 35 atmospheres. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 19, n. 3, p. 336–344, 1980.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamics excess functions for liquids mixtures. *AICHE J.*, v. 14, n. 1, p. 116–128, 1968.

RIBEIRO, R. P. *et al.* Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ in activated carbon honeycomb monolith. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 53, n. 10, p. 2311–2317, 2008.

RIBOLDI, L.; BOLLAND, O. Comprehensive analysis on the performance of an IGCC plant with a PSA process integrated for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 43, p. 57–69, 2015.

RICCARDO, J. L. *et al.* Characterization of Energetic Surface Heterogeneity by a Dual Site-Bond Model. *Langmuir*, v. 9, n. 5, p. 2730–2736, 1993.

RITTER, J. A.; YANG, R. T. Equilibrium adsorption of multicomponent gas mixtures at elevated pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 8, p. 1679–1686, 1987.

ROMANIELO, L. L. *et al.* A modified multi-site occupancy model: evaluation of azeotropelike behavior in adsorption. *Adsorption*, v. 21, n. 1–2, p. 3–16, 2015.

ROMANIELO, L. L. *Adsorção de Gases Multicomponentes*. 1992. 155 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 1992.

ROMANIELO, L. L. *Modelagem matemática e termodinâmica da adsorção gasosa*. 1999. 224 f. Universidade Estadual de Campinas, 1999.

ROMERO-PÉREZ, A.; AGUILAR-ARMENTA, G. Adsorption kinetics and equilibria of carbon dioxide, ethylene, and ethane on 4A(CECA) zeolite. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, n. 9, p. 3625–3630, 2010.

ROQUE-MALHERBE, R. Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 41, n. 1–3, p. 227–240, 2000.

ROSS, S.; OLIVIER, J. P. *On Physical Adsorption*. New York: Interscience, 1964.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. *Pressuring swing adsorption*. New York: VCH Publishers, 1994.

RUTHVEN, D. M.; REYES, S. C. Adsorptive separation of light olefins from paraffins. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 104, n. 1–3, p. 59–66, 2007.

SAKUTH, M.; MEYER, J.; GMEHLING, J. Measurement and prediction of binary adsorption equilibria of vapors on dealuminated Y-zeolites (DAY). *Chemical Engineering and Processing*, v. 37, p. 267–277, 1998.

SÁNCHEZ-VARRETTI, F. O.; GARCÍA, G. D.; RAMIREZ-PASTOR, A. J. Modeling multilayer adsorption of interacting polyatomic species on heterogeneous surfaces. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 391, n. 4, p. 1158–1171, 2012.

SÁNCHEZ-VARRETTI, F. O.; BULNES, F. M.; RAMIREZ-PASTOR, A. J. A cluster-exact approximation study of the adsorption of binary mixtures on heterogeneous surfaces. *Applied Surface Science*, v. 387, p. 268–273, 2016.

SCHELL, J. et al. Pure and binary adsorption of CO₂, H₂, and N₂ on activated carbon. *Adsorption*, v. 18, n. 1, p. 49–65, 2012.

SCHOLES, C. A. et al. CO₂ capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 4, n. 5, p. 739–755, 2010.

SCIENCECIRECT. Sem título. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 03 abr. 2017.

SEFF, K.; SHOEMAKER, D. P. The structures of zeolite sorption complexes . I . The structures of dehydrated zeolite 5A and its iodine sorption complex. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 162–170, 1967.

SELASSIE, D. *et al.* Atomistic Simulations of CO₂ and N₂ Diffusion in Silica Zeolites: The Impact of Pore Size and Shape. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 16521–16531, 2008.

SHAH, J. K. *et al.* Cassandra: An open source Monte Carlo package for molecular simulation. *Journal of Computational Chemistry*, 2017.

SHAH, M. S.; TSAPATSIS, M.; SIEPMANN, J. I. Development of the Transferable Potentials for Phase Equilibria Model for Hydrogen Sulfide. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 119, n. 23, p. 7041–7052, 2015a.

SHAH, M. S.; TSAPATSIS, M.; SIEPMANN, J. I. Monte Carlo simulations probing the adsorptive separation of hydrogen sulfide/methane mixtures using all-silica zeolites. *Langmuir*, v. 31, n. 44, p. 12268–12278, 2015b.

SIEPMANN, ILJA; MARTIN, M. Intermolecular potentials for branched alkanes and the vapour-liquid phase equilibria of n-heptane, 2-methylhexane, and 3-ethylpentane. *Molecular Physics*, v. 90, n. 5, p. 687–694, 1997.

SIEVERS, W.; MERSMANN, A. Prediction of High Pressure Multicomponent Adsorption Equilibria. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 80, n. C, p. 583–590, 1993.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 8, p. 1024–1026, 1950.

SIRCAR, S. Influence of adsorbate size and adsorbent heterogeneity of IAST. *AIChE Journal*, v. 41, n. 5, p. 1135–1145, 1995.

SIRCAR, S. Isosteric Heats of Multicomponent Gas-Adsorption on Heterogeneous Adsorbents. *Langmuir*, v. 7, n. 12, p. 3065–3069, 1991a.

SIRCAR, S. Role of Adsorbent Heterogeneity on Mixed Gas-Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 5, p. 1032–1039, 1991b.

SIRCAR, S.; MYERS, A. L. Gas Separation by Zeolites. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, n. January, p. 42, 2003.

SKLENAK, S. *et al.* Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution ²⁷Al NMR and DFT/MM calculations. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 11, n. 8, p. 1237–1247, 2009.

SMIT, B. Simulating the Adsorption Isotherms of Methane, Ethane, and Propane in the Zeolite Silicalite. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 15, p. 5597–5603, 1995.

SMIT, B.; DANIEL J. C. LOYENS, L.; L. M. M. VERBIST, G. Simulation of adsorption and diffusion of hydrocarbons in zeolites. *Faraday Discuss.*, v. 106, n. 0, p. 93–104, 1997.

SMIT, B.; KRISHNA, R. Simulating Adsorption of Alkanes in Zeolites. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Org.). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. [S.l.]: CRC Press, 2003. p. 317–340.

SMIT, B.; MAESEN, T. Molecular Simulations of Zeolites : Adsorption , Diffusion , and Shape Selectivity Molecular Simulations of Zeolites : Adsorption , Diffusion , and Shape. *Chem. Rev.*, v. 108, p. 4125–4184, 2008a.

SMIT, B.; MAESEN, T. L. M. Molecular simulations of zeolites: Adsorption, diffusion, and shape selectivity. *Chemical Reviews*, v. 108, n. 10, p. 4125–4184, 2008b.

SONODA, T. *et al.* Synthesis of high-silica AEI zeolites with enhanced thermal stability by hydrothermal conversion of FAU zeolites, and their activity in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *J. Mater. Chem. A*, v. 3, n. 2, p. 857–865, 2015.

SREEJALEKSHMI, K. G.; KRISHNAN, K. A.; ANIRUDHAN, T. S. Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n. 2–3, p. 1506–1513, 2009.

STOECKLI, H. F. Generalization of the Dubinin-Radushkevich Equation for the Filling of Heterogeneous Micropore Systems. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 59, n. 1, p. 7–8, 1977.

STOECKLI, H. F. On the theoretical foundation of the Dubinin-Astakhov equation. *Carbon*, v. 19, n. 4, p. 325–326, 1981.

STOECKLI, H. F. *et al.* Recent Developments in the Dubinin Equation. *Carbon*, v. 27, n. 1, p. 125–128, 1989.

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

SUN, M. S. *et al.* Adsorption Equilibria of C 1 to C 4 Alkanes , CO 2 , and SF 6 on Silicalite. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 4, p. 1466–1473, 1998.

SUWANAYUEN, S.; DANNER, R. P. A gas adsorption isotherm equation based on vacancy solution theory. *AICHE Journal*, v. 26, n. 1, p. 68–76, 1980a.

SUWANAYUEN, S.; DANNER, R. P. Vacancy solution theory of adsorption from gas mixtures. *AICHE Journal*, v. 26, n. 1, p. 76–83, 1980b.

TALU, O. *et al.* Measurement and analysis of oxygen/nitrogen/ 5A-zeolite adsorption equilibria for air separation. *Gas Separation & Purification*, v. 10, n. 3, p. 149–159, 1996.

TALU, O.; LI, J.; MYERS, A. L. Activity coefficients of adsorbed mixtures. *Adsorption*, v. 1, n. 2, p. 103–112, 1995.

TALU, O.; ZWIEBEL, I. Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures. *AICHE Journal*, v. 32, n. 8, p. 1263–1276, 1986.

TAQVI, S. M.; LEVAN, M. D. Virial Description of Two-Component Adsorption on Homogeneous and Heterogeneous Surfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n.

6, p. 2197–2206, 1997.

TAVARES, F. W. *Modelo termodinâmico semi-empírico aplicado ao equilíbrio líquido-vapor e adsorção de misturas gasosas*. 1992. 209 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.

TAYLOR, H. S. A Theory of the Catalytic Surface. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 108, n. 745, p. 105–111, 1925.

THAMM, H. Adsorption site heterogeneity in silicalite: a calorimetric study. v. 7, p. 341–346, 1987.

THOMAS, H. E.; RAMSEY, R. N.; PIEROTTI, R. A. Physical adsorption of argon on boron nitride. A two-surface analysis of high-temperature adsorption data. *The Journal of Chemical Physics*, v. 59, n. 11, p. 6163–6170, 1973.

TIAN, X. *et al.* Adsorptive separation of ethylene/ethane mixtures using carbon nanotubes: a molecular dynamics study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, n. 39, p. 395302, 2013.

TORRE, L. E. C.; BOTTANI, E. J. Adsorption energy distribution functions. , 1996, p. 285–291.

TORRE, C. DE *et al.* Characterization of shungite by physical adsorption of gases. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, v. 92, p. 51–58, 2004.

TRINH, T. T. *et al.* A Molecular Dynamics Simulation Study on Separation Selectivity of CO₂/CH₄ Mixture in Mesoporous Carbons. *Energy Procedia*, v. 86, n. 1876, p. 144–149, 2016.

TVARDOVSKI, A.; TONDEUR, D.; FAVRE, E. Description of multicomponent adsorption and absorption phenomena from a single viewpoint. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 265, n. 2, p. 239–244, 2003.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 438–462, 2017.

VAIDYA, P. S. *Pure and Binary Adsorption of Methane and Nitrogen on Silicalite*. 2016. 127 f. Cleveland State University, 2016. Disponível em: <<http://engagedscholarship.csuohio.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1894&context=etdarchive>>.

VALENZUELA, D. P.; MYERS, A. L. Adsorption of Gas Mixtures: Effect of Energetic Heterogeneity. v. 34, n. 3, p. 397–402, 1988.

VALYON, J.; ONYESTYAK, G.; REES, L. V. C. Adsorption and Diffusion of Nitrogen and Oxygen in Natural Mordenites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 154, p. 2078–2085, 2004.

VAN MILtenBURG, A. *et al.* Adsorptive Separation of Light Olefin/Paraffin Mixtures. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84, n. 5, p. 350–354, 2006.

VAN MILtenBURG, A. *et al.* Propylene/propane mixture adsorption on faujasite sorbents. *Adsorption*, v. 14, n. 2–3, p. 309–321, 2008.

VERLET, L.; WEIS, J. Perturbation theory for the thermodynamic properties of simple liquids. *Molecular Physics*, v. 24, n. 5, p. 1013–1024, 1972.

VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Molecular Level Models for CO₂ Sorption in Nanopores. *Langmuir*, v. 15, n. 25, p. 8736–8742, 1999.

VLUGT, T. J. H. *et al.* Adsorption Isotherms of Linear and Branched Alkanes in the Zeolite Silicalite--I. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 120, n. 13, p. 5599–5600, 1998.

VLUGT, T. J. H.; KRISHNA, R.; SMIT, B. Molecular Simulations of Adsorption Isotherms for Linear and Branched Alkanes and Their Mixtures in Silicalite. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 7, p. 1102–1118, 1999.

VLUGT, T. J. H.; SCHENK, M. Influence of framework flexibility on the adsorption properties of hydrocarbons in the zeolite silicalite. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 49, p. 12757–12763, 2002.

VUJIC, B.; LYUBARTSEV, A. P. Transferable force-field for modeling of CO₂, N₂, Ar and O₂ in all silica and Na⁺ exchnaged zeolite. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, v. 24, p. 1–26, 2016.

VUONG, T.; MONSON, P. A. Monte Carlo Simulation Studies of Heats of Adsorption in Heterogeneous Solids. *Langmuir*, v. 12, n. 22, p. 5425–5432, 1996.

WAKABAYASHI, F. *et al.* FT-IR Studies of Interaction between Zeolitic Hydroxyl Groups and Small Molecules. 2. Adsorption of Oxygen, Hydrogen, and Rare Gases on H-Mordenite at Low Temperatures. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 14805–14812, 1995.

WAKO LABORATORY. *Wako Laboratory Chemicals*. Disponível em: <<http://www.wako-chem.co.jp/english/labchem/product/analytical/HSZ/>>. Acesso em: 6 nov. 2017.

WALKER, W. C.; ZETTLEMOYER, A. C. A Dual-Surface B.E.T. Adsorption Theory. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, v. 52, n. 1, p. 47–58, 1948.

WANG, C. *et al.* A crystal seeds-assisted synthesis of microporous and mesoporous silicalite-1 and their CO₂/N₂/CH₄/C₂H₆ adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 242, p. 231–237, 2017.

WANG, J. *et al.* Molecular dynamics simulation of diffusion coefficients and structural properties of ketones in supercritical CO₂ at infinite dilution. *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, n. 104501, 2014.

WANG, J.; XIA, S.; YU, L. Adsorption of Pb(II) on the kaolinite(001) surface in aqueous system: A DFT approach. *Applied Surface Science*, v. 339, p. 28–35, 2015a.

WANG, J.; XIA, S.; YU, L. Structure and bonding nature of [PbCl]⁺ adsorption on the kaolinite(0 0 1) surface in aqueous system. *Applied Surface Science*, v. 330, p. 411–417, 2015b.

WANG, Y.; HILL, K.; HARRIS, J. G. Confined thin films of a linear and branched octane. A comparison of the structure and solvation forces using molecular dynamics simulations. *Journal of*

Chemical Physics, v. 100, n. February, p. 3276–3285, 1994.

WATANABE, K.; AUSTIN, N.; STAPLETON, M. R. Investigation of the Air Separation Properties of Zeolites Types A, X and Y by Monte Carlo Simulations. *Molecular Simulation*, v. 15, n. 4, p. 197–221, 1995.

WEBSTER, C. E.; COTTONE, A.; DRAGO, R. S. Multiple Equilibrium Analysis Description of Adsorption on.pdf. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 121, p. 12127–12139, 1999.

WECKHUYSEN, B. M.; YU, J. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, n. 20, p. 7022–7024, 2015.

WENDER, A. *et al.* Adsorption of n-alkanes in faujasite zeolites: Molecular simulation study and experimental measurements. *Adsorption*, v. 13, n. 5–6, p. 439–451, 2007.

WENNBERG, C. L. *et al.* Direct-Space Corrections Enable Fast and Accurate Lorentz-Berthelot Combination Rule Lennard-Jones Lattice Summation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 11, n. 12, p. 5737–5746, 2015.

WICK, C. D.; MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 33, p. 8008–8016, 2000.

WIRAWAN, S. K.; CREASER, D. CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 91, n. 1–3, p. 196–205, 2006.

WU, Q. *et al.* Adsorption Equilibrium of the Mixture CH₄+N₂+H₂ on Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 635–642, 2005.

YAMAZAKI, T. *et al.* Adsorption of CO₂ over univalent cation-exchanged ZSM-5 zeolites. *Molecular Physics*, v. 80, n. 2, p. 313–324, 1993.

YANG, J. *et al.* Hydrophobic Microporous High-Silica Zeolites : DDR , Silicalite-1 , and Beta. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p. 17856–17864, 2013.

YANG, Q.; ZHONG, C. Molecular Simulation of Carbon Dioxide / Methane / Hydrogen Mixture Adsorption in Metal - Organic Frameworks. p. 17776–17783, 2006.

YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review. *Separation and Purification Technology*, v. 26, n. 2, p. 195–205, 2002.

YOU, Y. W. *et al.* H₂ PSA purifier for CO removal from hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 23, p. 18175–18186, 2012.

YOUNGLOVE, B. A.; ELY, J. F. Thermophysical properties of fluids - Methane, Ethane, Propane, Isobutane and Normal Butane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 16, n. 4, p. 577–798, 1987.

YU, J.-W.; NERETNIEKS, I. Single-Component and Multicomponent Adsorption Equilibria on

Activated Carbon of Methylcyclohexane, Toluene, and Isobutyl Methyl Ketone. *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 29, n. 2, p. 220–231, 1990.

YU, J. G. et al. Removal of mercury by adsorption: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 6, p. 5056–5076, 2016.

YUE, X.; YANG, X. Molecular simulation study of adsorption and diffusion on silicalite for a benzene/CO₂ mixture. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 22, n. 15, p. 3138–3147, 2006.

ZENG, Z.; GREELEY, J. Theoretical study of CO adsorption on Au catalysts under environmental catalytic conditions. *Catalysis Communications*, v. 52, p. 78–83, 2014.

ZHANG, J. et al. Molecular simulation studies of hydrocarbon and carbon dioxide adsorption on coal. *Petroleum Science*, v. 12, n. 4, p. 692–704, 2015.

ZHANG, J.; BURKE, N.; YANG, Y. Molecular simulation of propane adsorption in FAU zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 17, p. 9666–9674, 2012.

ZHANG, Y. et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 12, p. 84–107, 2013.

ZHENG, X. et al. A molecular dynamics simulation of boundary lubrication: The effect of n-alkanes chain length and normal load. *Wear*, v. 301, n. 1–2, p. 62–69, 2013.

ZHOU, C. et al. Predicting Gas Adsorption using Two-Dimensional Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, n. 4, p. 1280–1289, 1994.

ZHU, W. et al. Role of adsorption in the permeation of CH₄ and CO₂ through a silicalite-1 membrane. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 2, p. 767–776, 2006.

ZHU, W. et al. TEOM: a unique technique for measuring adsorption properties. Light alkanes in silicalite-1. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 5, p. 1934–1942, 1998.

ZIMM, B. H. Application of the Methods of Molecular Distribution to Solutions of Large Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 14, n. May 2015, p. 164, 1946.

ZVEREVA-LOËTE, N. et al. Experimental IR study and ab initio modelling of ethylene adsorption in a MFI-type host zeolite. *Molecular Physics*, v. 107, n. 19, p. 2081–2093, 2009.