



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE REGRAS DE COMBINAÇÃO NA PREDIÇÃO DA  
ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS UTILIZANDO O MÉTODO  
MONTE CARLO**

MARIA GABRIELA MARQUES VIDAL PEREIRA

UBERLÂNDIA – MG  
2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE REGRAS DE COMBINAÇÃO NA PREDIÇÃO DA  
ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS UTILIZANDO O MÉTODO  
MONTE CARLO**

Maria Gabriela Marques Vidal Pereira

Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo

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

UBERLÂNDIA – MG  
2017

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

---

P436a  
2017      Pereira, Maria Gabriela Marques Vidal, 1985-  
            Avaliação de regras de combinação na predição da adsorção de  
            hidrocarbonetos utilizando o método Monte Carlo / Maria Gabriela  
            Marques Vidal Pereira. - 2017.  
            96 f. : il.

            Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo.  
            Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
            Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
            Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.159>  
            Inclui bibliografia.

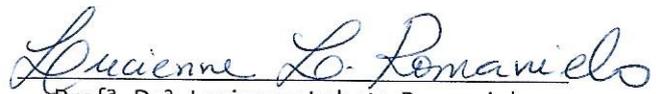
            1. Engenharia química - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3.  
            Hidrocarbonetos - Teses. 4. Indústria petroquímica - Teses. I.  
            Romanielo, Lucienne Lobato. II. Universidade Federal de Uberlândia.  
            Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

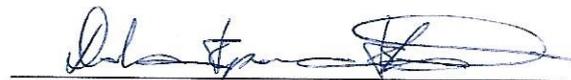
CDU: 66.0

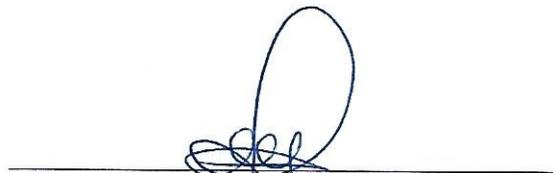
---

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA EM 29/08/2017.

BANCA EXAMINADORA:

  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lucienne Lobato Romanielo  
Orientadora (PPG-EQ/UFU)

  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Carla Eponina Hori  
(PPG-EQ/UFU)

  
Prof. Dr. Luís Cláudio Oliveira Lopes  
(PPG-EQ/UFU)

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

Dedico esta dissertação à minha família por estarem sempre presentes me dando o suporte e o apoio necessário.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer à minha orientadora, Lucienne, pela oportunidade, apoio e esclarecimentos durante todo o trabalho. Aos colegas do laboratório LOM pelos ótimos momentos de cafés e papos. Aos professores Valéria e Luís Cláudio por me permitirem utilizar o laboratório. Aos colegas do grupo de alunos da professora Lucienne: Atyene, Sarah e Thalles que tive a oportunidade de conhecer ao longo desse trabalho. Aos professores da pós-graduação que participaram da minha formação e contribuíram de alguma forma com o desenvolvimento do projeto. E finalmente à minha família pelo suporte, por todo amor, educação e incentivo nos momentos mais difíceis para que eu chegasse até aqui. Ao CNPq pelo apoio financeiro.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b>	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>vii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Adsorventes</b>	<b>5</b>
2.1.1. ZEÓLITAS	8
<b>2.2. Bases teóricas para o cálculo da quantidade adsorvida</b>	<b>10</b>
2.2.1. TEORIA BASEADA NA TERMODINÂMICA CLÁSSICA	13
2.2.2. TEORIA BASEADA NA TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA	18
2.2.2.1. Ensembles	18
2.2.3. SIMULAÇÃO MOLECULAR	22
2.2.3.1. Monte Carlo no ensemble Grande Canônico	24
2.2.3.2. Forças intra e intermoleculares	25
2.2.3.3. Modelo de Campo de Força	34
<b>2.3. Adsorção de Hidrocarbonetos em Zeólitas do tipo MFI</b>	<b>37</b>
<b>3. METODOLOGIA</b>	<b>43</b>
<b>3.1. Modelo dos Alcanos</b>	<b>43</b>
<b>3.2. Modelo MFI</b>	<b>46</b>
<b>3.3. Regras de Combinação</b>	<b>47</b>
<b>3.4. Detalhes da Simulação</b>	<b>48</b>
<b>3.5. Adsorção de componente Puro</b>	<b>51</b>
3.5.1. SIMULAÇÃO FASE FLUIDA	51
3.5.2. SIMULAÇÃO DA ADSORÇÃO	53
<b>3.6. Adsorção de misturas binárias</b>	<b>53</b>
3.6.1. SIMULAÇÃO FASE FLUIDA	54
3.6.2. SIMULAÇÃO FASE ADSORVIDA	55

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>56</b>
<b>4.1. Adsorção de monocomponentes de alcanos em MFI</b>	<b>57</b>
4.1.1. ADSORÇÃO DE N-ALCANOS EM MFI	57
4.1.2. ADSORÇÃO DE ALCANOS COM 6 CARBONOS (C6) E SEUS ISÔMEROS EM MFI	67
<b>4.2. Adsorção de misturas de alcanos em MFI</b>	<b>74</b>
<b>CONCLUSÕES</b>	<b>79</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>80</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>81</b>
<b>Anexo I</b>	<b>91</b>
<b>Anexo II</b>	<b>94</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

MFI ou ZSM-5	Zeolite Socony Mobil – five
MOF	Metal-Organic Frameworks
UA	United-Atom
LJ	Lennard-Jones
vdw	van der Waals
R1	Regra de combinação proposta por Lorentz-Berthelot
R2	Regra de combinação similar àquela proposta por ROMANIELO et al. (2015)
C1	metano
C2	etano
C3	propano
C4	butano
C5	pentano
C6	n-hexano
2MP	2-metil pentano
3MP	3-metil pentano
2,2-DMB	2,2-dimetil butano
CicloC6	ciclo-hexano
GCMC	Grande Canônico Monte Carlo
C1-C2	Binário metano - etano
C1-C3	Binário metano - propano
C2-C3	Binário etano - propano
C1-C4	Binário metano - butano
2MP-C6	Binário 2-metil pentano - n-hexano
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

A	Área da fase adsorvida por massa de adsorvente
a	Parâmetro atrativo das equações de Peng-Robinson
b	Constante da isoterma de Langmuir
$\epsilon_0$	Permicividade no vácuo
f	Fugacidade
h	Constante de Planck
H	Entalpia
$H^a$	Entalpia da fase adsorvida
$H^b$	Entalpia da fase gasosa
$K_{eq}$	Contante de equilíbrio
$K_H$	Constante de Henry
MM	Massa molar
N	Quantidade total de matéria adsorvida
$N_i$	Quantidade total de matéria adsorvida da espécie i
n	Número de moléculas adsorvidas
$\mu_i^{Ad}$	Potencial químico da fase adsorvida
$\mu_i^{bulk}$	Potencial químico da espécie i na fase fluida
$\theta$	Fração de cobertura
$\varnothing$	Ângulo do diedro formado
P	Pressão
$P_c$	Pressão crítica
$p_i$	Probabilidade do estado quântico i no ensemble
q	Concentração da fase adsorvida
$q_i$	Cargas parciais das espécies
$q_{sat}$	Concentração de saturação
$q_{st}$	Calor isostérico de adsorção
R	Contante dos gases ideais
r	Distância entre um par de moléculas
S	Entropia
t	Parâmetro de heterogeneidade
T	Temperatura

$T_r$	Temperatura reduzida
$T_c$	Temperatura crítica
$V$	Volume
$V_c$	Volume crítico
$X$	Fração molar da fase adsorvida
$x_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase adsorvida
$Y$	Fração molar da fase fluida
$y_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase fluida
$Z$	Fator de compressibilidade
$w$	Parâmetro relativo às interações intermoleculares
$\omega$	Fator acêntrico
$U$	Energia interna
$\Omega$	Função de partição microcanônica
$Q$	Função de partição canônica
$\Xi$	Função de partição grande canônica
$\Gamma$	Energia potencial de interação
$\varepsilon_{ij}$	Parâmetro de energia de Lennard-Jones entre um par de átomos
$\sigma_{ij}$	Parâmetro de distância de Lennard-Jones entre um par de átomos

## RESUMO

---

A adsorção de hidrocarbonetos tem sido sistematicamente investigada por causa das suas diversas aplicações nos processos de separação na indústria petroquímica e em processos catalíticos. A determinação experimental de isotermas de adsorção, tanto de componentes puros quanto de suas misturas, em geral demanda bastante tempo e recursos financeiros. Assim, a simulação molecular aparece como uma ferramenta atrativa para estimar as propriedades de adsorção e avaliar novos materiais adsorventes. No entanto, não há uma maneira sistemática de se obter os parâmetros do campo de força entre átomos diferentes. Em geral, esses parâmetros são ajustados para melhor descrever as propriedades de adsorção, como a capacidade de adsorção, o calor isostérico de adsorção e os coeficientes de Henry. Essa abordagem limita a capacidade preditiva da simulação molecular. Neste trabalho foi proposto uma nova regra de combinação para o potencial de Lennard-Jones (LJ) com o objetivo de melhorar a capacidade preditiva de simulação molecular que será baseada apenas no campo de força para as espécies puras (adsorvente e adsorvato). Foram realizados estudos de adsorção de alcanos lineares, na faixa de átomos de carbono de 1-6 usando simulações de Monte Carlo (GCMC) para três temperaturas diferentes em zeólita do tipo MFI. Os alcanos foram descritos de acordo com o campo de força TraPPE que apresenta uma boa representação para o comportamento de alcanos, em fase fluida. O conjunto Grande Canônico (GCMC), implementado no código aberto Cassandra V2.2 foi utilizado para simular a adsorção. A nova regra de combinação e a regra clássica de Lorentz-Berthelot foram testadas. Os resultados foram comparados com dados experimentais e resultados de simulação molecular anteriores reportadas na literatura. Os resultados indicaram que o uso de regras de combinação descreve satisfatoriamente a maioria dos sistemas investigados, sendo, por vezes, superior às simulações usando parâmetros ajustados, confirmando assim a possibilidade de usar essa ferramenta na forma preditiva para avaliação da adsorção em zeólitas. Para reforçar esta avaliação, foram realizadas novas simulações envolvendo misturas de metano-etano em zeólita tipo 5A e 2-metil-pentano e n-hexano em silicalita. Os novos resultados reforçam a conclusão anterior.

Palavras-chave: simulação molecular, adsorção, alcanos, regras de combinação.

## ABSTRACT

---

The adsorption of hydrocarbons has been systematically investigated because of its diversity applications in separation processes in the petrochemical industry and in catalytic processes. The experimental determination of adsorption isotherms for both pure components and their mixtures, usually requires a lot of time and financial resources. Thus, molecular simulation appears as an attractive tool to estimate the properties of adsorption and evaluate new materials. However, there is no systematic way of obtaining the force field parameters between different atoms. In general, these parameters are adjusted to better describe the adsorption properties, such as adsorption capacity, isosteric heat and Henry coefficients. This approach limits the predictive capacity of molecular simulation. In this work, was proposed a new combination rule for the Lennard-Jones (LJ) potential with the objective of improving the predictive capacity of molecular simulation that will be based only on the force field for pure species (adsorbent and adsorbate). Linear alkanes adsorption studies were performed in the 1-6 carbon atoms range using Monte Carlo simulations (GCMC) for three different temperatures in MFI type zeolite. The alkanes were described according to the TraPPE force field which shows a good representation for the alkanes behavior in the fluid phase. The Grand Canonical ensemble (GCMC), implemented in the open source Cassandra V2.2 was used to simulate the adsorption. The new combination rule and the classic Lorentz-Berthelot rule were tested. The results were compared with previous experimental data and molecular simulation results reported in the literature. The results indicated that the use of combination rules satisfactorily describes most of the systems investigated, being sometimes superior to the simulations using adjusted parameters, thus confirming the possibility of using this tool in the predictive form to evaluate the adsorption in zeolites. In order to reinforce this evaluation, new simulations involving mixtures of methane-ethane in zeolite type 5A and 2-methyl-pentane and n-hexane in silicalite were carried out. The new results reinforce the previous conclusion.

Keywords: molecular simulation, adsorption, alkanes, combination rules.

# 1. INTRODUÇÃO

---

As zeólitas são importantes materiais microporosos que têm sido amplamente utilizados em processos de separação, purificação e em reações catalíticas. As zeólitas são aluminossilicatos que podem apresentar diversas estruturas: cavidades, canais, janelas com diferentes composições químicas e tamanho de poros. Devido à sua estrutura molecular, as zeólitas podem adsorver seletivamente os componentes de uma mistura gasosa e/ou líquida de acordo com o seu tamanho molecular.

A adsorção de hidrocarbonetos em zeólitas é um processo fundamental na separação de misturas de alcanos em indústrias petroquímicas e em processos catalíticos. O produto de um reator de isomerização catalítica é composto por uma mistura de alcanos de cadeia linear e ramificada que estão em equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, a separação entre os hidrocarbonetos de cadeia linear e ramificada se torna efetivamente necessário. Além disso, tem-se a preferência por hidrocarbonetos ramificados no lugar de lineares como ingrediente da gasolina, pois os hidrocarbonetos ramificados queimam mais eficientemente e tem um número de octanagem mais elevado. Dentre outras aplicações importantes estão também a separação de olefinas e o controle de poluentes (remoção de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}$ ), e atualmente especial foco têm sido dado aos processos de captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$ .

Para o processo da adsorção é necessário estabelecer os limites termodinâmicos de cada componente presente na mistura em função da condição local de pressão, temperatura e composição. É também necessário fixar as forças motrizes para a transferência de massa nas etapas de adsorção e dessorção dos componentes e calcular os calores isostéricos de adsorção de cada componente. No entanto, a estimativa dessas variáveis na maioria das vezes não pode ser realizada a partir de modelos devido à complexidade do fenômeno, o qual pode ser atribuído a vários fatores. Dentre eles estão, a não uniformidade da maioria dos sólidos associado à distribuição de tamanho, forma e energia, as interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da fase adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura, entre outras.

Assim, a modelagem do fenômeno da adsorção torna-se uma importante ferramenta não só para prever e correlacionar à adsorção física envolvida nos processos de separação e purificação, mas também para compreender a adsorção química inerente aos processos catalíticos (ABREU et al. 2001).

Devido ao crescente desenvolvimento dos recursos computacionais, os métodos de simulação molecular, em especial o método Monte Carlo, tem despertado cada dia mais o interesse da comunidade científica como uma importante ferramenta para a investigação dos fenômenos adsortivos.

A Simulação Molecular apresenta-se como uma eficiente ferramenta capaz de estabelecer relações qualitativas/quantitativas entre as propriedades estruturais do sólido/adsorvato e as características de desempenho macroscópico do sistema (MAGINN et al. 1995). Uma simulação bem projetada é capaz de representar geométrica/estrutural e energeticamente as espécies envolvidas, bem como suas interações, para poder prever propriedades termodinâmicas do sistema, podendo ser um substituto para os experimentos, pois experimentalmente, a determinação de isotermas de adsorção envolvendo componentes puros e misturas podem consumir muito tempo, recursos financeiros e possuir componentes perigosos (DU et al. 1998).

O fator chave das simulações moleculares é o campo de força. Campo de força é a denominação dada ao conjunto de equações com parâmetros correspondentes que define as interações entre as moléculas em um sistema, ou seja, uma descrição de como as moléculas interagem em função de suas posições relativas (SÁNCHEZ, 2011). No entanto, não há uma maneira sistemática de obter os parâmetros cruzados do campo de força entre átomos diferentes. Segundo SMIT e MAESEN (2008), na maioria dos estudos referidos, estes parâmetros são ajustados para melhor descrever as propriedades adsortivas, como, capacidade de adsorção, calor isostérico de adsorção e constante de Henry. Essa abordagem limita a capacidade preditiva da simulação molecular.

Na presente dissertação, o método Monte Carlo no ensemble grande canônico (GCMC) foi utilizado a fim de avaliar a capacidade preditiva do método para descrever a adsorção de hidrocarbonetos em Silicalita. Foram utilizados parâmetros de campos de força pré-fixados, tanto para o adsorvente quanto para os adsorvatos e duas diferentes regras de combinação foram utilizadas para avaliar os parâmetros de interação cruzados.

Em virtude do exposto, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia simples, eficaz e preditiva na avaliação da adsorção de hidrocarbonetos puros e suas misturas binárias em Silicalita. Para tanto, foi utilizado o campo de força TraPPE para os alcanos em conjunto com o campo de força proposto por JUNE et al. (1990) para a Silicalita. Duas diferentes regras de combinação foram testadas para se obter os parâmetros cruzados do potencial de Lennard-Jones: a regra de Lorentz-Berthelot e uma regra similar àquela proposta por ROMANIELO et al. (2015), na qual os parâmetros de energia são ponderados pelo tamanho relativo entre os átomos. Os resultados foram comparados com dados experimentais e previamente simulados utilizando parâmetros ajustados.

Para melhor entendimento e organização, a presente dissertação está dividida em cinco capítulos. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre adsorção e a modelagem estabelecida para avaliação de isotermas de adsorção. O Capítulo 3 exhibe a metodologia empregada, bem como as equações e parâmetros utilizados nas simulações. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões, e o Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas na dissertação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

O objetivo deste capítulo consiste em apresentar os fundamentos teóricos relacionados ao tema da dissertação, iniciando-se com uma breve introdução sobre o fenômeno da adsorção, seguido pelos principais tipos de adsorventes, logo após abordando as três principais bases teóricas para o cálculo da quantidade adsorvida que são: teoria baseada na Termodinâmica Clássica, teoria baseada na Termodinâmica Estatística e a Simulação Molecular, e, por fim, uma apresentação das contribuições dos trabalhos referenciados sobre adsorção de hidrocarbonetos em zeólitas do tipo ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil – five*) também denominada Silicalita ou MFI.

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII e as primeiras observações foram realizadas por Scheele. Ele notou que substâncias porosas como, argila e carvão ativado, possuíam a propriedade de adsorverem gases (WEBER, 1972). Desde então, estudos começaram a ser realizados em sistemas constituídos de sólidos e gases. Posteriormente em 1973, Lowitz observou o mesmo fenômeno em soluções (MCKAY, 1995). Atualmente, a adsorção é bastante conhecida e ocorre naturalmente em muitos processos físicos, biológicos e químicos.

A adsorção em sólidos porosos é um processo em que moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram, ou seja, acumulam-se sobre uma superfície sólida. Denominam-se adsorvente a espécie sólida e adsorvato as espécies químicas da fase fluida adsorvida (RUTHVEN, 1984). Trata-se de um fenômeno complexo cujo principal fator é a não uniformidade da maioria dos sólidos porosos que é associada à distribuição de tamanho dos poros, formas e energia dos sítios ativos.

Segundo SMITH et al. (2000), a superfície do sólido poroso é necessariamente irregular a nível molecular e possui sítios de particular atração para as moléculas que são adsorvidas. Essa irregularidade energética é chamada de heterogeneidade energética. Outro fator importante responsável pela complexidade do processo de adsorção diz respeito às interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da fase adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura.

A interação entre adsorvato e adsorvente resulta da existência de forças atrativas e conforme a natureza das forças envolvidas, o fenômeno da adsorção pode ser dividido em duas diferentes classes:

- Adsorção física ou fisissorção
- Adsorção química ou quimissorção

Basicamente, na adsorção física, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato são relativamente fracos, envolvendo principalmente interações de van der Waals e em alguns sistemas forças eletrostáticas. A adsorção física gasosa é invariavelmente exotérmica, mas o calor liberado é baixo, isto é, duas a três vezes menores quando comparado com o calor de vaporização. Essa energia é insuficiente para levar o rompimento de ligações, e as moléculas mantêm sua identidade, tratando-se então, de processos que são reversíveis. A adsorção física é frequentemente utilizada na remoção de impurezas e poluentes (KHAN e GHOSHAL, 2000; MAKRODIMITRIS et al. 2001; RAJESHWARISIVARAJ et al. 2001; ALI e GUPTA, 2006) e em processos de separação de gases (KRISHNA et al. 2000; SCHENK et al. 2001).

Diferentemente, na adsorção química, as forças químicas de natureza covalente ou iônica promovem a interação entre as moléculas do fluido e do sólido, alterando a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida. Tais interações são mais fortes e mais específicas. O calor de adsorção é uma medida direta da força de ligação entre o sólido e a molécula adsorvida. Assim, na quimissorção, o calor de adsorção é alto, cerca de duas a três vezes maiores que o calor de vaporização, é uma das etapas fundamentais dos processos que envolvem reações catalíticas (RUTHVEN, 1984).

Segundo DO (1998), o principal componente de um processo adsortivo, isto é, o responsável pelo bom funcionamento normalmente é o sólido poroso. É o sólido poroso que fornece a área superficial ou o volume e poro responsável pela alta capacidade adsortiva.

## **2.1. Adsorventes**

Muitos são os tipos de materiais que apresentam capacidade adsortiva. De maneira geral, a capacidade adsortiva é função de vários fatores, entre eles:

tamanho dos poros, distribuição do tamanho dos poros, natureza físico-química do sólido, entre outros (DOMINGUES, 2005). Dentre os materiais adsorventes mais utilizados em processos industriais estão: o carvão ativado, a sílica-gel, os MOF's (*Metal-Organic Frameworks*) e as zeólitas.

Em relação ao tamanho e poros, os adsorventes podem ser classificados segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) em três categorias: microporosos, mesoporosos ou macroporosos. Os adsorventes microporosos apresentam um diâmetro de poro menor que 2nm, característico de MOF's e zeólitas, os mesoporosos apresentam poros com diâmetro entre 2 e 50nm, sendo a sílica-gel um exemplo. Adsorventes macroporosos apresentam poros com diâmetro maior que 50nm, característico de materiais cerâmicos.

Estruturalmente, o carvão ativado apresenta microcristais elementares de grafite, os quais estão aglomerados aleatoriamente, de modo que os espaços entre os cristais formam os microporos. A superfície do carbono é essencialmente apolar, embora uma leve polaridade possa ser obtida a partir da oxidação da superfície. Por causa da sua apolaridade, o carvão ativado está classificado entre os adsorventes hidrofóbicos e organofílicos, sendo amplamente utilizado na adsorção de compostos orgânicos, purificação de água, sistema de recuperação de solventes, sistemas de purificação de ar, entre outros (RUTHVEN, 1984). Tem a capacidade de adsorver seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros. Pode ser produzido através de processos físicos ou químicos e suas características vão depender da matéria-prima utilizada e da forma de ativação. O carvão ativado, comercialmente disponível, é caro. Por isso, nos últimos anos, deu-se especial ênfase à preparação de carvão ativado a partir de subprodutos agrícolas de baixo custo e de fontes renováveis, especialmente para o tratamento de águas residuais, como, casca de mandioca (RAJESHWARISIVARAJ et al. 2001), bagaço de cana (TSAI et al. 2001) e casca de arroz (YALÇIN et al. 2000).

A sílica-gel é formada quando um silicato solúvel é neutralizado por ácido sulfúrico e retirando-se a água, o sólido poroso é obtido. Sua composição química pode ser expressa através da fórmula molecular,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Sua principal aplicação industrial como adsorvente, é reter a umidade de correntes gasosas devido à forte característica hidrofílica da superfície do gel. Podem ser utilizados também na secagem de gases não reativos, reativos, adsorção de sulfato de hidrogênio e adsorção de álcoois. Dependendo das condições de preparação, a sílica gel pode

apresentar uma faixa de área superficial entre 200 e 900 m<sup>2</sup>/g e faixa de tamanho de poro que pode variar de 1 a 12 nm (RUTHVEN, 1984).

Muitos grupos de pesquisa localizados no Japão (FUJITA et al. 1990), França (DEVIC et al. 2005) e Estados Unidos (YAGHI et al. 1997) começaram a se interessar na síntese de novos materiais nanoporosos com propriedades funcionais específicas baseadas na separação seletiva. Os MOF (*Metal-Organic Frameworks*) são uma classe de materiais poliméricos porosos constituídos por íons metálicos conectados por ligantes orgânicos e constituem uma nova área de desenvolvimento na interface entre a química de coordenação molecular e a ciência dos materiais. Um grande número de novas estruturas tem sido preparado e esses novos materiais apresentam alta capacidade adsortiva e complexo comportamento adsortivo (STUART, 2003). Nestes sólidos, os metais podem ser conectados aos ligantes orgânicos gerando um grande número de diferentes estruturas. Isso abre a possibilidade de ajuste das interações adsorvente-adsorvato, levando a obtenção de propriedades de adsorção não encontradas em outros materiais (SARMIENTO-PEREZ et al. 2012). Segundo RAMOS et al. (2014), na estrutura de um MOF, o ligante orgânico pode ser uma variedade de compostos, por exemplo, moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas. A natureza e a estrutura do ligante define aonde o metal irá se coordenar e como a rede cresce, portanto, define a estrutura final do sólido. Somente em 2013, 1500 estudos envolvendo MOF foram publicados em revistas indexadas. São reportadas descobertas de novas estruturas, identificação de aplicações potenciais, caracterização da estruturação sólida e etc, mas nenhuma ainda foi aplicada na indústria (GRANDE et al. 2015). Em processos de adsorção, esperava-se que os MOF substituíssem as zeólitas devido à sua alta capacidade de armazenamento, porém até o momento os MOF sintetizados se mostraram termicamente instáveis, enquanto que as zeólitas são termicamente estáveis. Adicionalmente, muitas de suas propriedades ainda não estão claras (SÁNCHEZ, 2011).

A seguir serão apresentadas as características das zeólitas em geral, e, em especial as características do adsorvente microporoso do tipo MFI utilizado no presente trabalho.

### 2.1.1.ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estrutura tridimensional composta por canais e cavidades com dimensões comparáveis às moléculas orgânicas. Podem ser encontradas na natureza ou podem ser sintetizadas, mas as sintetizadas são mais utilizadas por causa da maior especificidade. São estruturas tetraédricas, formadas por  $\text{SiO}_4$  e/ou  $\text{AlO}_4$  que quando reunidos, formam vários arranjos regulares através do compartilhamento de átomos de oxigênio. Como o silício e o alumínio oxidados tem valência +4 e +3 respectivamente e o oxigênio tem valência -2, os tetraedros apresentam cargas negativas  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e/ou  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Dessa forma, os cátions (Ca, K, Mg, Li, Na, etc) são necessários para manter a neutralidade elétrica na estrutura proporcionando um caráter ácido para a zeólita, sendo esse caráter ácido que confere sua boa atividade e seletividade (SADEGHBEIGI, 2000). Além disto, a razão Si/Al pode tanto conferir caráter hidrofóbico (ricas em Silício), quanto hidrofílico (ricas em Alumínio). A razão Si/Al em uma zeólita nunca é inferior a 1. No entanto, não há limite superior, como é o caso da zeólita puramente silícica. A transição entre o comportamento hidrofílico e hidrofóbico ocorre normalmente para a razão Si/Al entre 8 e 10. Portanto, pela escolha da estrutura, da razão Si/Al, zeólitas com grande diferença de propriedades adsorptivas podem ser preparadas (SÁNCHEZ, 2011).

Dados da estrutura geométrica das zeólitas podem ser obtidos em um banco de dados de estrutura de zeólitas, como no site (<http://www.iza-structure.org/databases/>). Nesse banco de dados estão disponíveis informações sobre 231 diferentes tipos de zeólitas, incluindo arquivos do tipo (\*.CIF) que fornecem a posição de cada um dos átomos de Si e O presentes na estrutura, fundamentais para a simulação molecular.

As zeólitas possuem microporos com diferentes capacidades para acomodar diferentes moléculas. A Figura 1 mostra o tamanho dos poros e estruturas de alguns tipos de zeólitas.

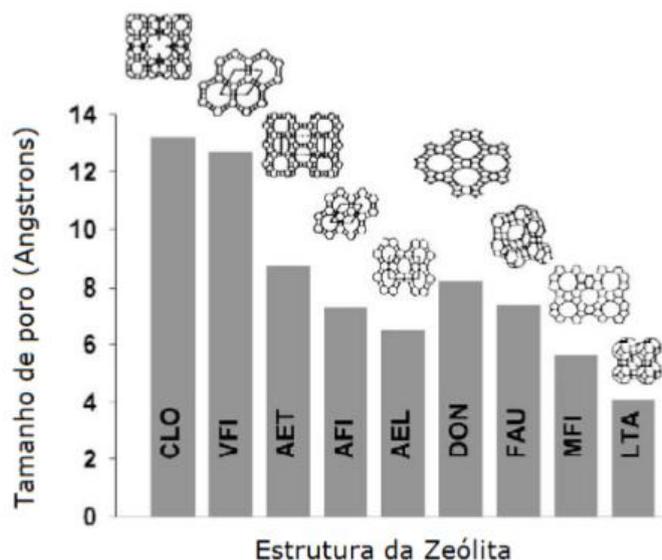


Figura 1. Comparação do tamanho dos poros de alguns tipos de zeólitas adaptada de SCOTT et al. (2003).

Dentre muitas estruturas zeolíticas existentes, a silicalita, também chamada de MFI é talvez a mais estudada, melhor caracterizada e mais utilizada na prática. A silicalita tem uma grande afinidade em adsorver moléculas orgânicas, adsorvendo moléculas tão grandes como o benzeno (diâmetro cinético 5,8 Å), mas rejeita moléculas maiores do que 6 Å, por exemplo, neopentano (diâmetro cinético 6,2 Å), (ABDUL-REHMAN, 1990). Por ter uma estrutura apolar para a adsorção de moléculas relativamente pequenas, tem sido utilizada como membrana na separação de misturas de hidrocarbonetos. Portanto, uma característica importante é sua capacidade de seletivamente adsorver moléculas apolares em água, papel fundamental no tratamento de desastres ambientais (SUN et al. 1996). A Figura 2 apresenta uma representação esquemática da estrutura da MFI, na qual se pode observar a existência de dois ambientes intracristalinos: canais retos (eixo b) e canais em zigue-zague (eixo c) interconectados. São as interações entre as moléculas de adsorvato e a estrutura de cada um desses ambientes que influenciam seu comportamento na adsorção.

O comportamento da adsorção de hidrocarbonetos em MFI tem sido estudado utilizando-se diferentes técnicas (ABDUL-REHMAN et al. 1990, SUN et al. 1996, SUN et al. 1998, SCHURING et al. 2001, JOLIMAITRE et al. 2001, entre outros). MAGINN et al. (1994) utilizaram o *ensemble* Grande Canônico (GCMC) para estudar a adsorção de alcanos de cadeia longa em zeólita do tipo MFI. Neste trabalho os

autores adotaram a forma ortorrômbica, com as posições dos átomos obtidas a partir dos trabalhos de difração de raio X de OLSON et al. (1981) para determinar as características estruturais e energéticas do sólido.

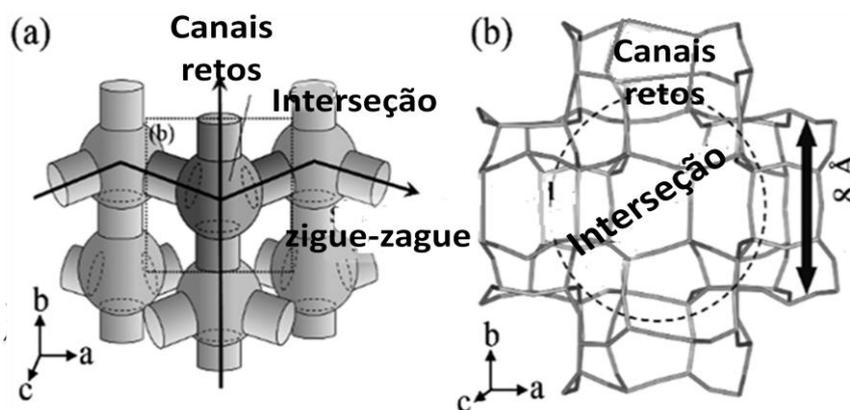


Figura 2. Representação esquemática da estrutura da Zeólita MFI adaptada de FUJIYAMA et al. (2014).

Segundo ABREU et al. (2001), a diversidade de sólidos utilizados no processo da adsorção dá origem a uma grande quantidade de modelos de isotermas, os quais são usados para descrever diferentes características observadas na adsorção. Geralmente, a tarefa de escolher o melhor modelo para aplicar não é simples. Dessa forma, a modelagem do fenômeno da adsorção torna-se uma importante ferramenta não só para prever e correlacionar a adsorção física envolvida nos processos de separação e purificação, mas também para compreender a adsorção química inerente aos processos catalíticos.

## 2.2. Bases teóricas para o cálculo da quantidade adsorvida

O equilíbrio da adsorção é o assunto mais importante na compreensão dos processos adsorptivos (DO, 1998). O equilíbrio de adsorção é atingido quando a quantidade máxima da espécie adsorvida é alcançada e não são verificadas mudanças de concentração. Uma isoterma de adsorção relaciona a quantidade de material adsorvido como função da pressão a uma temperatura constante.

Segundo a IUPAC, existem atualmente na literatura seis diferentes tipos de isotermas de adsorção que estão mostradas na Figura 3.

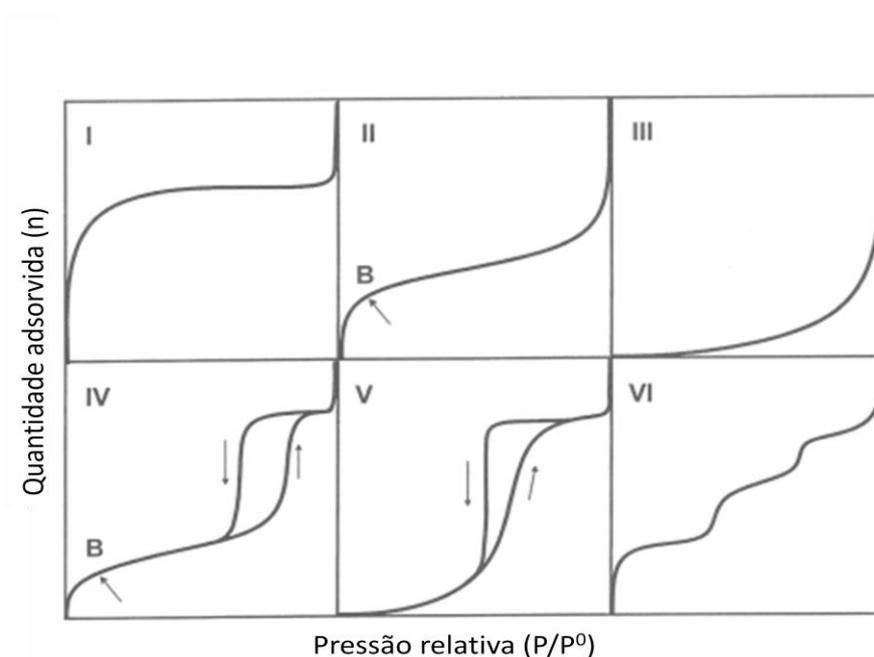


Figura 3 Classificação das isotermas segundo a IUPAC. Adaptada de THOMMES et al. (2015).

Resumidamente, de acordo com THOMMES et al. (2015), o tipo I pode ser característico da adsorção química por causa da formação da monocamada que limita a quantidade adsorvida ou também pode referir-se à adsorção física em materiais microporosos, por exemplo, zeólitas que também limitam a quantidade adsorvida.

O tipo II é dado pela fisissorção (adsorção física) da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos para os quais normalmente ocorre a condensação capilar (fenômeno pelo qual um gás condensa a uma fase líquida num poro em uma pressão  $P$  inferior à pressão de saturação  $P_0$  do líquido). O ponto B corresponde à completa cobertura da monocamada.

No caso de uma isoterma de tipo III, não há ponto B e, portanto, nenhuma formação de monocamada é identificada. As interações entre adsorvente e adsorvato são agora relativamente fracas quando comparadas com o tipo II. As moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície do sólido não poroso ou macroporoso.

O tipo IV é similar ao comportamento da curva II com uma diferença, o adsorvente apresenta uma estrutura de mesoporo. O comportamento da adsorção em mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado.

Segundo RUDZINSKI e EVERETT (1992), nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção.

Curvas do tipo V tem o formato parecido com o tipo III nos quais as forças de interação entre adsorvente-adsorvato são relativamente fracas, quando comparadas às interações adsorvato-adsorvato.

Diferentemente, isotermas do tipo VI, são relativamente raras e só ocorrem para sistemas nos quais as interações, adsorvente-adsorvato são relativamente fortes, representativa da adsorção camada a camada numa superfície não porosa altamente uniforme, usualmente quando a temperatura é próxima à temperatura de fusão do gás adsorvido.

A abordagem termodinâmica para o estudo de equilíbrio é ampla e pode ser aplicada ao processo de adsorção como para qualquer outra fase em equilíbrio. Contudo, é possível adotar duas perspectivas diferentes na aplicação dos princípios da termodinâmica para o equilíbrio de adsorção. A camada da superfície, formada por adsorvente mais adsorvato, pode ser considerada como uma fase única tendo propriedades gerais de uma solução. Alternativamente, caso as propriedades termodinâmicas e geométricas do adsorvente sejam tratadas independentemente da temperatura e pressão do gás ambiente e da concentração de moléculas adsorvidas, o adsorvente pode ser considerado termodinamicamente inerte. Sob essas condições, as moléculas adsorvidas podem ser tratadas com uma fase distinta e o efeito do adsorvente está limitado à criação de um campo de força. Entretanto, qualquer que seja a visão da fase adsorvida, o critério de equilíbrio é

dado pela igualdade entre os potenciais químicos das fases envolvidas (fase adsorvida e fase *bulk*) através da Equação 1.

$$\mu_i^{\text{Ad}} = \mu_i^{\text{bulk}} \quad i = 1, 2, 3... \quad (1)$$

Em que  $\mu_i^{\text{Ad}}$  é o potencial químico na fase adsorvida e  $\mu_i^{\text{bulk}}$  é o potencial químico na fase fluida.

Atualmente, existem três diferentes bases teóricas utilizadas para o cálculo das quantidades adsorvidas em função da pressão:

- Teoria baseada na termodinâmica clássica
- Teoria baseada na termodinâmica estatística
- Simulação molecular

Será apresentada a formulação básica das duas primeiras teorias e da simulação molecular que apesar de não desenvolver equações matemáticas, relaciona a quantidade adsorvida das espécies como função da pressão.

### 2.2.1. TEORIA BASEADA NA TERMODINÂMICA CLÁSSICA

Para o desenvolvimento da formulação da adsorção, serão consideradas as aproximações idealizadas por Gibbs em 1928.

- As propriedades da fase gasosa permanecem inalteradas até a superfície sólida,
- O sólido é considerado inerte, ou seja, as propriedades termodinâmicas de sua superfície não se alteram com a presença dos adsorvatos e seu efeito é limitado à criação de um campo de força.

Entre os vários modelos existentes para descrever a adsorção de gases em sólidos, um dos modelos teóricos mais simples é a isoterma de Langmuir (característica do tipo I segundo a classificação da IUPAC).

De acordo com SMITH et al. (2000), a teoria de Langmuir (1916) fundamenta-se originalmente em estudos de adsorção de gases em sólidos com base em três hipóteses: a) Todos os sítios de adsorção são equivalentes energeticamente, ou seja, apresentam homogeneidade energética; b) Cada sítio pode capturar uma molécula de adsorvato; c) As moléculas adsorvidas não interagem entre si.

Conseqüentemente, a validade desse modelo é limitada a não mais do que uma cobertura em monocamada. Langmuir deduziu que no equilíbrio, a taxa de adsorção de moléculas do gás deve ser igual à taxa de dessorção das moléculas adsorvidas. Dessa forma a isoterma de Langmuir é obtida através da Equação 2.

$$\theta = \frac{q}{q_{max}} = \frac{K_{eq}P}{1 + K_{eq}P} \quad (2)$$

Sendo  $\theta$  denominada a fração de cobertura, isto é, a fração de sítios ocupados,  $q$  é a quantidade adsorvida do fluido,  $q_{max}$  a quantidade máxima adsorvida,  $P$  é a pressão na fase fluida e  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio.

Portanto, a baixas coberturas quando  $\theta \rightarrow 0$  e quando  $q \rightarrow 0$ , todas as isotermas tendem a uma isoterma linear, até mesmo a equação de Langmuir é sempre válida quando  $\theta \rightarrow 0$  e quando  $q \rightarrow 0$ . À medida que a quantidade de moléculas adsorvidas aumenta, essas considerações se afastam cada vez mais da realidade. Todavia, a isoterma de Langmuir pode fornecer uma representação global aproximada para os dados de  $q$  versus  $P$ , contudo, ela não leva a valores razoáveis para  $q_{sat}$ .

Não se conhece nenhuma equação de estado que leve a uma isoterma de adsorção que descreva de forma geral os dados experimentais ao longo do intervalo completo em  $q$  de zero à cobertura completa em monocamada (SMITH et al. 2000). Entretanto, a equação empírica, de uso prático, popularmente utilizada é a isoterma de Toth. As isotermas que têm utilidade prática são em geral extensões empíricas a três parâmetros da isoterma de Langmuir. Entretanto, a isoterma de Toth (Equação 3) apresenta dois parâmetros.

$$\theta = \frac{bP}{[1 + (bP)^t]^{1/t}} \quad (3)$$

O parâmetro  $t$  contabiliza a heterogeneidade energética do adsorvente e  $b$  é um parâmetro específico para a relação adsorvato-adsorvente, para a afinidade entre os mesmos. Ambos os parâmetros são dependentes da temperatura. Quando o parâmetro  $t$  é igual a um, o modelo da isoterma de Toth se reduz ao modelo de

Langmuir. A equação de Toth encontra uso prático frequente como uma isoterma de adsorção.

Freundlich desenvolveu um modelo empírico de isoterma de adsorção (Equação 4) baseado também em dois parâmetros ( $\alpha$  e  $\beta$ ) e frequentemente relaciona com sucesso os dados experimentais para valores de  $\theta$  baixos.

$$\theta = \alpha P^{1/\beta} \quad (4)$$

Os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são geralmente dependentes da temperatura e o parâmetro  $\beta$  é frequentemente maior que um. Cada trabalho faz uso de uma isoterma diferente para ajustar seus dados experimentais, por exemplo, ABDUL-REHMAN et al. (1990) utiliza a isoterma de Langmuir e a isoterma de Toth para ajustar os dados experimentais, PASCUAL et al. (2003) e CAVALCANTE et al. (1995) utilizam a isoterma de Langmuir. VLUGT et al. (1999), ZHU et al. (2000), ZHU et al. (2001), SONG e REES (1997), KRISHNA e PASCHEK (2000) e SCHENK et al. (2001) utilizam a isoterma de dual Langmuir e PENG (2005) utiliza o modelo de Langmuir estendido.

A lei de Henry foi proposta em 1802 por Willian Henry a fim de esclarecer a solubilidade dos gases em líquidos. De maneira análoga, é utilizada para o equilíbrio de adsorção. A isoterma de Langmuir para baixas pressões reduz-se naturalmente a Lei de Henry, uma vez que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{q}{P} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{dq}{dP} \equiv K_H \quad (5)$$

A Constante de Henry é definida como a inclinação limite de uma isoterma quando  $P \rightarrow 0$ . Assim pode-se obter para gás ideal a relação (Equação 6).

$$q = K_H P \quad (6)$$

Este comportamento deve ser observado por todas as isotermas no limite da pressão e fração de cobertura tendendo a zero.

Outro parâmetro básico em estudos de adsorção é o calor isostérico de adsorção, o qual é a proporção infinitesimal entre a mudança de entalpia do adsorvato na fase fluida e na fase adsorvida (DO, 1998). A equação de Clapeyron (Equação 7) utilizada para o calor latente de mudança de fase de espécies químicas puras também se aplica ao equilíbrio de adsorção de um gás puro. Contudo, na adsorção, a pressão de equilíbrio não depende somente da temperatura, mas também da quantidade adsorvida.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{T\Delta V^{av}} \quad (7)$$

Em que o subscrito  $n$  significa que a derivada é efetuada para uma quantidade adsorvida constante. O sobrescrito  $av$  indica uma variação entre a propriedade na fase adsorvida menos a gasosa. Por definição, a grandeza  $(\Delta H^{av})$  é igual a menos o calor isostérico de adsorção  $(-q_{st})$ . O calor de adsorção é uma boa indicação da intensidade das forças que unem as moléculas adsorvidas ao adsorvente (SMITH et al., 2000).

Os dados de calor isostérico para a adsorção em adsorventes heterogêneos estão disponíveis a partir de experimentos (VALENZUELA e MYERS, 1989), mas a relação precisa entre os dados observados experimentalmente e as interações moleculares, permanece ainda mal compreendida. Recentemente, foram realizados cálculos teóricos para modelos realistas da microestrutura do adsorvente que podem ajudar nessa compreensão (WOODS et al., 1988). VUONG e MONSON (1996) apresentam o desenvolvimento de um modelo para o cálculo do calor isostérico para a adsorção de moléculas em sólidos porosos heterogêneos.

Os modelos e métodos baseados na termodinâmica clássica são modelos que utilizam a teoria das soluções para descrever o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase *bulk* que a princípio pode ser líquida ou gasosa. Entretanto, este trabalho focar-se-á apenas na adsorção gás-sólido.

O método IAST (*Ideal Adsorbed Solution Theory*) proposto originalmente por Myers e Prausnitz em 1965, tem sido aplicado com sucesso para descrever a adsorção em zeólitas (ABDUL-REHMAN et al. 1990). Esse modelo considera que a fase adsorvida apresenta comportamento similar ao de uma solução ideal ( $\gamma_i = 1, \forall i = 1, 2, \dots, n$ ) e está em equilíbrio com a fase fluida. É referenciado como um método

de cálculo simples para a previsão da adsorção de sistemas multicomponentes a partir de informações das isotermas de componentes puros.

A equação de equilíbrio (Equações 8) é análoga a lei de Raoult que descreve o equilíbrio líquido-vapor (DO,1998).

$$P y_i = P_i = x_i P_i^0(\pi) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (8)$$

Em que  $P_i^0(\pi)$  é a pressão de espalhamento na superfície do componente puro. As composições das fases fluida e adsorvidas são representadas por  $y_i$  e  $x_i$ , respectivamente.

O somatório das frações molares dos adsorvatos na fase adsorvida, bem como na fase *bulk* é dado pelas Equações 9 e 10.

$$\sum_{j=1}^N x_j = 1 \quad (9)$$

$$\sum_{j=1}^N y_j = 1 \quad (10)$$

Como a fase adsorvida é considerada ideal, o cálculo da quantidade total de matéria adsorvida (N) pode ser obtido através da Equação 11.

$$\frac{1}{N} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{N_i} \quad (11)$$

Considerando o comportamento de gás ideal para a fase *bulk*, a isoterma de adsorção de Gibbs pode ser utilizada por analogia para o cálculo da quantidade total de matéria adsorvida (N) através da Equação 12.

$$\frac{A\pi}{RT} = \int_0^{P_i^0(T,\pi)} N_i d \ln P \quad (12)$$

Para a resolução deste sistema formado pelas equações 9, 10, 11 e 12 é necessário conhecer as isotermas monocomponentes desde valores muito baixos de pressão, uma vez que a Equação 12 exige a integração a partir da pressão zero. Muitos são os trabalhos publicados que utilizam o modelo IAST no estudo da adsorção de hidrocarbonetos na fase gasosa em zeólitas: ABDUL-REHMAN et al. (1990), DUNNE et al. (1997), ZHU et al. (2000) e PENG et al. (2005) os quais testaram a capacidade preditiva deste modelo, para vários sistemas.

Embora o modelo IAST seja adequado apenas para sistemas que apresentam sólidos homogêneos, a inclusão de termos ou metodologias desenvolvidas para superfícies heterogêneas, conduz a uma melhoria do modelo na predição de sistemas não ideais.

### 2.2.2. TEORIA BASEADA NA TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

A termodinâmica estatística descreve o comportamento de sistemas macroscópicos em termos de propriedades microscópicas (PRAUSNITZ et al. 1999). Um sistema macroscópico é tipicamente composto por uma quantidade de moléculas que está na ordem de  $10^{23}$ . Assim, é impossível conhecer, investigar ou descrever microscopicamente o comportamento individual de cada molécula do sistema. Porém, é possível representar o sistema macroscópico através de um conjunto estatisticamente representativo denominado *ensemble*.

#### 2.2.2.1. Ensembles

Muitos estados quânticos (microestados) podem ser compatíveis com os valores macroscopicamente observados, por exemplo, mesma energia total, volume e composição. Para descrever as propriedades macroscópicas, toma-se um conjunto de amostras representativas desse sistema. Dessa forma, o *ensemble* é o conjunto de microestados que apresentam as mesmas propriedades macroscópicas que descrevem o estado termodinâmico de interesse. Se, por exemplo, a energia total do sistema macroscópico for  $U$ , o volume  $V$  e o número de moléculas  $n$ , então cada subsistema no *ensemble* também terá energia  $U$ , volume  $V$  e número de moléculas  $n$ .

Cada *ensemble* é classificado de acordo com as restrições impostas ao sistema termodinâmico correspondente. Tem-se três principais tipos de *ensemble*, Microcanônico (nVU), Canônico (nVT) e Grande Canônico ( $\mu$ VT) que estão definidos na Tabela 1.

Tabela 1. *Ensembles* termodinâmicos e suas características

	<i>Ensembles</i> termodinâmicos		
	Microcanônico	Canônico	Grande Canônico
Variáveis fixas	n, V e U	n, V e T	$\mu$ , V e T
Tipo de sistema	Isolado	Fechado	Aberto
Função de partição	$\Omega$	Q	$\Xi$

Qualquer parâmetro macroscópico, por exemplo, pressão, calor isostérico, constante de Henry, pode ser tomado como o valor médio dos microestados, calculado através da soma do produto entre a probabilidade do microestado vezes o valor daquela propriedade no microestado que foi amostrado (Equação 13), definido como o 1º Postulado da termodinâmica estatística.

$$X = \sum_i p_i X_i \quad (13)$$

Na qual  $X$  é a propriedade macroscópica,  $X_i$  é o valor da propriedade no microestado e  $p_i$  é a probabilidade do estado quântico (microestado)  $i$ , no *ensemble*.

O 2º Postulado diz que a probabilidade de se encontrar aquele microestado no *ensemble* é igual para todos os microestados acessíveis de mesma energia NVU (Equação 14).

$$p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_i \quad (14)$$

Para este trabalho, o *ensemble* Grande Canônico foi utilizado para representar o sistema: adsorção de hidrocarbonetos em Zeólita do tipo MFI, no qual o valor do potencial químico  $\mu$ , volume  $V$  e temperatura  $T$  são variáveis independentes. Para o cálculo do valor da propriedade no *ensemble*, é necessário conhecer a distribuição dos estados quânticos no sistema que se queira estudar. No presente trabalho foi utilizado o sistema  $\mu$ ,  $V$  e  $T$ . Assim, função de partição do *ensemble* Grande Canônico é dada pela Equação 15 e representa a distribuição de todos os microestados do sistema.

$$\Xi = \sum_j e^{-U_j(n,V)/kT} e^{n\mu/kT} \quad (15)$$

Através da função de partição e das relações fundamentais da termodinâmica clássica, as propriedades, tais como, energia interna  $U$ , entropia  $S$ , entalpia  $H$ , entre outras, são obtidas (Tabela 2).

Tabela 2. Analogia entre as funções termodinâmicas e a estatística

Propriedades da Termodinâmica Clássica	Termodinâmica Estatística
	Ensemble Grande Canônico
U	$kT \left[ \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V,\mu} \right]$
S	$k \left[ \ln \Xi + \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V,\mu} \right]$
PV	$kT \ln \Xi$
H	$kT \left[ \ln \Xi + \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V,\mu} \right]$
A	$kT \left[ \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V} - \ln \Xi \right]$
G	$\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V}$

Segundo ROMANIELO et al. (2015), os modelos estatísticos são muito importantes na descrição do fenômeno da adsorção, não só pela clareza da formulação e potencial de aprimoramento, mas por sua especial capacidade preditiva do processo de adsorção multicomponente.

De modo geral, o enfoque para modelagem dos equilíbrios de adsorção baseado na termodinâmica clássica depende da suposição implícita de uma fase adsorvida cujo comportamento termodinâmico possa ser representado por uma equação de estado. Uma visão alternativa é considerar as moléculas adsorvidas em cavidades distintas dentro da zeólita. Cada cavidade pode então ser considerada como um subsistema separado e o comportamento de equilíbrio pode ser deduzido através de métodos da termodinâmica estatística (RUTHVEN, 1984).

De forma resumida, de acordo com RUTHVEN, 1984, o Modelo Estatístico Simplificado (SSTM) foi desenvolvido especialmente para descrever a adsorção em

zeólitas. RUTHVEN (1984) cita vários autores que trabalharam nesse modelo antes dele, Riekert, Bakaev, Brauer. Neste modelo, o sistema é dividido em um número equivalente de subsistemas que representam estatisticamente o macro sistema. Cada cavidade da estrutura da zeólita é tomada como um subsistema, com a habilidade de adsorver as moléculas ( $0 \leq s \leq m$ ). A função de partição grande canônica é escrita.

$$\Xi = 1 + Z_1 a + Z_2 a^2 + \dots + Z_m a^m \quad (16)$$

No qual  $Z_s$  representa a configuração integral para um subsistema contendo as  $s$  moléculas adsorvidas,  $m$  é o número máximo de moléculas adsorvidas dentro da cavidade e  $a = P/kT$  é a atividade do adsorvato. A concentração de moléculas ( $C$ ) de adsorvato por cavidade é dado por:

$$C = \frac{a \partial \ln \Xi}{\partial a} = \frac{Z_1 a + 2Z_2 a^2 + \dots + mZ_m a^m}{1 + Z_1 a + Z_2 a^2 + \dots + Z_m a^m} \quad (17)$$

Com a consideração de que:

$$Z_1 a = K_H P \quad (18)$$

Sendo  $K_H$  a constante de Henry. RUTHVEN (1984) admite a existência de interação intermolecular entre as moléculas adsorvidas em um mesmo poro e propôs que essas interações são preferencialmente repulsivas, o que implica que:

$$Z_s = \frac{(Z_1)^s}{s!} \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^s \quad (19)$$

O termo  $\frac{\beta}{V}$  é a razão entre o volume da molécula e o volume do poro. Dessa forma, a isoterma para o componente puro tem a seguinte forma:

$$C = \frac{K_H P + (K_H P)^2 \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^2 + \dots + \frac{(K_H P)^m \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^m}{(m-1)!}}{1 + K_H P + \frac{(K_H P)^2 \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^2}{2!} + \dots + \frac{(K_H P)^m \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^m}{m!}} \quad (20)$$

A extensão deste modelo para sistemas multicomponentes é praticamente direta. No caso de um sistema binário a isoterma é escrita:

$$C = \frac{K_A P_A + \sum_j \sum_i \frac{(K_A P_A)^i (K_B P_B)^j}{(i-1)! j!} \left[1 - \frac{i\beta}{V} - \frac{j\beta}{V}\right]}{1 + (K_A P_A) + (K_B P_B) + \sum_j \sum_i \frac{(K_A P_A)^i (K_B P_B)^j}{i! j!} \left[1 - \frac{i\beta}{V} - \frac{j\beta}{V}\right]} \quad (21)$$

ABDUL-REHMAN et al. (1990) testaram o modelo para vários sistemas, concluindo que o mesmo correlaciona razoavelmente bem os dados experimentais, mas afirma que o modelo de Toth (citado anteriormente na sessão 2.2.1) é capaz de prever um melhor ajuste.

### 2.2.3. SIMULAÇÃO MOLECULAR

A simulação molecular é baseada na física clássica e apresenta-se como uma poderosa ferramenta no estudo da adsorção em sólidos microporosos (CATLOW et al. 2004), sendo capaz de prever propriedades macroscópicas, por exemplo, calor isostérico, constante de Henry, bem como propriedades microscópicas, como, localização dos adsorvatos dentro dos poros do adsorvente, entre outras. Faz uso de um modelo molecular que é construído para fornecer informações suficientes sobre as interações existentes entre os átomos com funções empíricas, chamados potenciais interatômicos ou campos de força. Foi demonstrado que os campos de força que representam com precisão as propriedades de equilíbrio de fases, são também adequados para prever propriedades microscópicas (estruturais), (JORGENSEN et al. 1984) e (MARTIN e SIEPMANN, 1998).

Dessa forma, segundo SMIT e MAESEN (2008), a simulação molecular é apropriada quando relaciona as interações em nível molecular com as quantidades macroscópicas que são acessíveis experimentalmente. Para isso, é necessário

trabalhar com uma amostra representativa do sistema, como na termodinâmica estatística.

Dentre as técnicas de simulação moleculares existentes para o cálculo das propriedades termodinâmicas, a Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo são as mais comuns. No presente trabalho, o método Monte Carlo foi utilizado para descrever o equilíbrio de adsorção.

- Método Monte Carlo

Esse método tem sido amplamente utilizado para investigar o comportamento de fluidos confinados (ALVAREZ et al. 1999; FRENKEL e SMIT, 2002) e para calcular propriedades de equilíbrio de fases (PANAGIOTOPOULOS, 1996). Segundo SANCHEZ (2011), o método de Monte Carlo (MC) é usado para cálculo das propriedades termodinâmicas de um sistema macroscópico, como pressão, volume, temperatura e etc, a partir da média de um conjunto estatístico. No método MC, as configurações do sistema são geradas com uma probabilidade proporcional ao seu peso estatístico. O peso de uma configuração é proporcional ao fator de Boltzmann ( $P \propto \exp[-U/k_B T]$ ). Isso significa que as configurações de baixa energia (U) têm um peso estatístico maior na média. A fim de garantir uma média adequada precisa-se de uma amostragem eficaz. Uma boa amostragem faz uso do algoritmo de Metropolis (METROPOLIS et al. 1953), o qual através da geração aleatória (randômica) de uma nova configuração, utiliza movimentos de rotação, translação, inserção, deleção e *regrowth* de átomos da configuração antiga. Assim, sorteia-se uma partícula, propõe-se um movimento e aplica-se o critério de aceitação com a utilização de um número aleatório. De maneira simplificada, caso a energia potencial da nova configuração seja menor que a antiga ( $\Delta U < 0$ ), a nova configuração é aceita. Caso contrário, a nova configuração será aceita ou rejeitada através da aplicação de regras de aceitação que atendem o critério de reversibilidade, específica para cada tipo de movimento.

Um dos primeiros estudos para obter propriedades termodinâmicas de adsorção em zeólitas utilizando simulações de Monte Carlo foi reportado na literatura por STROUD et al. (1976). Os autores estudaram a adsorção do metano em zeólitas do tipo 5A, calcularam o calor isostérico, bem como a constante de Henry. Um ano depois KRETSCHMER et al. (1977) também realizou alguns trabalhos utilizando Monte Carlo na simulação de alcanos em zeólitas. Seu trabalho

restringiu-se à adsorção de uma molécula por cavidade, correspondendo, portanto, a um gás ideal. Desde então, muitos trabalhos que estudam o comportamento de moléculas adsorvidas em zeólitas utilizando o método Monte Carlo têm sido publicados (JUNE et al., 1990; DEMONTIS et al., 1992; SMIT e SIEPMANN, 1994; KRISHNA et al. 2002).

Dessa forma, o método Monte Carlo é uma ferramenta matemática comumente utilizada para simular problemas que podem ser representados por processos estocásticos (eventos aleatórios), sendo eficiente para simular os *ensembles*: Canônico (NVT), Isotérmico-Isobárico (NPT), Grande Canônico (GCMC) e Gibbs ensemble (GEMC).

O método Monte Carlo, pode ser classificado em relação ao algoritmo utilizado para randomicamente gerar as configurações acessíveis ao sistema, por exemplo, gerar movimentos de inserção/remoção de moléculas. Segundo ALLEN e TIDESLEY, (1987), depois do algoritmo de Metropolis, outros foram desenvolvidos. SIEPMANN e FRENKEL, (1992) propuseram também um novo algoritmo denominado "*configurational bias*" para gerar aleatoriamente os movimentos de translação/inserção/deleção de moléculas de cadeias flexíveis. MAGINN et al. (1994) propuseram e testaram um novo algoritmo para gerar os movimentos de inserção e deleção de moléculas no método Monte Carlo. O algoritmo denominado "*continus configurational biased*" foi baseado nos trabalhos de PABLO et al. (1992) e SIEPMAN e FRENKEL (1992). Posteriormente, o programa livre Cassandra V1.2 desenvolvido pelo grupo do Prof. Edward Maginn da Universidade Notre Dame nos Estados Unidos, foi utilizado como plataforma. Esse programa é capaz de simular qualquer número de moléculas em diversos formatos, anéis, cadeias ou ambos para os ensembles NVT, NPT, GCMC e GEMC.

#### 2.2.3.1. Monte Carlo no ensemble Grande Canônico

WOODS et al. (1988) foram os primeiros a ter sucesso com a simulação do *ensemble* Grande Canônico utilizando Monte Carlo (GCMC) para adsorver xenônio e metano em zeólitas do tipo X e Y. Nesse método, o potencial químico ( $\mu$ ), o volume (V) e a temperatura (T) do sistema, são valores fixos tendo como variáveis de saída, a energia potencial (U), número de moléculas e demais propriedades do sistema, como, pressão, densidade, entalpia, entre outras. Segundo ABDELRASOUL et al.

2017, embora os conjuntos GEMC e GCMC sejam adequados para simular equilíbrio de adsorção, GCMC é usualmente preferível que o primeiro, devido à sua eficiência de custo operacional.

A simulação GCMC mede, a uma determinada temperatura ( $T$ ), o número de moléculas adsorvidas em função do potencial químico ( $\mu$ ) do fluido em contato com o material poroso (zeólita) de volume constante ( $V$ ). O gás que está em contato com o adsorvente pode ser considerado como um reservatório que impõe uma temperatura e um potencial químico sobre o gás adsorvido (Figura 4).

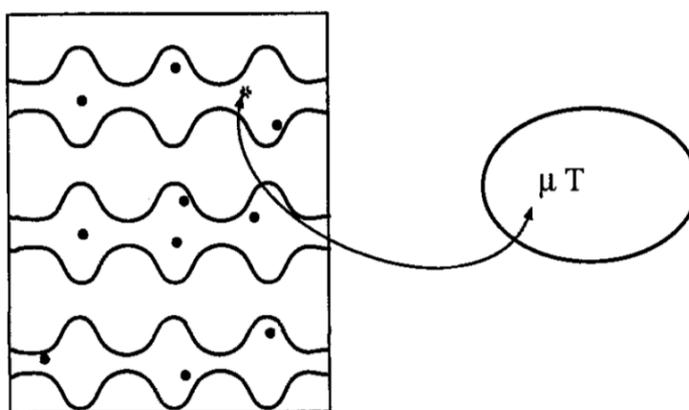


Figura 4. Zeólita em contato com um gás num reservatório em que o potencial químico e a temperatura estão fixos adaptada de FRENKEL e SMIT (2002).

Portanto, é necessário conhecer apenas a temperatura, o potencial químico do adsorvato e as características geométricas do adsorvente para se determinar a quantidade de equilíbrio adsorvida no sólido. Para realizar a simulação no ensemble grande canônico, a média do número de partículas adsorvidas, resultado da simulação, é utilizado para “construir” a isoterma de adsorção. Para comparar os dados da simulação com os experimentais, o potencial químico da fase *bulk* deve ser previamente simulado e convertido em valores de pressão para depois, simular a adsorção.

#### 2.2.3.2. Forças intra e intermoleculares

As propriedades termodinâmicas de qualquer substância pura são determinadas pelas forças intermoleculares que existem entre as moléculas dessa

substância. De maneira análoga, as propriedades termodinâmicas de uma mistura dependem das forças intermoleculares entre as moléculas da mistura. No caso de uma mistura, a situação é mais complexa porque se leva em consideração não só a interação entre moléculas iguais, mas também a interação entre moléculas que são diferentes. Para interpretar e correlacionar às propriedades termodinâmicas é necessário, portanto compreender a natureza dessas forças moleculares.

O conhecimento sobre forças intermoleculares para resultados quantitativos vem sendo aprimorado por causa dos avanços em simulação molecular e esses avanços são resultado da evolução dos computadores.

Quando uma molécula está próxima da outra, forças de atração e repulsão influenciam fortemente seu comportamento. As propriedades configuracionais, por exemplo, a energia de vaporização, depende das interações entre as moléculas. De forma resumida, segundo PRAUSNITZ et al. 1999, existem vários tipos de forças intermoleculares, entre as principais estão:

- Forças eletrostáticas entre partículas com carga (íons), entre dipolos permanentes, quadrupolos e multipolos;
- Forças de indução entre um dipolo permanente ou quadrupolo e um dipolo induzido em que esse dipolo é induzido pela molécula com elétrons polarizados;
- Forças de atração e repulsão entre moléculas apolares;
- Forças específicas (química) que levam a associação e solvatação.

As moléculas apresentam energia cinética, resultado de suas velocidades relativas e também apresentam energia potencial devido as suas posições relativas entre uma e outra. Considerando duas moléculas simples e esféricas, separadas por uma distância  $r$ , a energia potencial  $\Gamma$  compartilhada entre essas duas moléculas, é função da distância  $r$  e da força  $F$  entre as mesmas, mostrada através da Equação 22.

$$F = -\frac{d\Gamma}{dr} \quad (22)$$

As forças intermoleculares são usualmente expressas em termos de energia potencial e por convenção, adota-se que a força de atração é negativa e a de repulsão é positiva. Na Equação 22 foi assumido que a força entre duas moléculas é

função apenas da sua posição relativa  $r$ . Essa consideração só é válida para moléculas esféricas e simétricas, mas para moléculas mais complexas, outras variáveis devem ser levadas em consideração, por exemplo, ângulo, orientação, entre outras. Dessa forma, a equação geral é representada pela Equação 23.

$$F(r, \theta, \Phi, \dots) = -\nabla\Gamma(r, \theta, \Phi, \dots) \quad (23)$$

No presente trabalho, as forças que regem a interação adsorvato-adsorvato são de atração e repulsão entre moléculas apolares, pois o trabalho se restringiu ao estudo de hidrocarbonetos. Vários modelos têm sido propostos na literatura para explicar as interações intermoleculares nas simulações moleculares. Do ponto de vista computacional, o *United Atom* que considera os grupos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> ou CH como átomos individuais, é mais eficiente e tem menos parâmetros a serem determinados. Além disso, a maior parte dos estudos utiliza o *United Atom* na abordagem e na comparação com os dados experimentais (SMIT e MAESEN, 2008).

Sabe-se que o conceito de polaridade tem sido estudado por muito tempo, mas até o ano de 1930 não se tinha uma explicação adequada para a existência de forças entre moléculas apolares. Era intrigante, por exemplo, o fato de uma molécula apolar como o Argônio mostrar, entretanto, sérios desvios da lei dos gases ideais em moderadas pressões. Assim, em 1930 foi mostrado por London que moléculas apolares são de fato apolares apenas quando visualizadas durante um período de tempo. Mas se fossem tiradas fotografias instantâneas da molécula, poderia se verificar oscilações dos elétrons em torno do núcleo que resultariam em uma distorção suficiente para criar um momento dipolar temporário. Esse momento dipolar, rapidamente muda sua magnitude e direção em curto período de tempo. Entretanto, essa rápida variação do dipolo, produz um campo elétrico que acaba induzindo moléculas ao seu redor. O resultado dessa indução é uma força de atração chamada força dipolo-dipolo induzido. London mostrou que quando temos duas moléculas simples, esféricas  $i$  e  $j$  separadas por uma distância grande, a energia potencial entre elas é calculada através da Equação 24.

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{a_i a_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left( \frac{h\nu_{0i} h\nu_{0j}}{h\nu_{0i} + h\nu_{0j}} \right) \quad (24)$$

Em que  $h$  é a constante de Planck e  $\nu_0$  é uma frequência eletrônica característica para cada molécula no seu estado excitado. Essa frequência está relacionada ao índice de refração  $m$  com a frequência da luz  $\nu$ , dado pela Equação 25.

$$m - 1 = \frac{c}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (25)$$

Em que  $c$  é uma constante. É essa relação entre o índice de refração e a frequência que é responsável pela força de atração entre as moléculas apolares.

Para uma molécula  $i$ , o produto  $h\nu_{0i}$  é quase igual ao seu primeiro potencial de ionização  $I_i$ . Dessa forma, a Equação 24 pode ser reescrita pela Equação 26.

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{a_i a_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left( \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) \quad (26)$$

Se as moléculas  $i$  e  $j$  são da mesma espécie, então a Equação 26 pode ser reduzida para a Equação 27.

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3}{4} \frac{a_i^2 I_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (27)$$

As Equações 26 e 27 mostram que a energia potencial entre duas moléculas apolares independe da temperatura e é inversamente proporcional à sexta potência da distância entre elas.

A fórmula de London é mais sensível à polaridade do que ao potencial de ionização, porque  $\alpha$  é proporcional ao tamanho da molécula enquanto  $I$  não muda muito de uma molécula para outra. Uma vez que a polaridade domina, pode-se mostrar que o potencial de atração entre duas moléculas diferentes é aproximadamente dado pela média geométrica dos potenciais entre moléculas semelhantes que estão separadas a uma mesma distância. Dessa forma, reescrevendo as Equações 26 e 27, obtém-se a Equação 28 para o caso das moléculas  $i$  e  $j$  serem de espécies diferentes ou da mesma espécie.

$$\Gamma_{ij} = k' \frac{a_i a_j}{r^6} \quad (28)$$

Na qual  $k'$  é a constante que tem aproximadamente o mesmo valor para os três tipos de interação. Logo, chega-se ao cálculo do potencial de interação entre duas moléculas dado pela Equação 29.

$$\Gamma_{ij} = (\Gamma_{ii} \Gamma_{jj})^{1/2} \quad (29)$$

A fim de se mostrar a magnitude relativa do dipolo, indução e dispersão, London em 1937, apresentou as energias calculadas para algumas moléculas simples. Esses resultados são dados pela Equação 30.

$$\Gamma_{ii} = -\frac{B}{r^6} \quad (30)$$

Em que  $B$  é calculado separadamente para cada contribuição da energia potencial a fim de entender o efeito de cada uma. A Tabela 3 traz alguns desses resultados entre duas moléculas idênticas.

Os valores de  $B$  calculados indicam que a contribuição das forças de indução é pequena mesmo para moléculas fortemente polares como é o caso da amônia e água.

Tabela 3. Magnitude das forças intermoleculares entre duas moléculas idênticas a 0°C.

Molécula	Bx10 <sup>79</sup> (J m <sup>6</sup> )		
	Dipolo	Indução	Dispersão
CH <sub>4</sub>	0	0	102
CCl <sub>4</sub>	0	0	1460
c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0	0	1560
CO	0,0018	0,039	64,3
HBr	7,24	4,62	188
HCl	24,1	6,14	107
NH <sub>3</sub>	82,6	9,77	70,5
H <sub>2</sub> O	203	10,8	38,1

Fonte: PRAUSNITZ et al. (1999)

A Tabela 4 mostra os resultados do cálculo da força intermolecular entre moléculas que são diferentes. Novamente, pode-se notar que as forças de indução tendem sempre ser muito menor que o valor referente à contribuição da dispersão.

A fórmula de London não admite moléculas que estão a uma distância muito pequena uma da outra, onde as nuvens de elétrons se sobrepõem fazendo com que as forças intermoleculares sejam repulsivas ao invés de atrativas.

Tabela 4. Magnitude das forças intermoleculares entre moléculas diferentes a 0°C.

Molécula		Bx10 <sup>79</sup> (J m <sup>6</sup> )		
1	2	Dipolo	Indução	Dispersão
CCl <sub>4</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0	0	1510
CCl <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	0	22,7	320
CO	HCl	0,206	2,3	82,7
H <sub>2</sub> O	HCl	69,8	10,8	63,7

Fonte: PRAUSNITZ et al. (1999)

AMDUR et al. (1954) sugeriram que o potencial repulsivo poderia ser uma função do tipo descrito na Equação 31.

$$\Gamma = \frac{A}{r^n} \quad (31)$$

Na qual  $A$  é uma constante positiva e  $n$  é um número usualmente entre 8 e 16. Para levar-se em conta tanto a força repulsiva quanto a atrativa entre moléculas apolares, é de costume assumir que a energia potencial total é dada pela soma das duas contribuições, repulsiva e atrativa trazido pela Equação 32.

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{repulsão} + \Gamma_{atração} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (32)$$

Assim,  $A$ ,  $B$ ,  $n$  e  $m$  são constantes positivas e  $n > m$ . Essa Equação 32 foi proposta por Mie em 1903 e investigada mais tarde por Lennard-Jones. A energia potencial de interação entre duas moléculas é função da distância que estão separadas uma da outra e ainda quando estiverem separadas a uma distância

mínima  $r_{\min}$ ,  $\Gamma$  mínimo também. Dessa forma, a Equação 33 é chamada de “*Mie’s potential*” e pode ser escrita da seguinte forma.

$$\Gamma = \frac{\varepsilon(n^n/m^m)^{1/(n-m)}}{n-m} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \quad (33)$$

Em que  $\varepsilon = \Gamma_{\min}$  e  $\sigma$  é a distância intermolecular quando  $\Gamma = 0$ . Essa Equação 33 é aplicada para moléculas apolares, esféricas e simétricas que estão completamente isoladas.

London mostrou através da teoria das forças de dispersão que  $m=6$ , mas não tem teoria para o valor de  $n$ . Lennard Jones propôs para o cálculo utilizar  $n=12$ . Nesse caso, a Equação 28 passa a ser representada pela Equação 34.

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (34)$$

Essa equação é chamada de potencial de Lennard-Jones e relaciona a energia potencial de ligação entre duas moléculas ou átomos e sua distância em termos de dois parâmetros: um parâmetro de energia  $\varepsilon$  que quando multiplicado por -1 mostra o valor da energia mínima que corresponde à distância de equilíbrio, e, o parâmetro de distância  $\sigma$  que é igual à separação intermolecular quando a energia potencial é zero. A Figura 5 mostra uma curva típica referente ao potencial de Lennard-Jones e o valor do parâmetro  $\varepsilon$  traz a informação da máxima energia de interação (potencial mínimo) entre duas moléculas ou átomos em que a distância é obtida através da derivada da função (Equação 34) igual a  $2^{1/6}\sigma$ . O outro parâmetro,  $\sigma$ , faz referência à distância finita em que a energia intermolecular é igual à zero. A distância de equilíbrio é obtida através da derivada da função na qual se obtém o potencial mínimo, isto é,  $2^{1/6}\sigma$ .

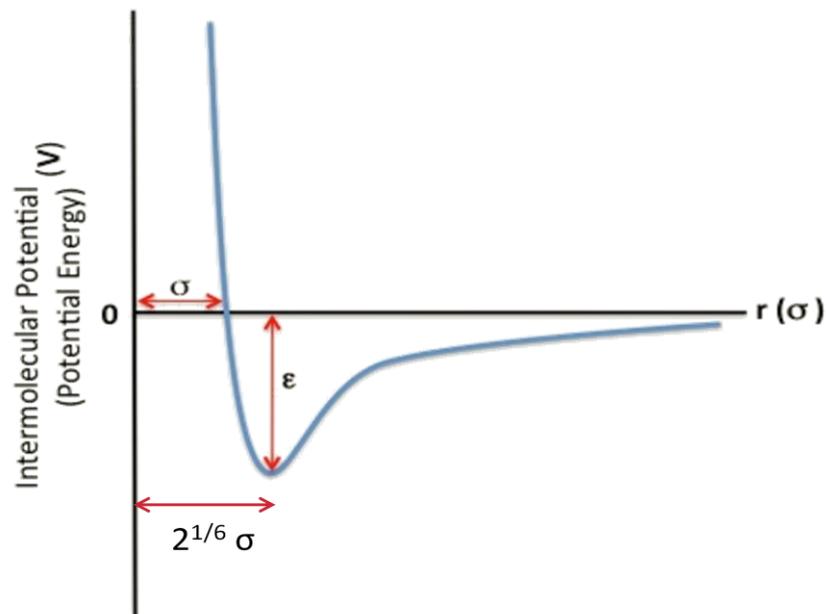


Figura 5. Energia de ligação intermolecular de Lennard Jones. Disponível em: ([https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry)). Acesso em 24 mai. 2017.

O potencial de Lennard-Jones é uma função da distância entre os centros de duas partículas. Quando duas partículas estão a uma distância infinita, a possibilidade delas se interagirem é mínima. Por essa razão, sua energia potencial de ligação é considerada zero. Entretanto, à medida que a distância de separação diminui, aumenta-se a probabilidade de interação. Assim, as partículas vão se aproximando, a energia potencial de ligação passa de zero para um valor negativo (força de atração) até que atinjam o equilíbrio, especificado pela distância na qual a energia potencial mínima é atingida.

Caso as partículas continuem a ser pressionadas, diminuindo a distância entre elas, depois do equilíbrio, começa a ocorrer uma repulsão, pois as partículas estão tão juntas que seus elétrons são forçados a ocupar os orbitais um do outro. A representação das forças repulsivas e atrativas é demonstrada através da Figura 6.

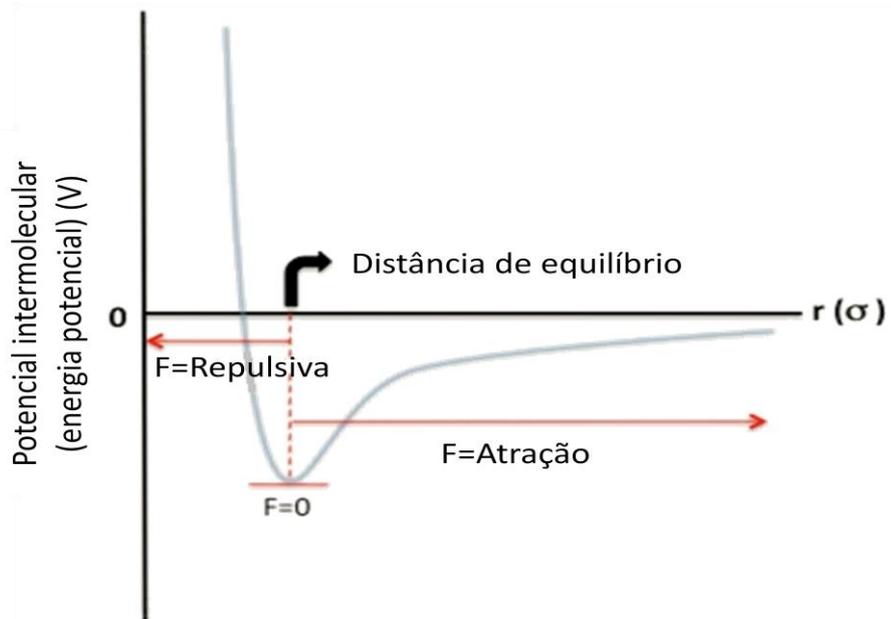


Figura 6. Potencial intermolecular e forças esperadas em cada região. Disponível em: ([https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry)). Acesso em 24 mai. 2017.

Diferentemente, para moléculas que não são esféricas, as forças intermoleculares não dependem somente da distância entre duas, mas também das suas orientações relativas. O efeito da configuração molecular é mais significativo em baixas temperaturas e quando as moléculas estão próximas umas das outras, especialmente no estado líquido. Por exemplo, existem diferenças significativas de pontos de ebulição entre isômeros de alcanos com mesmo número de carbonos. A Figura 7 mostra a fórmula estrutural de isômeros com seis carbonos e seus respectivos pontos de ebulição em ( $^{\circ}\text{C}$ ).

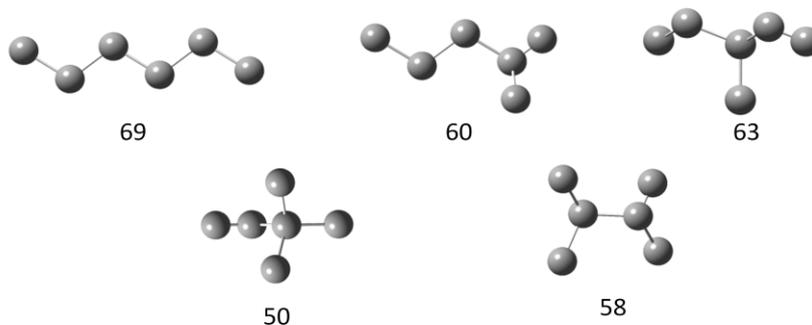


Figura 7. Fórmulas estruturais e temperaturas normal de ebulição para isômeros de alcanos com 6 carbonos em ( $^{\circ}\text{C}$ ). Fonte PRAUSNITZ et al. (1999).

Um efeito similar representado na Figura 7 ocorre com vários grupos de compostos orgânicos. É razoável que a ramificação diminua o ponto de ebulição, pois com as ramificações, a molécula adquire um formato que tende ao formato de uma esfera, diminuindo sua área superficial. Portanto, a atração intermolecular entre o par de moléculas, se torna mais fraca. Assim, a força de atração será alcançada com uma menor energia cinética.

Diferentes pontos de ebulição para isômeros também podem ser explicados em função das diferentes interações entre os grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Porém, explicar as diferenças entre pontos de ebulição em termos de interações entre  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , exigiria um campo de força excessivamente grande entre esses grupos. Diferenças entre os formatos de uma molécula fornecem uma explicação mais provável (PRAUSNITZ et al. 1999).

#### 2.2.3.3. Modelo de Campo de Força

O modelo molecular utilizado para descrever as interações em um sistema pode ser estabelecido em duas escalas: através da mecânica quântica ou através da mecânica clássica. Os modelos da mecânica quântica baseiam-se na resolução da equação de Schrödinger ( $H\Psi = E\Psi$ ) e permitem o estudo de propriedades associadas à densidade eletrônica do sistema.

Os métodos *ab-initio* calculam as propriedades sem fazer uso de informações empíricas, utilizam somente às informações de número atômico do átomo para calcular as propriedades. Esses métodos estão agrupados em duas classes, os modelos baseados na solução da equação de Schrödinger como o Hartree-Fock, Møller-Plesset (MP), e, os modelos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Esses métodos são muito precisos, mas também muito caros computacionalmente. Em geral, os métodos baseados na mecânica quântica são limitados a poucas centenas de átomos, uma vez que o número de funções de ondas de elétrons para um sistema grande é muito caro de ser calculado quando se utiliza a mecânica quântica. Métodos mecânicos clássicos são métodos que permitem o estudo de materiais a nível atômico e determinam suas propriedades através do cálculo dos parâmetros de campo de força, funções matemáticas que descrevem as interações de forma empírica.

Os modelos de campo de força utilizados para sistemas moleculares apresentam a energia de interação total descrita em termos de duas contribuições, conforme a Equação 35.

$$U_{total} = U_{intra} + U_{inter} \quad (35)$$

Por sua vez, o primeiro termo refere-se ao potencial de interação intramolecular, isto é, dentro de uma mesma molécula e o segundo termo ao potencial de interação intermolecular entre um par de moléculas. No cálculo do potencial de interação intramolecular, uma série de forças é responsável pela interação que está descrita através da Equação 36.

$$U_{intra} = U_{ligação} + U_{flexão} + U_{diedro} + U_{vdw} \quad (36)$$

O potencial intramolecular (Equação 36) inclui o potencial para ligações (1-2 interações), ou seja, é a contribuição do alongamento das ligações. O segundo termo, é o potencial referente à soma da energia dos ângulos na molécula (1-3 interações). O terceiro termo se refere ao potencial de torção (1-4 interações), o qual faz referência às mudanças de energia com a rotação de uma ligação e o último termo é utilizado para interações envolvendo átomos que estão separados por quatro ou mais ligações dentro de uma mesma molécula e é calculado através da equação de Lennard-Jones. As contribuições da Equação 36 estão esquematicamente representadas através da Figura 8.

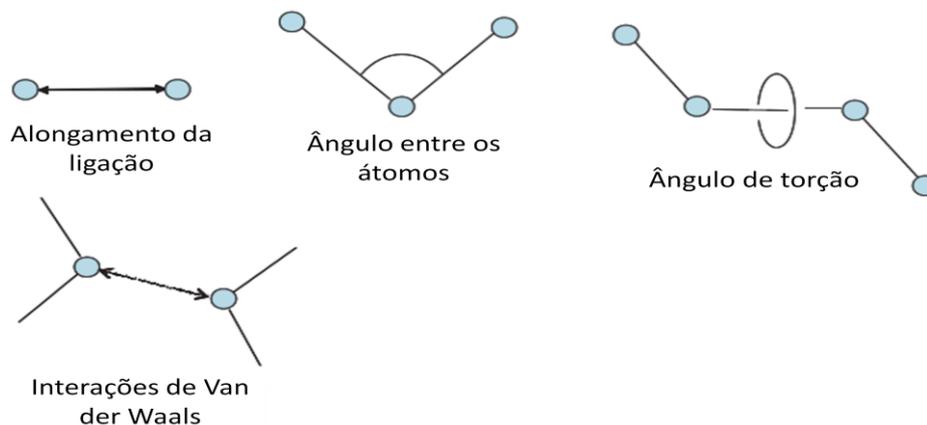


Figura 8. Representação esquemática das quatro contribuições do campo de força.

As interações intermoleculares descrevem como as moléculas e os átomos se inter-relacionam através de forças que não são devido às ligações químicas. Dois conjuntos diferentes de interação são considerados: van der Waals por forças de dispersão e as interações eletrostáticas (Equação 37).

$$U_{inter} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \quad (37)$$

A expressão mais utilizada para as interações de van der Waals (primeiro termo da Equação 37) é modelada pelo potencial de Lennard-Jones. As interações eletrostáticas utilizam o potencial de Coulomb que é calculado através do segundo termo da Equação 37. Os parâmetros  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  são parâmetros de energia e distância de equilíbrio, respectivamente,  $r_{ij}$  é a distância entre os pseudoátomos  $i$  e  $j$ ,  $q_i$  e  $q_j$  são cargas parciais entre os pseudoátomos e  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $8,85E^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ).

O termo de van der Waals e os termos eletrostáticos devem ser calculados cuidadosamente. Observe que esses termos de interação são zero somente quando a distância entre os átomos é infinita. Como consequência, todos os átomos em um sistema finito interagem uns com os outros e isso leva a um grande custo computacional. A maneira mais fácil de resolver esse problema é restringir as interações para uma distância fixa entre um par de átomos, chamado de *cutoff* ( $r_c$ ). Usualmente esse valor depende do tamanho do parâmetro de distância ( $\sigma$ ) de Lennard-Jones dado por  $r_c \geq 2,5\sigma$ .

Para a simulação de hidrocarbonetos, vários modelos têm sido propostos na literatura para representar as moléculas de adsorvato. O modelo mais realista é o modelo que considera explicitamente tanto os átomos de carbono quanto os de hidrogênio (SMIT e MAESEN, 2008).

Entretanto, para reduzir o custo computacional e ter menos parâmetros para serem determinados, o modelo *United-Atom (UA)*, ou seja, “átomos unidos”, é utilizado na maioria dos estudos referenciados na literatura (DU et al. 1998; MACEDONIA et al. 1999; VLUGT et al. 1999; KHETTAR et al. 2002; LU et al. 2003; SMIT e KRISHNA, 2003; DUBBELDAM et al. 2004) entre outros.

Na abordagem *United-Atom*, uma consideração importante é a eficiência computacional em que o número de locais de interação é mantido o menor possível sem sacrificar a precisão. Segundo JAKOBTORWEIHEN et al. (2005), no modelo *United-Atom (UA)*, os grupos CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> ou CH são considerados como átomos individuais ou pseudoátomos, nos quais os átomos de hidrogênio não são explicitamente representados, pois nesse modelo o centro de van der Waals é usualmente localizado na posição do átomo mais pesado. Cada pseudoátomo é um único centro de interação.

### 2.3. Adsorção de Hidrocarbonetos em Zeólitas do tipo MFI

A adsorção de hidrocarbonetos tem sido sistematicamente investigada devido às suas diversas aplicações em processos de separação na indústria petroquímica e em processos catalíticos. JUNE et al. (1990) estudaram a adsorção de alcanos em Silicalita através de simulações no ensemble Grande Canônico, implementando o algoritmo Metropolis para o método Monte Carlo, em uma baixa fração de cobertura. Uma série de alcanos incluindo o metano, n-butano e três isômeros do hexano foram estudados utilizando uma representação atomística detalhada que permite inclusive torção entre as ligações. Neste trabalho, os autores propuseram um campo de força para a Silicalita, no qual apenas os átomos de oxigênio são centros de interação de forças do tipo van der Waals. Os autores argumentaram que os átomos de silício (Si) da estrutura não interagem, pois estão bloqueados pelos átomos de oxigênio na estrutura. Os valores previstos para a constante de Henry do metano, n-butano e hexano, concordam razoavelmente com os dados experimentais, assim como o calor de adsorção. A distribuição espacial das moléculas de adsorvato dentro da rede de poros foi determinada. Os resultados mostraram que os alcanos lineares como, n-butano e n-hexano preferem adsorver nos canais e evitam as interseções da Silicalita. Diferentemente, alcanos volumosos, como, 2- e o 3-metil pentano, ocupam as interseções dos canais que são mais espaçosas.

ABDUL-REHMAN et al. (1990) avaliaram experimentalmente a adsorção de substâncias simples e misturas de n-alcanos em zeólitas Silicalita na faixa de temperatura entre 275 - 350K em pressões até 1,723MPa. O cálculo do calor isostérico e da constante de Henry foram obtidos. Os dados foram modelados utilizando 5 diferentes isotermas que são: LRC (*Loading Ratio Correlation*), Toth,

Mathews e Weber, Jaroniec e Ruthven. O modelo de Toth foi o que melhor ajustou os dados experimentais dos componentes puros e das misturas. Observou-se que as isotermas de adsorção de hidrocarbonetos de cadeias carbônicas menores (C1 a C4) são do tipo I, sendo que na saturação a quantidade adsorvida ocupa 75-90% do espaço vazio da Silicalita. Os calores isostéricos determinados foram consistentes com os valores da literatura e aumentam em 10,08kJ/mol para cada grupo CH<sub>2</sub> adicionado. STACH et al. (1986) indicaram que o calor isostérico de adsorção de n-alcanos em Silicalita é independente da fração de cobertura, o que é fundamentado pela redução da isoterma de Toth em Langmuir para o metano e etano na faixa de temperatura do estudo, mas para o propano e butano, a isoterma de Toth é aplicável com  $t$  menor que 1, implicando heterogeneidade energética. Os autores sugerem em seu estudo que um modelo de homogeneidade energética seja desenvolvido para ser sempre consistente para esse adsorvente.

SMIT e SIEPMANN (1994) utilizaram o método de geração de configuração das espécies, denominado “*configuration-bias* Monte Carlo” para estudar a adsorção de n-alcanos em várias zeólitas. Os autores concluíram que o método é mais eficiente que os métodos convencionais. As simulações foram realizadas convenientemente no ensemble Grande Canônico. A adsorção dos alcanos (de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>) foi simulada para uma fração de cobertura quase zero. O calor de adsorção para alcanos (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) em Silicalita apresentaram bons resultados quando comparados com os dados experimentais. Além disso, as simulações preveem que o calor de adsorção do alcanos em Silicalita depende do comprimento da cadeia. O incremento do calor de adsorção por átomo de carbono é maior para alcanos longos do que para alcanos curtos. Isso se deve ao fato de alcanos longos adsorverem preferencialmente nos canais retos da Silicalita.

MAGINN et al. (1995) desenvolveram uma técnica de amostragem das espécies, chamada “*continuous configurational biased* Monte Carlo” que pode ser utilizada para simular eficientemente longas cadeias de carbono, tão longas quanto n-C<sub>25</sub>. Os resultados indicaram que em altas temperaturas, os n-alcanos ocupam todas as regiões acessíveis da rede de poros da Silicalita. À medida que a temperatura diminui para a temperatura ambiente, as cadeias curtas continuam a preencher todas as regiões da zeólita, enquanto que as cadeias longas (maiores que C<sub>8</sub>) se alinham ao longo dos canais retos. As variáveis macroscópicas, como

constante de Henry e calor isostérico, foram calculadas e comparadas com os valores experimentais e obtiveram bons resultados.

SUN et al. (1996) analisaram experimentalmente as isotermas de adsorção dos alcanos n-pentano até o n-decano através da análise gravimétrica em cristais de Silicalita com temperaturas variando entre 30° e 150°C e com pressões até 1333Pa. A equação virial foi utilizada para correlacionar os dados experimentais e calcular as constantes de Henry e calores isostéricos em regiões de baixa pressão. Foi observado que o comportamento da adsorção dessas substâncias não varia uniformemente com o aumento da cadeia carbônica. A variação entre as quantidades adsorvidas na saturação, calores de adsorção e a forma da isoterma, indicaram que o comportamento da adsorção do n-hexano e do n-heptano merecem atenção especial. Suas capacidades adsorptivas são ligeiramente superiores aos relatados na literatura e as isotermas desses dois compostos também apresentam uma região convexa, ou seja, um platô incomum em certa faixa de temperatura. Alcanos com até 7 carbonos podem ocupar de forma eficiente todos os poros da Silicalita. Para octanos e alcanos superiores, devido a maior quantidade de grupos CH<sub>2</sub>, passam a apresentar menor distribuição de densidade nos poros da zeólita.

KRISHNA et al. (1998) demonstraram um novo princípio de separação para misturas de alcanos lineares e ramificados (2-metil) na faixa de 5 a 7 átomos de carbono, por meio da adsorção através dos poros da Silicalita. Nesse novo método, as isotermas foram simuladas utilizando a configuração-bias Monte Carlo (CBMC). As simulações CBMC demonstram que em uma mistura de (2-metil) alcano com seu isômero linear, a pressões relativamente baixas ocorre, uma curiosa quantidade máxima adsorvida do (2-metil) alcano, sendo que este valor diminui para quase zero, com aumento da quantidade adsorvida do isômero linear, à medida que se aumenta a pressão. A alta seletividade de adsorção para alcanos lineares é devido a efeitos entrópicos. Os alcanos lineares adsorvem mais que os alcanos ramificados. Os cálculos para uma mistura 50 - 50% de n-hexano e 2-metil pentano, por exemplo, mostram que a maior seletividade de adsorção para o alcano linear tem o efeito de aumentar a quantidade adsorvida de n-hexano através da membrana da Silicalita quando comparado com o 2-metil pentano. Essa metodologia desenvolvida nesse trabalho serve para simular a adsorção de qualquer componente e suas misturas em diferentes tipos de adsorventes. Entretanto, não foi utilizada nenhuma evidência

experimental do comportamento das misturas testadas para corroborar as conclusões dos autores.

DU et al. (1998) realizaram simulações utilizando a configuração-bias Monte Carlo no ensemble Grande Canônico para calcular isotermas de adsorção dos compostos: metano, etano, propano, butano e misturas binárias de metano-etano, metano-propano e metano-butano em Silicalita. Os autores propõem um campo de força baseado no ajuste de todos os parâmetros de interação entre átomos diferentes, a partir das isotermas experimentais dos componentes puros. A comparação dos resultados das simulações com os dados experimentais mostram um bom acordo. Essas simulações indicam que é possível usar simulação para fazer razoáveis estimativas de adsorção de misturas baseadas em parâmetros de interação que tenham sido ajustados para os componentes puros. Foi verificada uma pequena inflexão na isoterma do etano à temperatura ambiente que é atribuído a uma distribuição de densidade quase uniforme sobre os vários canais da zeólita. Para simulações de misturas de metano-etano a baixa pressão, foi observado que o etano é adsorvido preferencialmente, enquanto que em altas pressões, o metano substitui o etano por causa de efeitos entrópicos.

KRISHNA et al. (2002) realizaram um abrangente estudo sobre adsorção de misturas de alcanos que estão na faixa de 1 a 7 átomos de carbono em zeólitas do tipo MFI, simulando com a configuração-bias Monte Carlo (CBMC). As características das isotermas de várias misturas, binárias, ternárias e quaternárias foram investigadas. Seu estudo mostrou a influência de dois tipos de efeito de entropia na adsorção de misturas. 1) O efeito da entropia surge devido às diferenças da quantidade máxima adsorvida dos componentes puros. O efeito de entropia favorece o componente com menor número de átomos de carbono, porque a molécula menor preenche mais facilmente as lacunas dentro da zeólita. 2) Os efeitos da entropia aparecem para misturas entre alcanos que diferem no grau de ramificação. Para uma mistura de alcanos lineares e mono-metil com o mesmo número de átomos de carbono, os efeitos de entropia favorecem o isômero linear, porque essas moléculas apresentam um formato que facilita sua acomodação dentro da estrutura da zeólita MFI. Para uma mistura de mono-metil e di-metil alcanos com o mesmo número de carbono, os efeitos de entropia favorecem o isômero mono. O efeito de entropia aparece quando a quantidade máxima adsorvida excede 4 moléculas por unidade de célula, quando todas interseções são ocupadas e

resultam na seguinte hierarquia de adsorção: alcanos lineares, mono-metil alcanos, di-metil alcanos. Em todos os casos, os resultados de simulação foram correlacionados com boa precisão utilizando a teoria de solução ideal adsorvida, em conjunto com a isoterma de Bi-Langmuir (IAST). Os autores não utilizaram dados experimentais de misturas para comprovar a eficiência do método/campo de força utilizado.

DUBBELDAM et al. (2004) apresentaram um novo modelo de campo de força que reproduz de forma precisa as propriedades de adsorção de alcanos lineares e ramificados em zeólitas. O campo de força foi gerado ajustando-se os parâmetros de modo a reproduzir fielmente as isotermas determinadas experimentalmente para as adsorções em zeólitas do tipo MFI em uma ampla faixa de pressões e temperaturas. Neste campo de força, não só os parâmetros de interação entre átomos diferentes foram ajustados, mas também os parâmetros de interação de CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH e C, além de propor novas equações e parâmetros para descrever os potenciais de interação entre átomos ligados (interação de ligação, ângulo e diedros). O campo de força proposto reproduz bem o calor isostérico, o coeficiente de Henry, entropias de adsorção e quantidades máximas adsorvidas. Os autores também mostraram que a extensão do campo de força da MFI para outras estruturas microporosas é também bem sucedida e pode ser uma ferramenta eficaz para resolver as inúmeras discrepâncias entre os conjuntos de dados experimentais. São 3 principais fontes de discrepância: a falta de dados experimentais em baixa pressão, a falta de dados experimentais em alta pressão e intervalos de equilíbrio curtos. Esses fatores podem explicar a grande dispersão nos valores relatados experimentalmente.

JAKOBTORWEIHEN et al. (2005) determinaram as isotermas de adsorção de vários alcenos e suas misturas em zeólitas tais como: Silicalita (MFI), TON, DD3R utilizando o Grande Canônico Monte Carlo (GCMC). Foi utilizada a técnica de amostragem *“configuration-bias Monte Carlo”*. Os parâmetros de interação de Lennard-Jones entre os átomos de oxigênio da Silicalita e os grupos CH<sub>2</sub> dos alcenos lineares foram determinados através de um ajuste dos resultados da simulação. A inflexão da isoterma do 1-hepteno foi investigada de forma detalhada. Esse trabalho mostrou que na região de inflexão, as moléculas de 1-hepteno alteram o seu comprimento se retraindo dependendo da sua localização. O comportamento da adsorção de misturas de alcenos-alcenos e alcenos-alcanos foi investigado através de simulações. Foi demonstrado que a Silicalita é adequada para separar

misturas de alcanos com diferentes números de carbonos, enquanto que para os alcanos com o mesmo número de átomos de carbono, a separação é difícil. Foi investigado também a possibilidade de se usar os parâmetros de Lennard-Jones em outras estruturas microporosas. De acordo com as isotermas simuladas para as zeólitas Theta-1 e DD3R e suas comparações com os dados experimentais, foi verificado a possibilidade de utilizar os mesmos parâmetros ajustados em outras zeólitas “*all*” Sílica.

BAI et al. (2013) propuseram um novo campo de força chamado TraPPE-zeo para zeólitas “*all*” Sílica, nos quais os parâmetros relativos às forças de dispersão e eletrostáticas para os átomos de oxigênio e silício, foram ajustados de modo a predizer a adsorção de n-heptano, propano, CO<sub>2</sub> e etanol para uma ampla faixa de pressões e temperaturas. Para alcançar a capacidade de se reproduzir o campo de força para outros tipos de moléculas, as cargas parciais e os locais de interação de Lennard-Jones foram colocados nos átomos de oxigênio e silício da zeólita, permitindo um melhor equilíbrio das interações eletrostáticas e dispersivas. Os autores reportaram bons resultados para a adsorção de outros hidrocarbonetos e metanol. Entretanto, não foi realizada uma análise sobre o comportamento em misturas.

### 3. METODOLOGIA

---

A simulação molecular é uma importante ferramenta capaz de correlacionar as propriedades termodinâmicas macroscópicas do sistema com as características microscópicas das espécies envolvidas através da representação geométrica/estrutural e energética das substâncias. Assim, é fundamental representar de forma adequada as espécies envolvidas, não apenas quanto a forma de sua geometria e estrutura, mas também com relação aos tipos e modelos utilizados para avaliar as interações entre os átomos constituintes das moléculas. No caso da adsorção é necessário, portanto, estabelecer os modelos moleculares e os potenciais de interação de adsorventes e adsorvatos, representados por seus campos de força.

Nesta seção são apresentados os modelos de campo de força utilizados para representar os alcanos e a zeólita (MFI) avaliada no presente trabalho, os detalhes da simulação, bem como os parâmetros e a descrição do método utilizado para o cálculo da quantidade adsorvida dos componentes puros e das misturas binárias.

#### 3.1. Modelo dos Alcanos

Neste trabalho, a adsorção de hidrocarbonetos lineares, ramificados e cíclicos em zeólita do tipo MFI foi avaliada. Para representar os hidrocarbonetos foi utilizado o modelo United-Atom (UA), proposto por RYCKAERT e BALLEMANS (1978). Nesse modelo os grupos  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}$  são considerados pseudoátomos. Cada pseudoátomo é um único centro de interação que interagem entre si através de forças de van der Waals. Como os hidrocarbonetos são, de modo geral, substâncias apolares, nenhuma carga é atribuída aos pseudoátomos. Segundo MAERZKE et al. (2009), o modelo UA tem sido muito utilizado por causa da sua eficiência computacional, pois o número de interações diminui sem alterar a precisão.

O campo de força TraPPE (*Transferable Potential for Phase Equilibria*) desenvolvido pelo grupo do Prof. Siepmann, disponível em ([www.chem-siepmann.oit.umn.edu/siepmann/trappe/index/HTML](http://www.chem-siepmann.oit.umn.edu/siepmann/trappe/index/HTML)) foi utilizado no presente

trabalho. No campo de força TraPPE, a energia potencial total é composta por duas contribuições:

$$U_{\text{total}} = U_{\text{ligado}} + U_{\text{não-ligado}} \quad (38)$$

O primeiro termo é utilizado para descrever as interações intramoleculares entre átomos ligados e pode ser decomposto em:

$$U_{\text{ligado}} = U_{\text{ligação}} + U_{\text{ângulo}} + U_{\text{torsão}} \quad (39)$$

Os seguintes modelos são utilizados para contabilizar a energia entre os átomos ligados. A variação de energia com relação ao comprimento da ligação ( $U_{\text{ligação}}$ ) é nula, pois o comprimento da ligação entre dois átomos é um valor fixo. A energia ( $U_{\text{ângulo}}$ ) relativo aos ângulos formados entre 3 átomos (*bending interaction*) é modelado por um oscilador harmônico:

$$U_{\text{ângulo}}(\theta) = \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 \quad (40)$$

No qual  $\theta$  é o ângulo formado entre os 3 átomos ligados,  $\theta_{\text{eq}}$  é o ângulo de equilíbrio e a constante da força representada por  $k_{\theta}$ .

A energia relativa aos diedros formada entre 4 átomos (*torsion interaction*), designada na Equação 39 por  $U_{\text{torsão}}$ , é modelada por uma função polinomial do tipo OPLS (*Optimized Potential for Liquid Simulation*), proposta por Jorgensen et al. em 1984:

$$U_{\text{torsão}}(\varnothing) = c_0 + c_1[1 + \cos(\varnothing)] + c_2[1 - \cos(2\varnothing)] + c_3[1 + \cos(3\varnothing)] \quad (41)$$

Sendo  $\varnothing$  o ângulo do diedro formado por quatro pseudoátomos ligados e  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  os valores das constantes do polinômio, cujos valores foram obtidos do campo de força TraPPE-UA.

A energia entre átomos não ligados pode ser de dois tipos: intra e intermolecular. Em ambos os casos esta energia é a soma das contribuições de forças de dispersão/repulsão (ou de van der Waals,  $U_{vdw}$ ) e forças eletrostáticas. Segundo o campo de força TraPPE-UA utilizado neste trabalho, as forças eletrostáticas não são contabilizadas e a energia de interação entre átomos não ligados é modelada pelo potencial de Lennard-Jones (LJ):

$$U_{vdw} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (42)$$

Sendo  $\epsilon_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$  os parâmetros do potencial de Lennard-Jones.

No caso das interações intramoleculares entre átomos não ligados foi utilizado um fator de escala. As interações entre átomos afastados por até 2 ligações não foram contabilizadas, enquanto que átomos afastados por 3 ligações tiveram sua interação contabilizada por um peso de 0,5 e átomos afastados por mais de 4 ligações tiveram sua interação contabilizada na totalidade (peso igual a 1).

Todos os valores dos parâmetros do campo de força TraPPE, foram otimizados a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor (MARTIN e SIEPMANN, 1998). A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros de LJ para todos os pseudoátomos envolvidos e a Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros relativos aos átomos ligados.

Tabela 5. Parâmetros de Lennard-Jones do campo de força TraPPE

Parâmetros de Lennard-Jones	$\sigma$ [Å]	$\epsilon/k_B$ [K]
Pseudoátomos		
CH <sub>4</sub>	3,73	148,0
CH <sub>3</sub>	3,75	98,0
CH <sub>2</sub>	3,95	46,0
CH	4,68	10,0

Tabela 6. Parâmetros do campo de força TraPPE

Comprimento da ligação		$r_0$ [Å]			
Tipo de ligação					
CH <sub>x</sub> - CH <sub>y</sub>		1,540			
Ângulo e Constante da força		$\theta$ [°]		$k_\theta/k_B$ [K/rad <sup>2</sup> ]	
Tipo do ângulo					
CH <sub>x</sub> - (C) - CH <sub>y</sub>		109,5		62500	
CH <sub>x</sub> - (CH) - CH <sub>y</sub>		112		62500	
CH <sub>x</sub> - (CH <sub>2</sub> ) - CH <sub>y</sub>		114		62500	
Parâmetros de torção dos Diedros		$c_0/k_B$ [K]	$c_1/k_B$ [K]	$c_2/k_B$ [K]	$c_3/k_B$ [K]
Tipo de torção					
CH <sub>x</sub> - (CH <sub>2</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) - CH <sub>y</sub>		0,00	355,03	-68,19	791,32
CH <sub>x</sub> - (CH)-(CH) - CH <sub>y</sub>		-251,06	428,73	-111,85	441,27
CH <sub>x</sub> - (CH <sub>2</sub> )-(CH) - CH <sub>y</sub>		-251,06	428,73	-111,85	441,27
CH <sub>x</sub> - (CH <sub>2</sub> )-(C) - CH <sub>y</sub>		0,00	0,00	0,00	461,29
CH <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) - CH <sub>2</sub> (ciclo, 6 mem*)		5073	6840	3509	63

$$* U_{\text{torção}}(\vartheta) = c_0 + c_1 \cos(\vartheta) + c_2 \cos(2\vartheta) + c_3 \cos(3\vartheta)$$

### 3.2. Modelo MFI

A estrutura utilizada no presente trabalho que fornece as coordenadas de posição da zeólita Silicalita, também chamada MFI, foi retirada do trabalho de OLSON et al. (1981). Sua estrutura ortorrômbica do tipo “*all Silica*”, com densidade de 1,785 g/cm<sup>3</sup> tem as seguintes dimensões: a = 20,04, b = 19,92 e c = 13,42 Å. Cada unidade de célula contém 288 átomos (apenas silício e oxigênio). Sua estrutura intracristalina é formada por dois tipos de canais: retos e zigue-zague que se cruzam nas denominadas intersecções. Como já discutido na revisão bibliográfica, dependendo do tamanho e característica de linearidade ou ramificações, os alcanos se distribuem preferencialmente nas intersecções ou canais retos (DU et al. 1998, KRISHNA et al. 2002 e DUNNE et al. 2003).

Visando correlacionar bem as isotermas na região de baixa pressão (região na qual se determina a constante de Henry), foi utilizado na simulação uma supercélula com 27 unidades de célula distribuídas uniformemente nas três direções (3x3x3), perfazendo um total de 7776 átomos.

Seguindo o trabalho de BEZUS et al. (1978), a estrutura da MFI foi considerada rígida. Foi utilizado o campo de força proposto por JUNE et al. (1990), no qual apenas os átomos de oxigênio apresentam interação com outros átomos. Segundo JUNE et al. (1990) e vários outros autores como LU et al. (2005), isso acontece porque os átomos de silício estão bloqueados pelos átomos de oxigênio, assim sua contribuição para o potencial total passa a ser pequena. Nesse modelo de campo de força, nenhuma interação eletrostática foi considerada. A interação por forças de van der Waals é modelada pelo potencial de Lennard-Jones, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de Lennard-Jones do campo de força utilizado para a Silicalita.

Referência	Parâmetros		Cargas Parciais	
	O-O	Si-Si	O-O	Si-Si
June et al. (1990)	$\epsilon/k_B = 89,6 \text{ K}$ $\sigma = 2,806 \text{ \AA}$		0 e	0 e

### 3.3. Regras de Combinação

Para se realizar as simulações de forma preditiva é necessário ainda, determinar os parâmetros relativos às interações entre átomos diferentes, os parâmetros cruzados ( $\epsilon_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$ ) quer seja entre, o oxigênio da MFI e um dos átomos dos alcanos que contribuem para as forças de interação adsorvente-adsorvato, ou, entre átomos diferentes adsorvidos que contabilizam as interações adsorvato-adsorvato. Para calcular os parâmetros entre átomos diferentes, as regras de combinação comumente utilizadas são: a média geométrica para calcular  $\epsilon_{ij}$  proposto por BERTHELOT (1889), e as médias aritméticas para o cálculo do  $\sigma_{ij}$  proposto por LORENTZ (1881). Entretanto, essas regras de combinação simples podem levar a grandes erros na predição dos parâmetros de Lennard-Jones e conseqüentemente na descrição de misturas (DELHOMMELLE e MILLIÉ, 2001; BODA e RENDERTSON, 2008; WALDMAN e HAGLER, 1993). WALDMAN e HAGLER, 1993 reportaram grandes erros de até 50% em misturas de gases raros. Também, quando observando os parâmetros ajustados para adsorção de hidrocarbonetos em zeólitas propostos por DUBBELDAM et al. 2004, é possível

perceber que o parâmetro  $\varepsilon_{ij}$  para átomos diferentes são maiores que os valores obtidos pelas regras de combinação geométrica e aritmética. Baseado nessas observações, e também nos resultados reportados por ROMANIELO et al. (2015) que indicaram que o tamanho relativo da molécula tem um efeito fundamental no comportamento azeotrópico de adsorção, propõe-se nesse trabalho, uma nova regra de combinação denominado R2.

Neste presente trabalho, duas regras de combinação foram avaliadas para o cálculo do parâmetro  $\varepsilon_{ij}$ , a regra dada pela média geométrica, proposta por BERTHELOT (1898) (Equação 43) aqui denominada Regra 1 (R1), e a regra proposta Regra 2 (R2) (Equação 44).

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad (43)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\frac{\sigma_i}{\sigma_j} \varepsilon_{ii} + \frac{\sigma_j}{\sigma_i} \varepsilon_{jj}}{2} \quad (44)$$

Essa regra (R2) se reduz à média aritmética em duas diferentes condições:

- Quando os parâmetros relativos ao tamanho dos átomos são iguais ( $\sigma_i = \sigma_j$ ).
- Quando o produto entre os dois parâmetros de LJ são iguais ( $\sigma_i \varepsilon_{ii} = \sigma_j \varepsilon_{jj}$ ).

O parâmetro  $\sigma_{ij}$  foi determinado em ambos os casos (R1 e R2) através da média aritmética (Equação 45) proposto por LORENTZ (1881).

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (45)$$

### 3.4. Detalhes da Simulação

Segundo DU et al. (1998), isotermas de adsorção são convenientemente calculadas utilizando simulações de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico. Entretanto, para cadeias de hidrocarbonetos longas, a simulação utilizando o método Monte Carlo é bastante complexa e requer algoritmos eficientes para os

movimentos de inserção, em especial para regiões próximas a saturação. Por essa razão, o código aberto Cassandra V.1.2 foi utilizado nas simulações do presente trabalho. Esse código, desenvolvido pelo grupo do Prof. Edward Maginn, da Universidade de Notre Dame (USA), implementa os principais ensembles, podendo simular qualquer número de moléculas, incluindo espécies cíclicas e líquidos iônicos.

O código é apresentando em publicação recente SHAH et al. (2017) e apresenta um algoritmo sofisticado para eficientemente amostrar os movimentos. A molécula é decomposta em fragmentos e para cada fragmento é gerado uma biblioteca associada as suas possíveis conformações em uma dada temperatura. Por exemplo, baseado no modelo *United-Atom*, a molécula de pentano quando decomposta em fragmentos, gera três fragmentos terminais (1 e 2), constituído por dois pseudoátomos de carbono (C3-C2) e (C2-C3), e, um fragmento (3) composto por dois pseudoátomos de carbono central (C2-C2) (Figura 9).

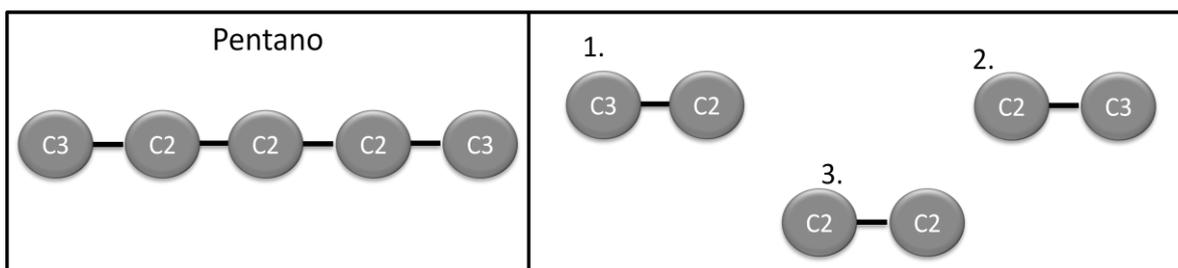


Figura 9. Representação esquemática dos fragmentos da molécula de pentano.

Segundo SHAH et al. (2017), o uso de fragmentos permite uma análise intramolecular e também garante uma amostragem correta das distribuições dos ângulos de ligação durante os movimentos. A amostragem dos fragmentos é realizada através de movimentos aleatórios e o critério de Metropolis é utilizado para aceitar ou rejeitar o movimento, conforme descrito no tópico 2.2.3 desta dissertação.

As isotermas de adsorção foram obtidas através das simulações GCMC, nas quais o *box* tem a forma e dimensão da supercélula utilizada. Nas simulações foi utilizado um raio de corte, isto é, um *cutoff* de 14 Å, com correção de cauda. Os movimentos de translação, inserção e deleção, rotação e *regrowth* (quando o caso), foram utilizados com igual probabilidade. O número de passos de Monte Carlo utilizados para a equilibração foi variável, pois a equilibração está diretamente ligada ao tamanho das moléculas, quanto maior a molécula maior o número de passos utilizados. Para isotermas de hidrocarbonetos simples como o metano puro, foram

utilizados  $2 \times 10^6$  passos para obter a equilibração e posteriormente mais  $2 \times 10^6$  passos para a produção, de onde se obtém os valores médios. No entanto, para hidrocarbonetos, por exemplo, o n-hexano puro, o 2-metil pentano puro e o ciclo-hexano puro, foram utilizados  $5 \times 10^6$  passos em cada etapa visto que são moléculas maiores e que se decompõem em um número maior de fragmentos. Com relação aos binários envolvendo a simulação de propano-butano e 2-metil pentano e n-hexano, foram utilizados  $40 \times 10^6$  passos em cada etapa para.

A partir dos dados de adsorção dos componentes puros simulados, foram obtidos os valores referentes à constante de Henry e ao calor isostérico. A constante de Henry foi avaliada diretamente pela equação que a define (Equação 46).

$$K_H = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{\langle N \rangle}{P} \quad (46)$$

Sendo  $K_H$  a constante de Henry definida como a inclinação limite de uma isoterma quando  $P \rightarrow 0$ . Dessa forma, quando o regime de Henry é estabelecido, o número de moléculas adsorvidas é proporcional à pressão (P), (Equação 47).

$$N = K_H P \quad (47)$$

No entanto, alguns cuidados foram tomados, como, garantir que a pressão seja baixa o suficiente para que a fração de cobertura tenda a zero, mas que também tenha um número suficiente de moléculas adsorvidas para assegurar uma média estatística significativa, pois ao final das simulações de adsorção os valores médios das variáveis de saída são calculados. As simulações nessa região devem garantir uma isoterma linear.

O calor isostérico de adsorção foi calculado utilizando a abordagem proposta por VUONG e MONSON (1996), na qual o calor isostérico é obtido através da Equação 48.

$$q_{Ads} = H^{(b)} - \left( \frac{\partial U^{(a)}}{\partial N^{(a)}} \right)_{T, \underline{V}^{(a)}} \quad (48)$$

Sendo  $H^{(b)}$  a entalpia na fase *bulk* e o termo da derivada obtido a partir das simulações na fase adsorvida (Equação 49).

$$\left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial N}\right)_{T,\underline{V}} = \frac{\langle \underline{UN} \rangle - \langle \underline{U} \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (49)$$

No qual  $\underline{U}$  é a energia interna da fase adsorvida (a).

### 3.5. Adsorção de componente Puro

As isotermas de adsorção de gases puros são convencionalmente descritas em termos da quantidade adsorvida da espécie a uma dada temperatura em função da pressão na fase gasosa. No equilíbrio entre as fases, o potencial químico do adsorvato na fase adsorvida e na fase gasosa a uma dada temperatura e pressão, deve ser o mesmo. Portanto, para obter a isoterma de adsorção utilizando o *ensemble* grande canônico (GCMC), é necessário estabelecer primeiramente uma relação quantitativa entre potencial químico e pressão para assim determinar a concentração de equilíbrio do adsorvato dentro do adsorvente.

Dessa forma, o método de adsorção utilizado no presente trabalho pode ser dividido em duas etapas: Simulação Fase Fluida e Simulação Fase Adsorvida.

#### 3.5.1. SIMULAÇÃO FASE FLUIDA

Muitos trabalhos (SMIT e SIEPMANN, 1994 e SMIT, 1995; DU et al., 1998; VLUGT et al. 1999; KRISHNA et al. 2002; DUBBELDAM et al 2004; entre outros), utilizam uma técnica para determinar inicialmente o potencial químico de referência do fluido no estado de gás ideal em que apenas interações intramoleculares são avaliadas para posteriormente correlacionar a fugacidade do adsorvato a um modelo de uma equação de estado pré-selecionada. Neste trabalho, uma metodologia diferente foi adotada.

A fim de obter uma relação entre potencial químico e pressão, foram realizadas simulações GCMC na fase fluida para os adsorvatos na temperatura desejada. Nessas simulações, o potencial químico aparente foi avaliado, tendo como

variáveis de saída, pressão, densidade na fase gasosa, energia interna e entalpia. A adequação entre o potencial químico e pressão obtida foi observada em relação à descrição da densidade do fluido. Os resultados das simulações foram comparados com o banco de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST). Assim, para o modelo de campo de força do adsorvato selecionado, foi obtida uma relação entre o potencial químico da espécie e pressão na fase gasosa. Entretanto, devido à inexistência de dados do NIST para comparação para as espécies 2,2-dimetil butano e 3-metil pentano, foi utilizada uma metodologia diferente, na qual a pressão foi calculada através da equação de Peng-Robinson (Equação 50) e comparada com a pressão simulada.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a \alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (50)$$

Na qual,  $\omega$  é o fator acêntrico das espécies,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $Z$  é o fator de compressibilidade. Os parâmetros são calculados através das Equações 51 a 55.

$$a = \frac{0,457235 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (51)$$

$$b = \frac{0,077796 R T_c}{P_c} \quad (52)$$

$$\alpha = [1 + k(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (53)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (54)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (55)$$

Em seguida, foram estimados os respectivos desvios médios (DM) e desvios médios relativos (DMR) entre o valor de pressão simulado e o calculado através da

equação de Peng-Robinson. As seguintes equações foram utilizadas para avaliação de DM e DMR, respectivamente:

$$DM = 100 \frac{P_{calculada} - P_{simulada}}{P_{simulada}} \quad (56)$$

$$DMR = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{calculada\ i} - P_{simulada\ i}}{P_{simulada\ i}} \right| \quad (57)$$

### 3.5.2. SIMULAÇÃO DA ADSORÇÃO

Realizada a simulação na fase fluida, os valores de potencial químico e pressão foram utilizados como parâmetros de entrada na simulação da adsorção, pois, como dito anteriormente, se tratando de uma simulação GCMC em que o sistema encontra-se em equilíbrio, o potencial químico da fase fluida é igual ao potencial químico da fase adsorvida. As isotermas de adsorção foram obtidas através das simulações GCMC, nas quais o *box* tem a forma ortogonal e dimensão da supercélula utilizada,  $a = 60,21$ ,  $b = 59,76$  e  $c = 40,26 \text{ \AA}$ .

Neste trabalho, foi avaliada a adsorção de hidrocarbonetos de cadeia normal, ramificada e cíclicos em zeólitas do tipo MFI em diferentes temperaturas (Tabela 8). Os dados de adsorção dos componentes puros simulados foram comparados com dados experimentais, bem como os valores calculados referentes à constante de Henry e ao calor isostérico.

Tabela 8. Hidrocarbonetos puros utilizados nas simulações.

Adsorvatos puros	Temperatura
C1, C2, C3, C4	300 - 338 - 373 K
C5	300 - 323 - 342 K
C6	300 - 343 - 373 K
2MP, 3MP, 2,2-DMB, C6, CicloC6	423 K

### 3.6. Adsorção de misturas binárias

Embora a aplicação dos processos de adsorção envolva misturas, como o processo de separação de misturas de alcanos fundamental para as indústrias

petroquímicas (KRISNHA et al. 2002); o número de estudos de adsorção de misturas (experimentais e teóricos/simulação) em Silicalita, é significativamente menor que os estudos envolvendo componentes puros. Dessa forma, desenvolver uma metodologia preditiva para avaliação de novos materiais e separação de misturas, torna-se uma saída atrativa no estudo de fenômenos adsorptivos.

### 3.6.1.SIMULAÇÃO FASE FLUIDA

Assim como na simulação da adsorção de componentes puros, realizou-se previamente uma simulação GCMC na fase fluida para cada componente a fim de encontrar uma relação entre o potencial químico e a pressão em uma dada temperatura. Com os parâmetros de saída da simulação na fase fluida para cada componente, é possível obter o potencial químico relacionado à pressão parcial experimental fornecida utilizando a metodologia descrita abaixo:

No equilíbrio de fases, tem-se (Equação 58).

$$d\mu_i = RTd\ln f_i \quad (58)$$

Para uma solução ideal,

$$\mu_i(T, P, y_i) = \mu_i(T, P) + RT\ln(y_i) \quad (59)$$

Assim, conhecido o potencial químico do hidrocarboneto puro, na temperatura e pressão de interesse, e sua fração molar na mistura, é possível estimar o potencial químico da espécie na mistura em fase gasosa, considerando inicialmente a mistura uma solução ideal (Equação 59). Com está estimativa para os dois componentes da mistura, se realiza uma nova simulação na fase fluida envolvendo os 2 componentes. A pressão e composição obtidas podem então ser contrastadas com os valores desejados (experimentais). Caso a pressão total do sistema atenda uma tolerância de até 2% do valor estabelecido, os potenciais químicos de solução ideal são tomados como verdadeiros e utilizados para simulação da adsorção da mistura.

Em geral, para os sistemas a baixa pressão, esta estimativa atende as especificações. Quando, o desvio na pressão não atende a tolerância, modificações

no potencial químico das espécies são realizadas até se obter o correto potencial químico das espécies em mistura na fase gasosa.

### 3.6.2.SIMULAÇÃO FASE ADSORVIDA

Com os valores de potencial químico de cada componente obtidos pela simulação na fase fluida, a quantidade adsorvida de cada espécie a uma dada temperatura e pressão, pode ser obtida através da simulação GCMC da adsorção de maneira análoga à simulação de um componente.

No presente trabalho, foi avaliada a adsorção de misturas binárias de hidrocarbonetos em zeólitas do tipo MFI em diferentes temperaturas (Tabela 9). Os dados de adsorção das misturas simuladas foram comparados com dados experimentais e dados previamente simulados.

Tabela 9. Binários avaliados nas simulações.

Binários	Temperatura (K)	Pressão (bar)	Ref. Bibliográfica experimental
C1-C2	300	3,45	Abdul-Rehman et al. (1990)
C1-C2	300	6,55	Abdul-Rehman et al. (1990)
C1-C3	300	3,45	Abdul-Rehman et al. (1990)
C2-C3	300	3,45	Abdul-Rehman et al. (1990)
C1-C4	300	3,45	Abdul-Rehman et al. (1990)
2MP-C6	433	0,066	Schuring et al. (2001)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na presente dissertação. Primeiramente será abordada a determinação das isotermas de adsorção dos componentes puros em zeólitas do tipo MFI utilizando duas regras de combinação: a regra de Lorentz-Berthelot aqui denominada Regra 1 (R1) e a regra de combinação similar àquela proposta por ROMANIELO et al. (2015), denominada Regra 2 (R2), bem como os resultados obtidos das simulações na fase fluida. Em seguida, a obtenção das isotermas de adsorção dos isômeros do n-hexano e por fim, serão apresentados os resultados das simulações das misturas binárias de alcanos de cadeia normal e ramificada.

A fim de quantificar e comparar os valores dos parâmetros de interação cruzados de energia de Lennard-Jones, a Figura 10 mostra esses valores calculados através da regra de combinação de Lorentz-Berthelot (Equação 39) e da regra de combinação proposta (Equação 40).

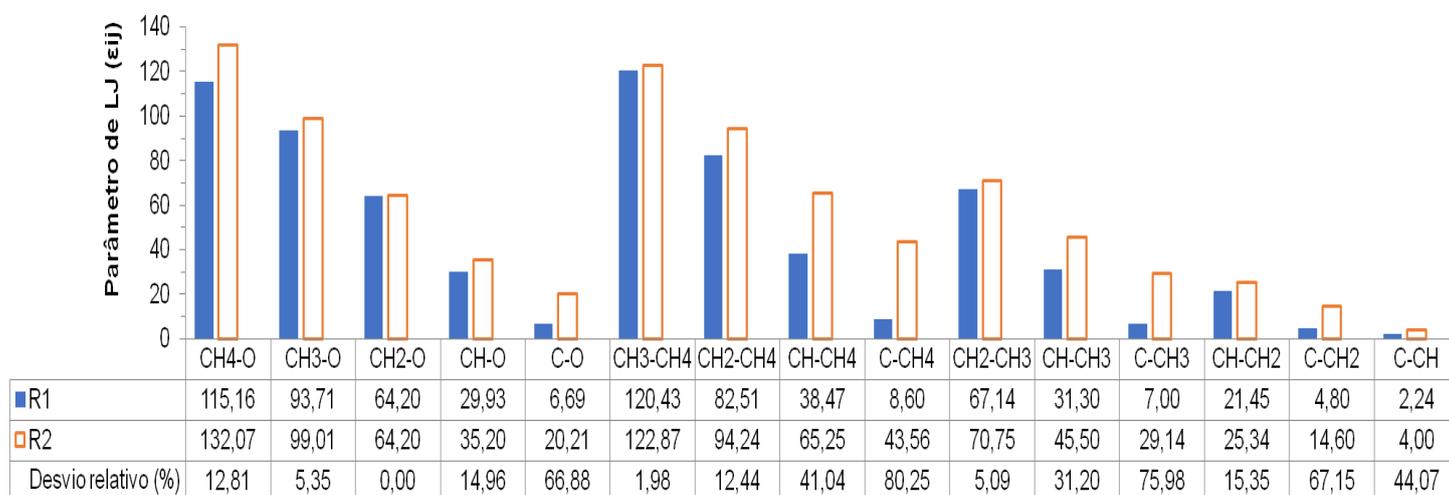


Figura 10. Comparação dos parâmetros de interação cruzados ( $\epsilon_{ij}$ ) calculados através da Regra de combinação proposta (R2) e Regra de combinação de Lorentz-Berthelot (R1).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 10, verifica-se que a regra de combinação, análoga àquela proposta por ROMANIELO et al. (2015), aqui denominada (R2) sempre aumenta o valor do parâmetro de energia cruzado de Lennard-Jones para cada par de átomo analisado, em comparação com a regra

clássica de Lorentz-Berthelot (R1), aumentando dessa forma a energia de interação entre átomos diferentes.

#### **4.1. Adsorção de monocomponentes de alcanos em MFI**

##### **4.1.1. ADSORÇÃO DE N-ALCANOS EM MFI**

Como apresentado na metodologia, de modo contrário a maioria dos trabalhos publicados na literatura (SMIT, 1995; DU et al. 1998; VLUGT et al. 1999; KHETTAR et al. 2002; KRISHNA et al. 2002; DUNNE et al. 2003; PASCUAL et al. 2003; DUBBELDAM et al. 2004; entre outros) em que os autores fazem uma simulação de gás ideal para se obter o potencial químico de referência e posteriormente utilizar a fugacidade do adsorvato correlacionada a um modelo de equação de estado; o presente trabalho obtém a relação entre o potencial químico e pressão, para o campo de força selecionado para descrever o fluido, através de simulações GCMC na fase fluida, tendo como variáveis de saída, pressão, densidade na fase gasosa, energia interna e entalpia. A validade do campo de força selecionado para o fluido, bem como das propriedades obtidas é avaliada através da adequação dos dados de densidade obtidos.

As Figuras 11 e 12 apresentam o comportamento ( $\mu, P, \rho$ ) para os hidrocarbonetos: metano (C1) e etano (C2); propano (C3) e n-butano (C4) respectivamente, nas temperaturas 300, 338 e 373K, enquanto que na Figura 13 são apresentados os resultados para o n-pentano (C5) a 300, 323 e 343K e para o n-hexano (C6) a 300, 343 e 373K.

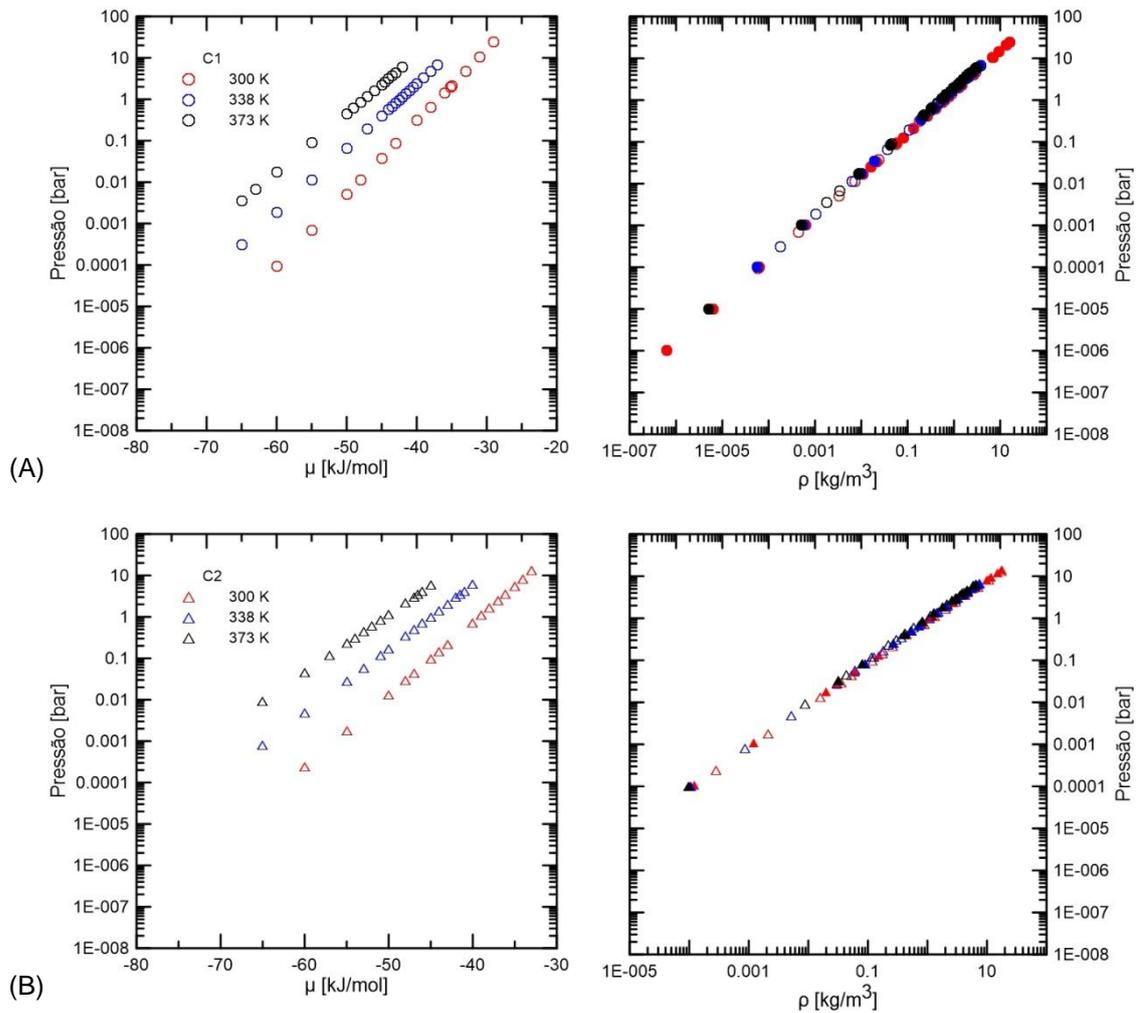


Figura 11. Representação gráfica do comportamento ( $\mu, P, \rho$ ) dos componentes puros na fase gasosa. (A) metano e (B) etano. Símbolos abertos para os dados simulados e símbolos fechados para os dados do NIST.

De acordo com os resultados exibidos na Figura 11, verifica-se que a relação entre o potencial químico e pressão na fase fluida para os hidrocarbonetos (C1 e C2), pode ser descrita pelo modelo de campo de força TraPPE *United Atom*, na região de pressão avaliada. Esta validação pode ser feita, uma vez que os dados de densidade do fluido, nas condições de temperatura e pressão testadas estão de acordo com os dados de referência do comportamento PVT do fluido, disponíveis no banco de dados do NIST.

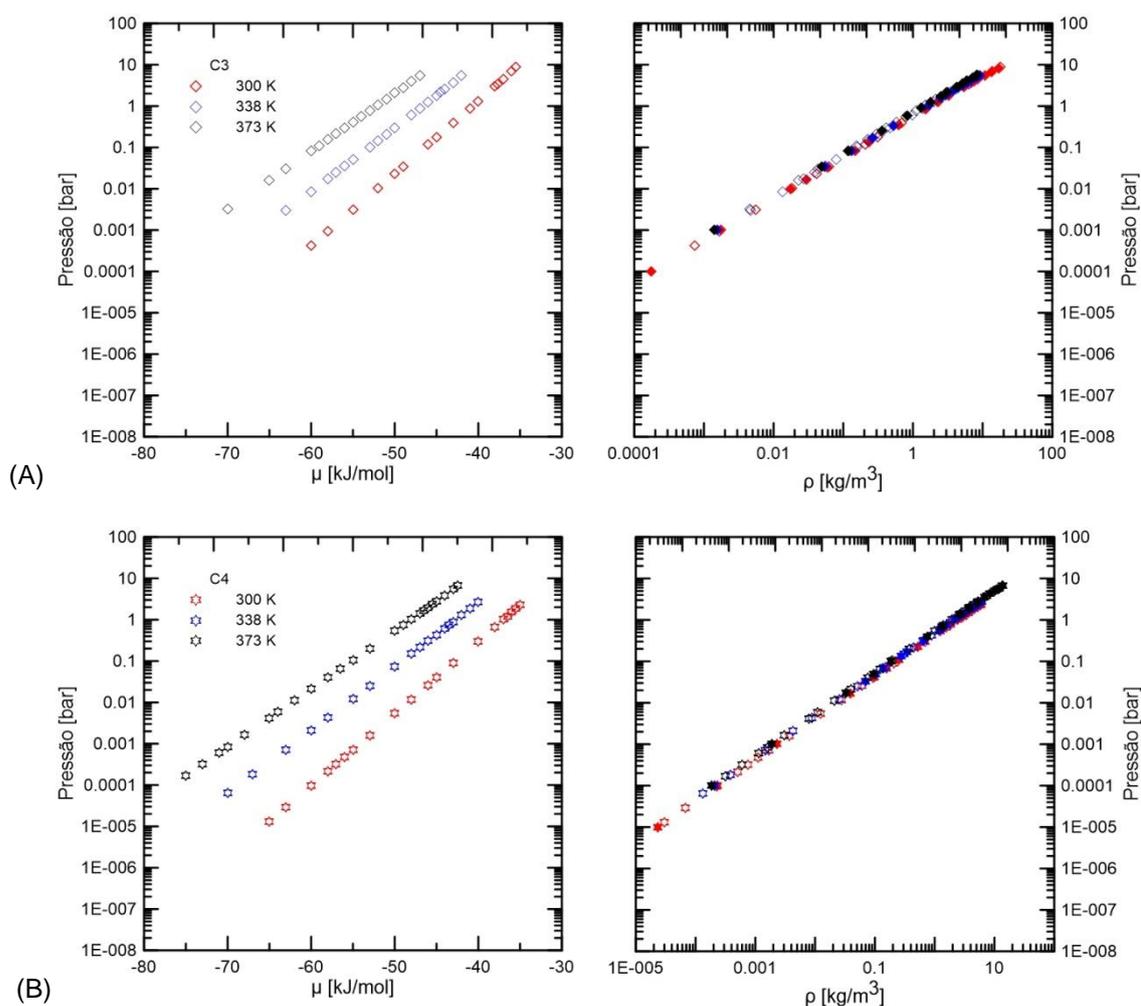


Figura 12. Representação gráfica do comportamento ( $\mu, P, \rho$ ) dos componentes puros na fase gasosa. (A) propano e (B) butano. Símbolos abertos para os dados simulados e símbolos fechados para os dados do NIST.

De forma análoga, através dos resultados exibidos na Figura 12 também é possível verificar que a relação entre o potencial químico e pressão na fase fluida para os hidrocarbonetos (C3 e C4), pode ser descrita pelo modelo de campo de força TraPPE *United Atom*, na região de pressão avaliada.

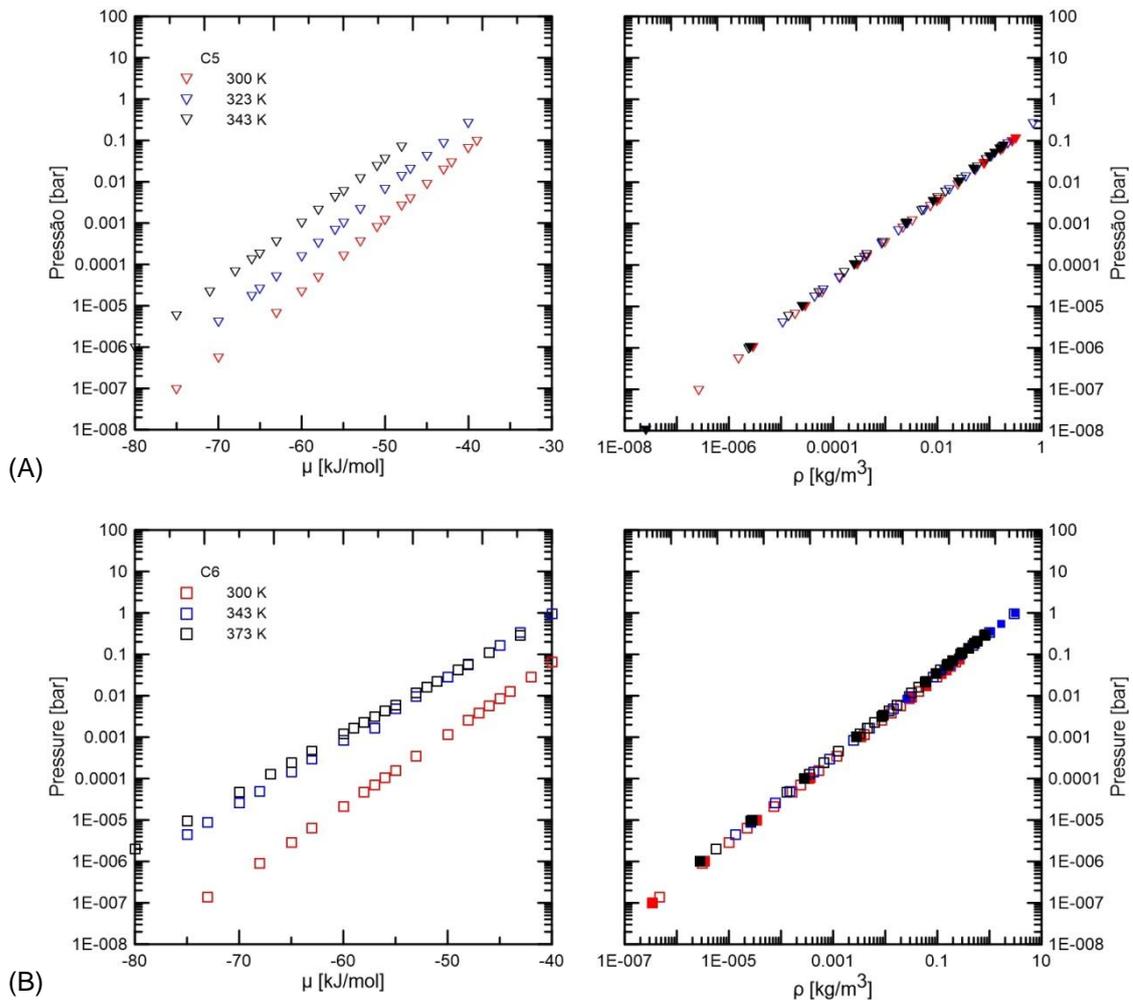


Figura 13. Representação gráfica do comportamento ( $\mu, P, \rho$ ) dos componentes puros na fase gasosa. (A) n-pentano e (B) n-hexano. Símbolos abertos para os dados simulados e símbolos fechados para os dados do NIST.

Baseado nos resultados obtidos para o n-pentano e n-hexano (Figura 13), verifica-se que a relação entre o potencial químico e pressão na fase fluida, também pode ser descrita pelo modelo de campo de força TraPPE *United Atom*, na região de pressão avaliada. Esta validação pode ser feita, uma vez que os dados de densidade do fluido, nas condições de temperatura e pressão testadas estão de acordo com os dados de referência do comportamento PVT do fluido, disponíveis no banco de dados do NIST.

De maneira geral, dados experimentais de adsorção são obtidos a partir de diferentes técnicas, diferentes formas de preparação e diferentes formas de adsorventes (*pellets* ou pó), contribuindo assim para divergências entre os dados experimentais. Portanto, é de fundamental importância determinar essas incertezas para a discussão dos resultados. Os dados experimentais de adsorção da literatura

para as espécies de n-alcanos, tais como, metano, etano, propano e butano, foram comparados entre si e estão apresentados na Figura 14 e os dados experimentais de adsorção do n-hexano estão apresentados na Figura 15. Como os dados experimentais são escassos para algumas espécies, o n-pentano não foi comparado com outras referências experimentais, pois foi encontrado na literatura somente o trabalho de SUN et al. (1996).

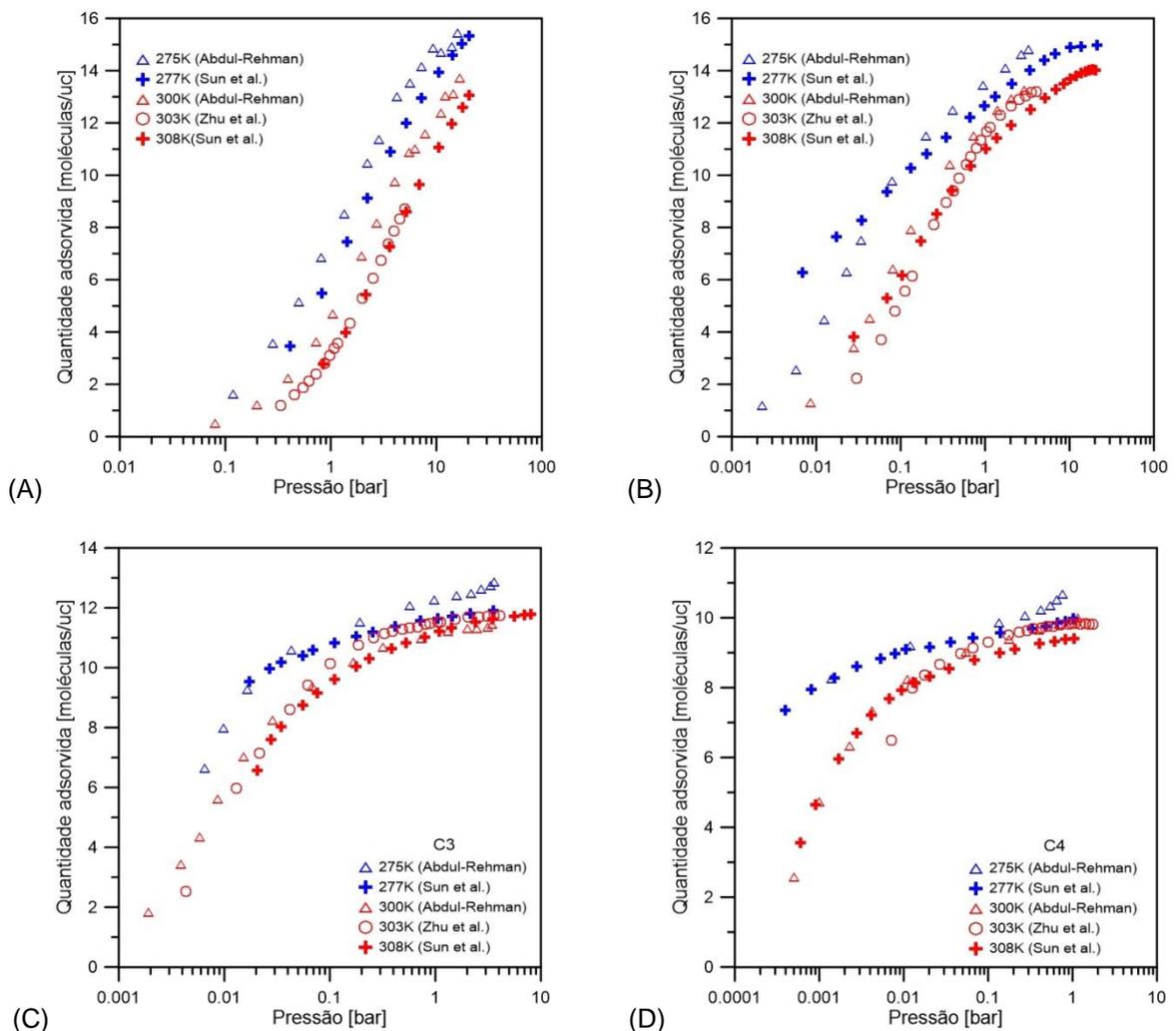


Figura 14. Isotermas de adsorção experimentais dos n-alcanos em MFI: (A) metano, (B) etano, (C) propano e (D) butano em diferentes temperaturas. Dados experimentais do ZHU et al. (2000) e (2001), ABDUL-REHMAN et al. (1990), SUN et al. (1998).

É possível observar que existe uma grande variância entre os dados reportados para uma mesma temperatura. Por exemplo, para o caso dos dados experimentais de adsorção do metano a 275K e 0,9bar em MFI, existe uma variação de 1,6moléculas/uc e essa variação continua ao longo da isoterma até 8bar. Para o

caso do etano em MFI, a variação entre os dados experimentais a 275K em MFI atinge 3moléculas/uc a 0,01bar e cai para 1molécula/uc a 1bar. Observa-se que os dados experimentais do propano também variam entre si a uma mesma temperatura em MFI, em torno de 1molécula/uc a 275K. No caso do butano em MFI, essa diferença entre os dados chega a 1,4moléculas/uc em 0,01bar a 300K.

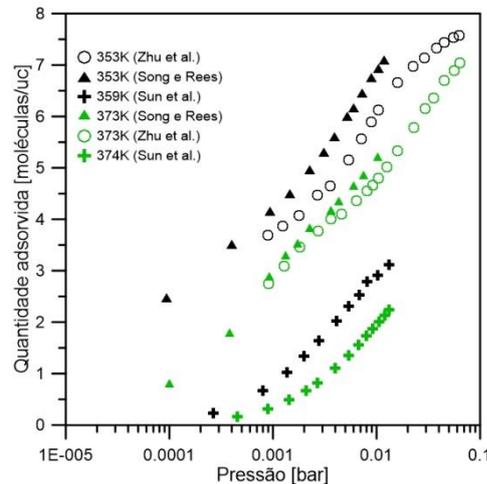


Figura 15. Isotermas de adsorção experimentais do n-hexano em MFI em diferentes temperaturas. Dados experimentais do Zhu et al. (2001), Sun et al. (1996) e (1998) e Song e Rees (1997).

Os dados de adsorção do n-hexano em MFI apresentam uma variância tanto em número de moléculas que chega a atingir 3moléculas/uc a 373K e 353K entre os dados do SUN et al. (1996) e do SONG e REES (1997), quanto entre as isotermas do trabalho do SUN et al. (1996) em que a isoterma a 359K está mais próxima da isoterma a 374K do que das outras isotermas a 353K.

É sabido que a fase fluida está em equilíbrio com a fase adsorvida logo, o potencial químico de cada espécie é o mesmo nas duas fases. Com a relação  $\mu(T)$  versus  $(P)$  da fase fluida, as quantidades adsorvidas são obtidas através das simulações GCMC na fase adsorvida.

As Figuras 16 e 17 mostram os resultados obtidos para a predição da adsorção dos alcanos lineares (C1 e C2) e (C3 e C4) em Silicalita ou MFI nas temperaturas 300, 338 e 373K, respectivamente. As Figuras 16.A, 16.C, 17.A 17.C apresentam os resultados das simulações do metano, etano, propano e butano, respectivamente nas três temperaturas avaliadas. Os resultados da simulação são comparados com os dados experimentais obtidos da literatura. A simulação (R1) fez

uso da regra de combinação Lorentz-Berthelot e na (R2) foi utilizada a regra de mistura proposta.

As Figuras 16.B, 16.D, 17.B e 17.D apresentam a comparação entre os resultados de simulação obtidos na presente dissertação utilizando as regras R1 e R2, com dados previamente simulados na temperatura de 300K.

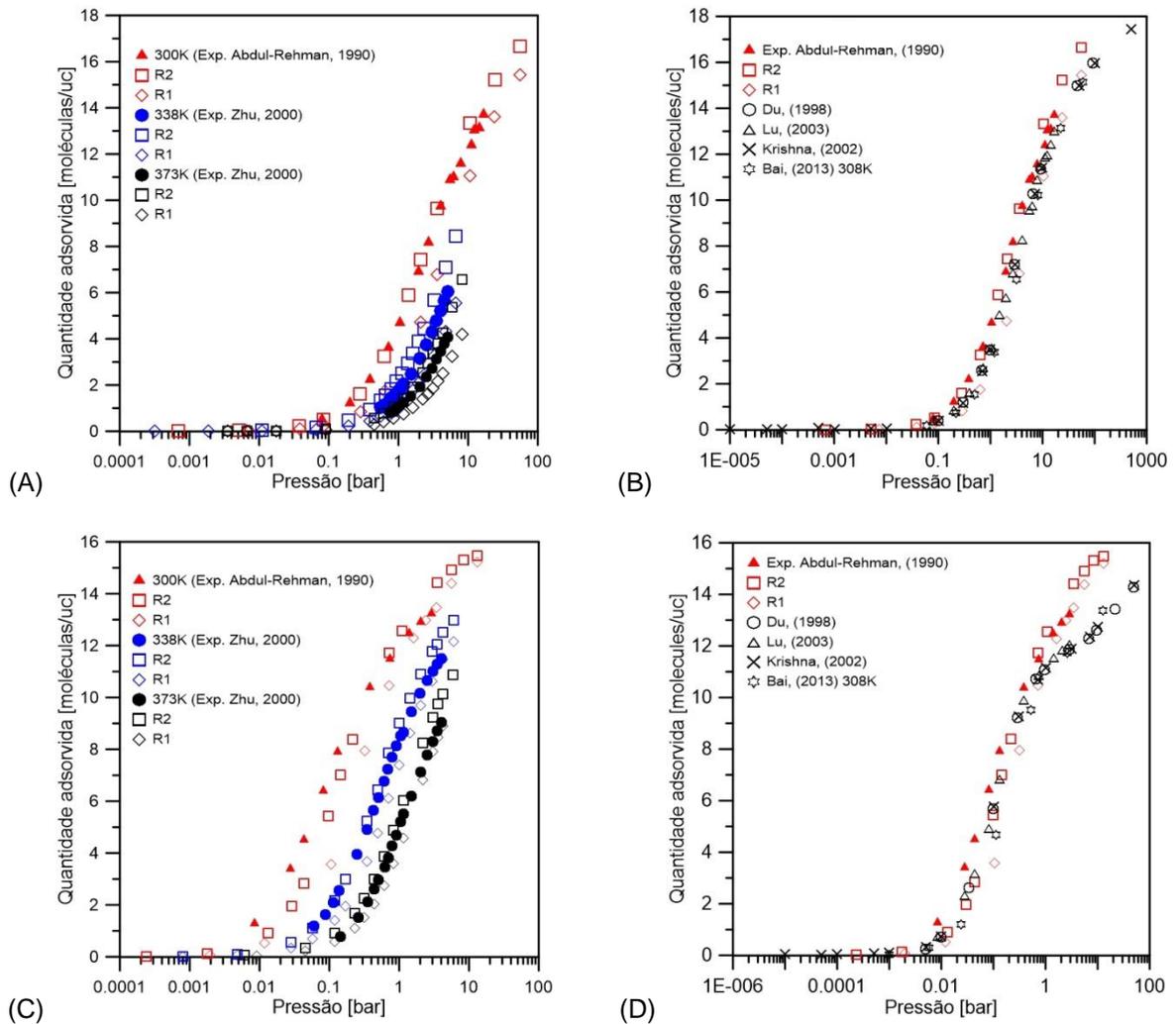


Figura 16. Isothermas de adsorção dos n-alcenos. (A) e (B) metano, (C) e (D) etano em MFI em diferentes temperaturas.

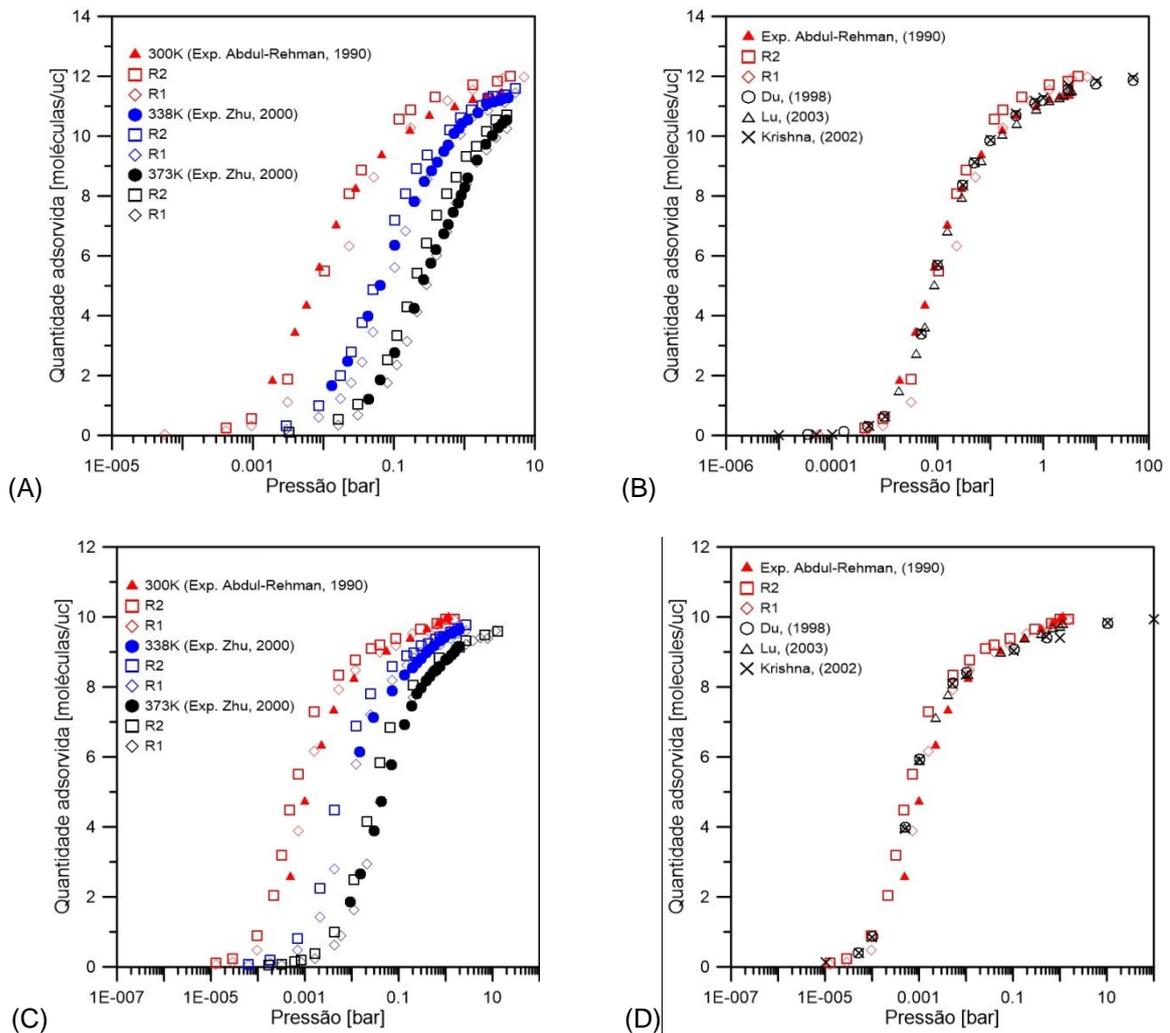


Figura 17. Isotermas de adsorção dos n-alcenos em MFI. (A) e (B) propano, (C) e (D) butano a diferentes temperaturas.

Observa-se que para os alcanos (C1, C2 e C3) Figuras 16.A, 16.C e 17.A, o uso da regra de combinação R2 representou melhor os dados experimentais de adsorção nas três temperaturas testadas. Para o caso do butano (Figura 17.C), as regras de combinação R1 e R2 tiveram desempenho equivalente, alternando o melhor desempenho em função da temperatura e pressão.

Na maioria dos estudos de simulação referidos, os parâmetros cruzados de Lennard-Jones são ajustados para melhor descrever as propriedades adsorptivas, como, capacidade de adsorção, calor isostérico de adsorção e constante de Henry. Verifica-se na Figura 16 (Figuras B e D) e na Figura 17 (Figuras B e D) que o uso de regra de combinação pode descrever de modo equivalente Figuras (16.B e 17.B) e em alguns casos com relativa superioridade Figuras (16.D e 17.D), quando

comparados com as simulações que utilizaram o campo de força com os parâmetros ajustados (DU et al. 1998, KRISHNA et al. 2002 e LU et al. 2003).

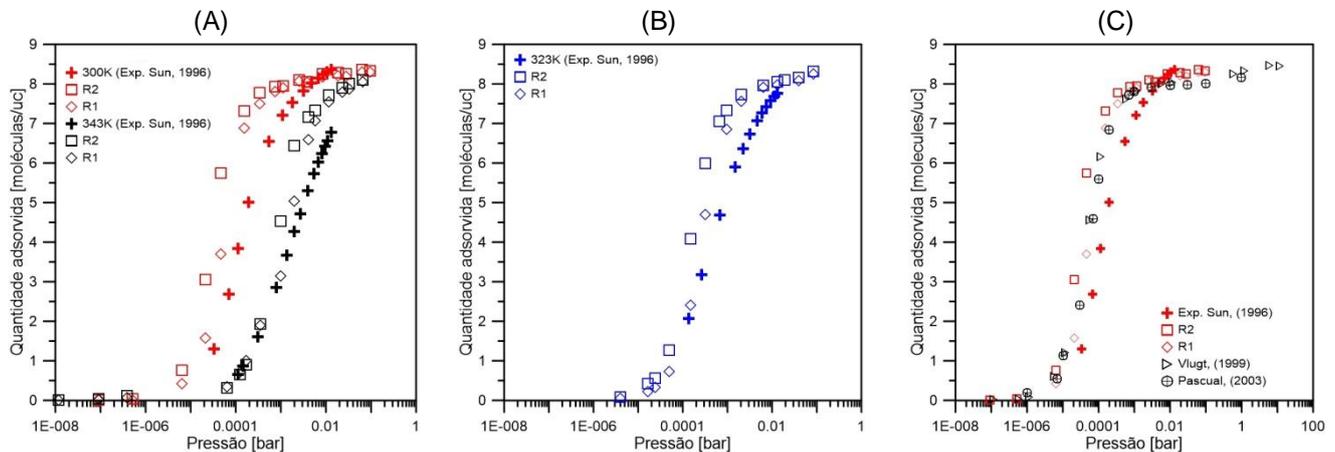


Figura 18. Isothermas de adsorção do n-pentano em MFI a diferentes temperaturas.

As Figuras 18 e 19 apresentam os resultados obtidos para as isothermas do n-pentano (C5) nas temperaturas de 300, 323 e 343K e n-hexano (C6) nas temperaturas de 300, 343 e 373K, respectivamente. De acordo com os resultados apresentados na Figura 18, por motivo de clareza dos resultados, os dados de simulação da adsorção do pentano em Silicalita, foram divididos em dois Figuras (18.A e 18.B), o primeiro a 300 e 373K, e, o segundo a 323K. É possível verificar que as máximas quantidades adsorvidas obtidas no presente trabalho concordam com os dados experimentais do trabalho de SUN et al. (1996). As regras (R2 e R1) tiveram desempenho similar e adequado no limite de pressão tendendo a zero ( $P < 10^{-4}$  bar), mas desviando entre si e dos dados experimentais, na região de inflexão, nas três temperaturas. Mesmo desviando nas regiões de inflexão, esses desvios estão dentro dos desvios entre os dados experimentais reportados na literatura e apresentados nesta sessão. Os dados simulados nessa dissertação (R2 e R1) presentes no Gráfico 18.C a 300K tiveram um desempenho semelhante aos dados simulados reportados por VLUGT et al. (1999) e PASCUAL et al. (2003).

A Figura 19 mostra os resultados de simulação da adsorção do n-hexano obtidos utilizando R1 e R2 a 300 e 373K (Figura 19.A) comparados com dados experimentais reportados por SUN et al. (1996), ZHU et al. (2001) e SONG et al. (1997), e na Figura 19.B os resultados das simulações a 343K comparados com os dados experimentais do SUN et al. (1996).

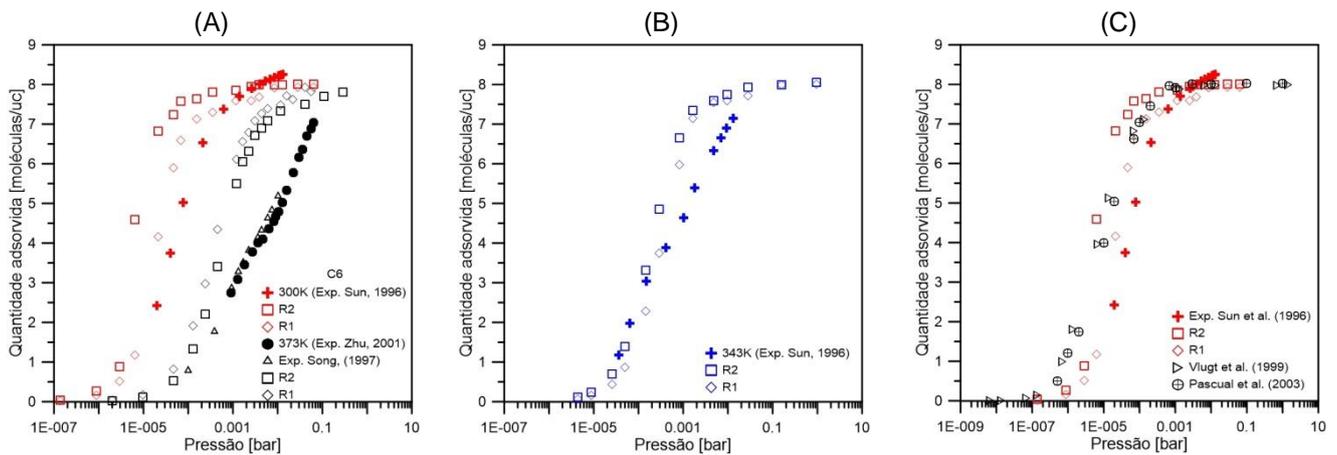


Figura 19. Isotermas de adsorção do n-hexano em MFI a diferentes temperaturas.

Na Figura 19.C as simulações a 300K form comparadas com dados previamente simulados cujos parâmetros de campo de força foram ajustados VLUGT et al. (1999) e PASCUAL et al. (2003). De acordo com os resultados obtidos nos Gráficos 19.A e 19.B, é possível verificar uma semelhança com os resultados obtidos para o pentano, visto que as máximas quantidades adsorvidas concordam com os dados experimentais do trabalho de SUN et al. (1996), mas desviam dos dados experimentais na região de inflexão.

Entretanto, quando os dados simulados nessa dissertação (R2 e R1) presentes no Gráfico 19.C, foram comparados com dados simulados reportados por VLUGT et al. (1999) e PASCUAL et al. (2003), obtiveram um desempenho semelhante.

Sabe-se que o calor de adsorção é uma propriedade termodinâmica importante em unidades que operam a adsorção. De acordo com LU et al. (2014), o conhecimento do calor isostérico de adsorção é fundamental, por exemplo, na purificação de misturas de gases, porque esse parâmetro controla a mudança local da temperatura do adsorvente durante o processo de separação. Esse parâmetro pode afetar a termodinâmica local e a cinética da adsorção, e, dessa forma, afetar a eficiência geral dos processos de separação. No entanto, os dados para o calor de adsorção são limitados na literatura para adsorção de gases.

Para validar a metodologia empregada na presente dissertação, os calores isostéricos de adsorção ( $q_{st}$ ) e as constantes de Henry ( $K_H$ ) foram calculados para a adsorção dos hidrocarbonetos puros em Silicalita a 300K utilizando as regras de combinação (R1 e R2) e os resultados estão apresentados na Tabela 10. Pode-se

observar pelos valores obtidos de calor isostérico que ambas as regras de combinação (R2 e R1) apresentaram grande concordância com os valores reportados na literatura. Porém, para os valores obtidos para as constantes de Henry, a regra R2 apresentou melhores resultados quando comparados com os dados de referência.

Percebe-se então, que a metodologia empregada nesse trabalho (combinação do campo de força TraPPE *United Atom*) para os hidrocarbonetos com campo de força de JUNE et al. (1990) para a Silicalita, juntamente com a regra de combinação R2, é capaz de prever os resultados de simulação da adsorção.

Tabela 10. Comparação entre os valores coeficientes de Henry [(molec/uc)/bar] e calores de adsorção [kJ/mol] calculados nesse trabalho e referenciados na literatura. [1] ABDUL-REHMAN et al. (1990), [2] HAMPSON et al. (1993), [3] DUBININ et al. (1989), [4] STACH et al. (1986), [5] SUN et al. (1990) e [6] JUNE et al. (1990).

	Temperatura		q <sub>st</sub> [kJ/mol]		
	(K)	R2	R1	Ref.	
C1	300	19,69	17,93	20 [1]	18 [6]
C2	300	28,05	28,57	30,5 [2]	32,78 [1]
C3	300	38,92	38,13	39,8 - 40,0 [2]	39,9 [1]
C4	300	47,84	42,7	48,7 [5]	48,27 [1]
C5	300	58,15	57,34	41,8 - 64,5	[3]
C6	300	73,09	70	71,5	[5]

	Temperatura		K <sub>H</sub> [(molec/uc)/bar]		
	(K)	R2	R1	Ref.	
C1	300	6,17	2,7	4,33 [2]	5,15 [1]
C2	300	6,92x10 <sup>1</sup>	4,62x10 <sup>1</sup>	8,1x10 <sup>1</sup> [2]	11,53x10 <sup>1</sup> [1]
C3	300	5,94x10 <sup>2</sup>	3,54x10 <sup>2</sup>	7,2x10 <sup>2</sup> [2]	1,15x10 <sup>3</sup> [1]
C4	300	8,66x10 <sup>3</sup>	8,56x10 <sup>3</sup>	8,65x10 <sup>3</sup> [1]	6,08x10 <sup>3</sup> [2]
C5	300	8,93x10 <sup>4</sup>	5,0x10 <sup>4</sup>	10,8x10 <sup>4</sup>	[3]
C6	300	2,89x10 <sup>5</sup>	1,6x10 <sup>5</sup>	1,76x10 <sup>6</sup>	[5]

#### 4.1.2.ADSORÇÃO DE ALCANOS COM 6 CARBONOS (C6) E SEUS ISÔMEROS EM MFI

Da mesma forma já descrita para os demais alcanos, a relação entre o potencial químico das espécies e pressão na fase gasosa foi obtida através de

simulações GCMC na fase fluida para os isômeros com fórmula molecular ( $C_6H_{14}$ ), como, 2-metil pentano, n-hexano, ciclo-hexano, 2,2-dimetil butano e 3-metil pentano.

A Figura 20 apresenta os resultados e a comparação com dados de densidade do NIST, para o caso do 2-metil pentano, n-hexano e ciclo-hexano, e com valores calculados pela equação de Peng-Robinson (Equação 50) para os hidrocarbonetos 2,2-dimetil butano e 3-metil pentano. A Figura 20 comprova que o comportamento das espécies analisadas é bem descrito pelo modelo.

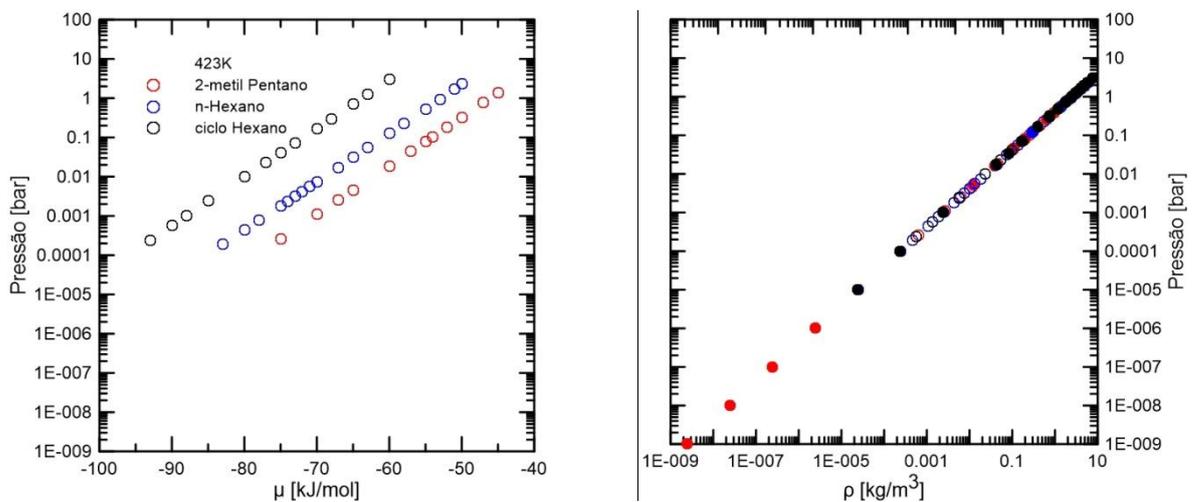


Figura 20. Comportamento ( $\mu, P, \rho$ ) dos componentes puros na fase gasosa dos componentes 2-metil pentano, n-hexano e ciclo-hexano. Símbolos abertos para os dados simulados e símbolos fechados para os dados do NIST.

Como não foram encontrados dados para as propriedades termodinâmicas no banco de dados NIST para os adsorvatos 2,2-dimetil butano e 3-metil pentano, a equação de Peng-Robinson (Equação 46) foi utilizada para a determinação dos valores estimados de pressão. Os valores das propriedades críticas foram extraídos da literatura (POLING et al. 2001) e estão apresentadas na (Tabela 11).

Tabela 11. Propriedades termodinâmicas.

Componentes	Propriedades Termodinâmicas					
	MM	$\omega$	Tc (K)	Pc (bar)	Zc	Vc ( $cm^3/mol$ )
2,2-dimetil butano	86,0	0,233	488,7	30,8	0,272	359,1
3-metil pentano	86,0	0,273	504,4	31,2	0,273	366,7

Com os valores das propriedades termodinâmicas, os parâmetros das Equações 51 a 55 foram calculados para cada componente a 423K (Tabela 12).

Tabela 12. Valores dos Parâmetros da equação de Peng-Robinson para a estimativa da pressão.

Componentes	a	b	$\alpha$	k	$T_r$
2,2-dimetil butano	2,45E+07	102,63218	1,1027047	0,7193329	0,8655617
3-metil pentano	2,58E+07	104,57128	1,1349314	0,7755601	0,8386201

Os resultados das pressões simuladas e calculadas para os componentes 2,2-dimetil butano e 3-metil pentano, estão apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente, além dos desvios médios (DM) e desvios médios relativos (DMR) em relação aos dados simulados que foram estimados neste trabalho. Os baixos desvios observados para o 2,2-dimetil butano são esperados, considerando-se que essa substância, nesta temperatura apresenta baixa pressão de saturação, Portanto, na região de gás, baixos valores de pressão são obtidos e o comportamento de gás ideal é esperado. No caso do 3-metil pentano, no entanto, valores de média pressão são atingidos, e mesmo nestas condições os desvios observados são pequenos (<0,3%)

Tabela 13. Valores de densidade, volume molar, pressão simulados e pressões calculadas para a espécie 2,2-dimetil butano.

Temperatura (K)	Densidade sim. (g/cm <sup>3</sup> )	Volume molar sim. (cm <sup>3</sup> /mol)	Pressão sim. (bar)	Pressão calc. (bar)	DM (%)
423	1,033E-06	8,318E+07	4,228E-04	4,228E-04	0,001584
423	2,372E-06	3,624E+07	9,703E-04	9,704E-04	0,007382
423	1,008E-05	8,531E+06	4,122E-03	4,122E-03	0,010018
423	1,506E-05	5,709E+06	6,158E-03	6,159E-03	0,009304
423	2,324E-05	3,700E+06	9,502E-03	9,503E-03	0,011398
423	4,197E-05	2,048E+06	1,716E-02	1,716E-02	0,008857
423	5,479E-05	1,569E+06	2,240E-02	2,240E-02	0,005434
423	9,510E-05	9,042E+05	3,886E-02	3,886E-02	0,005767
423	1,286E-04	6,686E+05	5,257E-02	5,254E-02	0,042819
423	1,696E-04	5,070E+05	6,935E-02	6,927E-02	0,113728
423	4,041E-04	2,128E+05	1,649E-01	1,648E-01	0,087988
423	9,426E-04	9,123E+04	3,837E-01	3,827E-01	0,271711
				DMR (%)	0,047999

Tabela 14. Valores de densidade, volume molar, pressão simulados e pressões calculadas para a espécie 3-metil pentano.

Temperatura (K)	Densidade sim. (g/cm <sup>3</sup> )	Volume molar sim. (cm <sup>3</sup> /mol)	Pressão sim. (bar)	Pressão calc. (bar)	DM (%)
423	2,107E-06	4,082E+07	8,615E-04	8,616E-04	0,001176
423	8,862E-06	9,704E+06	3,624E-03	3,624E-03	0,000769
423	2,044E-05	4,208E+06	8,355E-03	8,357E-03	0,016548
423	3,639E-05	2,363E+06	1,489E-02	1,488E-02	0,104605
423	4,786E-05	1,797E+06	1,957E-02	1,957E-02	0,057112
423	8,610E-05	9,989E+05	3,516E-02	3,518E-02	0,058709
423	1,532E-04	5,613E+05	6,257E-02	6,257E-02	0,002379
423	3,586E-04	2,398E+05	1,463E-01	1,462E-01	0,065294
423	6,293E-04	1,366E+05	2,562E-01	2,560E-01	0,099093
423	1,132E-03	7,598E+04	4,568E-01	4,584E-01	0,354166
423	2,665E-03	3,227E+04	1,072E+00	1,065E+00	0,641840
423	4,868E-03	1,766E+04	1,926E+00	1,910E+00	0,814578
423	9,013E-03	9,5419E+03	3,465E+00	3,412E+00	1,521698
				DMR (%)	0,278067

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 13 e 14 entre os valores de pressão simulados no presente trabalho e calculados (Equação de Peng-Robinson), é possível verificar que os desvios médios relativos (DMR) aos dados simulados: 0,048% e 0,278% para 2,2-dimetil butano e 3-metil pentano respectivamente; comprovam que seu comportamento é bem descrito pelo modelo campo de força proposto, TraPPE *United Atom*, validando dessa forma a relação  $\mu(T)$  versus (P) obtida através das simulações GCMC na fase fluida.

Em comparação com os alcanos lineares, existem poucos dados experimentais de adsorção de alcanos ramificados em Silicalita disponíveis na literatura (VLUGT, 2000). Simulações de alcanos ramificados têm sido reportadas (JUNE et al., 1990, SMIT et al., 1997, VLUGT et al., 1998, KRISHNA et al., 1998 e 2002, DUBBELDAM et al., 2004). Entretanto, na maioria dos estudos referidos, estes parâmetros são ajustados para melhor descrever as propriedades adsorptivas, limitando a capacidade preditiva da simulação.

As Figuras 21 e 22 apresentam os resultados de simulação da série de isômeros com seis carbonos utilizando-se uma metodologia completamente preditiva. De acordo com os resultados apresentados, verifica-se que o método aqui utilizado para cálculo da quantidade adsorvida em zeólitas do tipo MFI, também se mostra eficiente para isômeros com seis carbonos, visto que o uso da regra de

combinação R2 representou melhor os dados experimentais de adsorção do 2-metil pentano. Para o caso do 3-metil pentano, 2,2-dimetil butano, n-hexano e ciclo-hexano, as regras de combinação (R1 e R2) obtiveram desempenho equivalente a 423K.

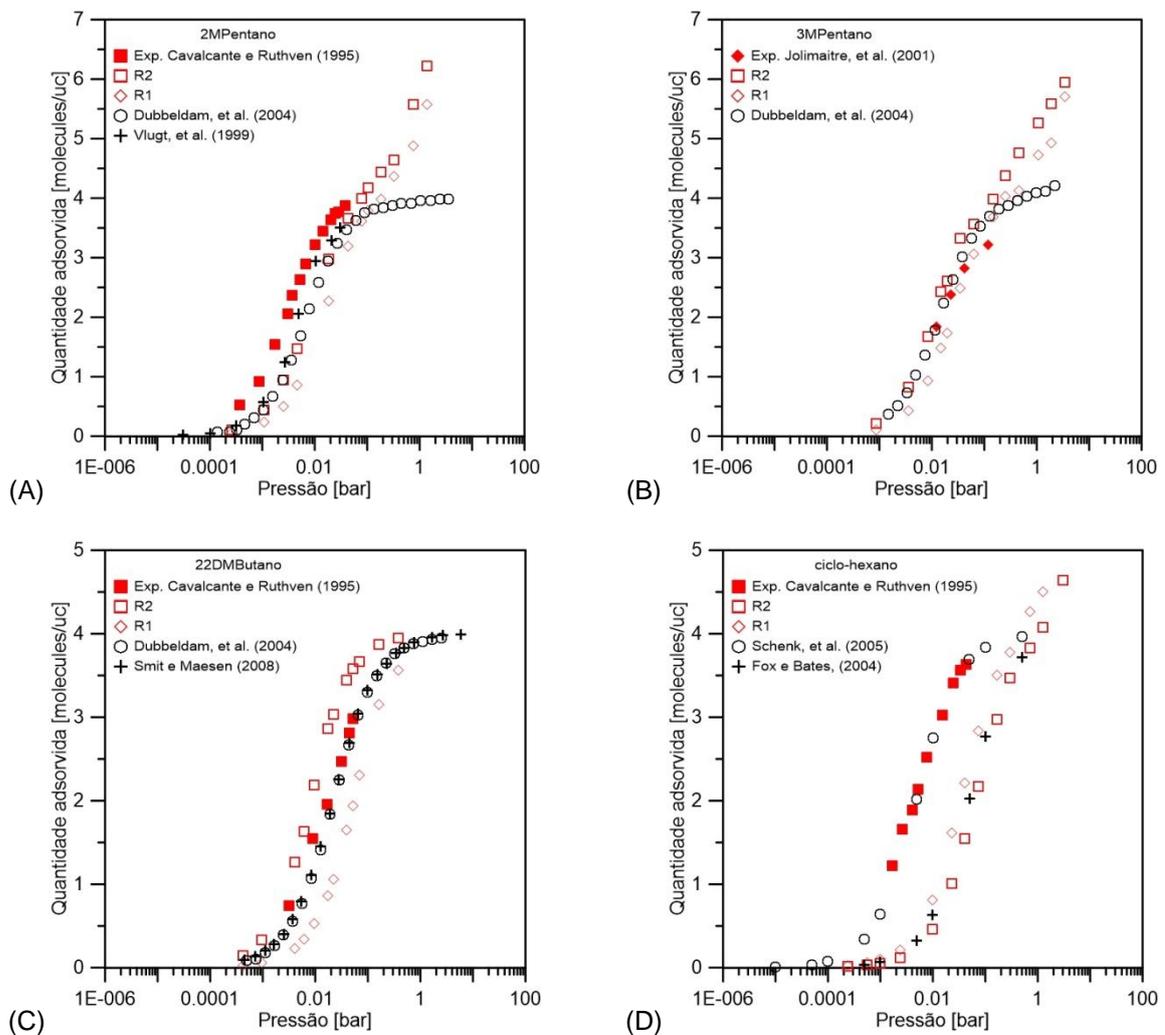


Figura 21. Isothermas de adsorção dos isômeros do n-hexano em MFI. (A) 2-metil pentano, (B) 3-metil pentano, (C) 2,2-dimetil butano e (D) ciclo-hexano a 423K.

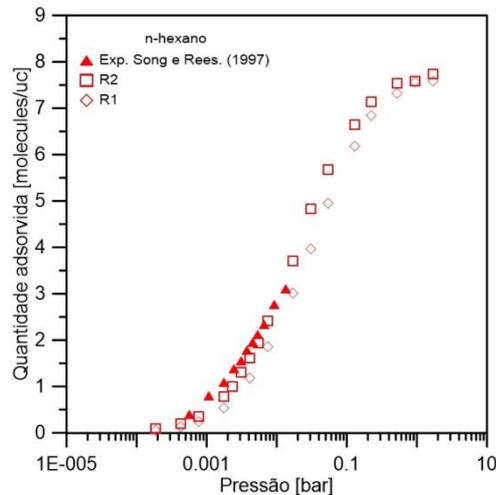


Figura 22. Isotermas de adsorção do n-hexano em Silicalita a 423K.

Uma análise microscópica das posições moleculares dos adsorvatos ramificados dentro dos poros da Silicalita mostra que as moléculas de n-hexano adsorvem preferencialmente nos canais retos, mas não nas interseções, comprovando dessa forma o que JUNE et al. (1990) constatou. Para JUNE e colaboradores, os alcanos mais volumosos, por exemplo, 2 e 3-metil pentano ocupam as interseções da Silicalita, pois são mais espaçosas enquanto que n-alcanos de cadeia longa, como, n-hexano, preferem residir nos canais retos. Por se tratarem de moléculas também volumosas, FOX e BATES (2004), observaram que os ciclo-hexanos se adsorvem preferencialmente nas interseções da Silicalita.

Outro ponto importante, é a presença de ligeiras inflexões nas isotermas dos componentes mais volumosos, como, 2 e 3-metil pentano, bem como no ciclo-hexano, mostrado na Figura 21.A, e 21.B, respectivamente. A pressão de saturação do 2 e 3-metil pentano está na faixa de 9bar e do ciclo-hexano 5,5bar, portanto, antes de saturar, a isoterma inflexiona. De acordo com VLUGT (2000), até o ponto de 4 moléculas/uc o adsorvato ocupa os canais de interseção da Silicalita, após a inflexão, o adsorvato passa a ocupar os outros canais. Também afirma que o parâmetro de distância de Lennard-Jones ( $\sigma_{O-CH_i}$ ) tem grande influência nessa inflexão e cita os trabalhos de JUNE et al. (1990) e SMIT et al. (1997) os quais ajustaram os parâmetros de interação cruzado.

A Figura 23 mostra a posição das moléculas de n-hexano, ciclo-hexano, 2 e 3-metil pentano e 2,2-dimetil butano dentro dos poros da Silicalita a 423K.

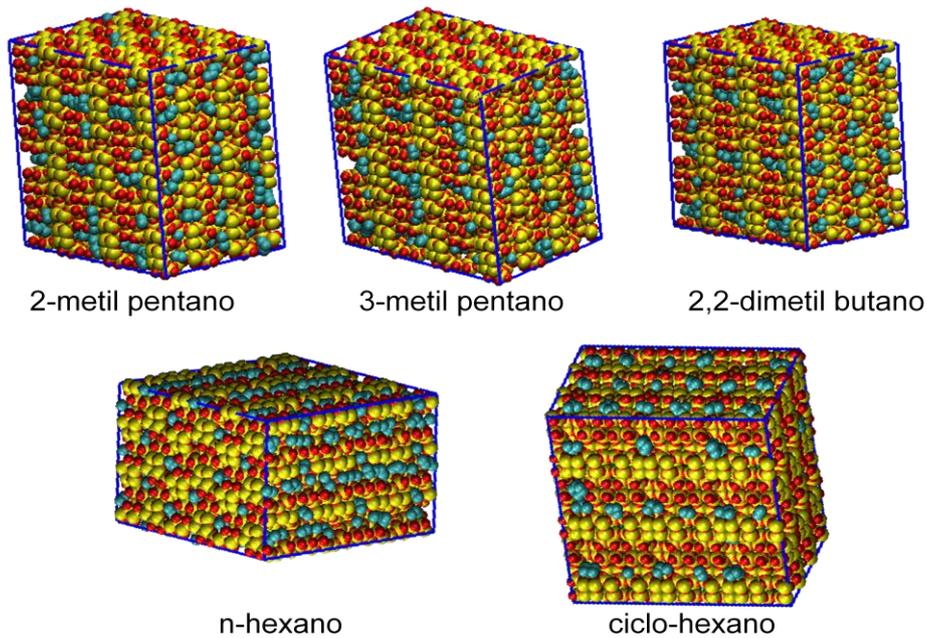


Figura 23. Representação esquemática da adsorção dos isômeros C6 em zeólitas do tipo MFI (cor azul para os átomos de carbono, amarelo átomos de silício e vermelho átomos de oxigênio).

Para validar a metodologia empregada na presente dissertação, os calores isostéricos de adsorção ( $q_{st}$ ) e as constantes de Henry ( $K_H$ ) foram calculados para a adsorção dos isômeros puros em Silicalita a 423K utilizando a regra de combinação (R2) e os resultados estão apresentados na Tabela 15. Devido à escassez de dados experimentais para os isômeros a 423K, a constante de Henry calculada não foi utilizada como comparação.

Tabela 15. Calores de adsorção de hidrocarbonetos em Silicalita calculados nesse trabalho e obtidos na literatura. [1] FERREIRA et al. (2007), [2] GENER et al. (2002), [3] SCHENK et al. (2001) e [4] JUNE et al. (1990).

	Temperatura		$q_{st}$ [kJ/mol]	
	(K)	Nesse trabalho (R2)	Ref.	
2,2-dimetil butano	423	62,15	65 [1]	
2-metil pentano	423	64,39	62-70 [1]	63 [4]
3-metil pentano	423	64,15	56-66 [2]	63 [4]
n-hexano	423	67,58	60-72 [2]	68 [4]
ciclo-hexano	423	46,94	45-63 [3]	

Pode-se observar pelos valores obtidos de calor isostérico que a regra de combinação (R2) utilizada nesse trabalho apresenta grande concordância com os valores reportados na literatura.

#### 4.2. Adsorção de misturas de alcanos em MFI

É sabido que a separação de misturas de alcanos é uma atividade importante nas indústrias petroquímicas, pois muitos de seus produtos consistem de uma mistura de alcanos lineares, mono-metil e di-metil. Destas, as moléculas di-ramificadas são os ingredientes mais desejados na gasolina porque apresentam o número de octanagem mais alto. Diferentemente, na indústria de detergentes, os alcanos lineares são os componentes desejados e precisam ser separados da mistura de alcanos (KRISHNA et al. 2002).

Apesar de a simulação molecular ser uma ferramenta atrativa na aquisição de dados de adsorção de multicomponentes, dados experimentais de adsorção de misturas são muito escassos (LU et al. 2003). Dessa forma, a escolha dos sistemas binários estudados na presente dissertação, baseou na abrangência de dados experimentais disponíveis para a Silicalita.

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos de simulação da adsorção do binário metano-etano a 3,45 bar (Figura 24.A) e a 6,55 bar (Figura 24.B). Observa-se que ambas as regras de combinação descrevem bem o comportamento da adsorção destas misturas com uma leve superioridade da regra 2 (R2).

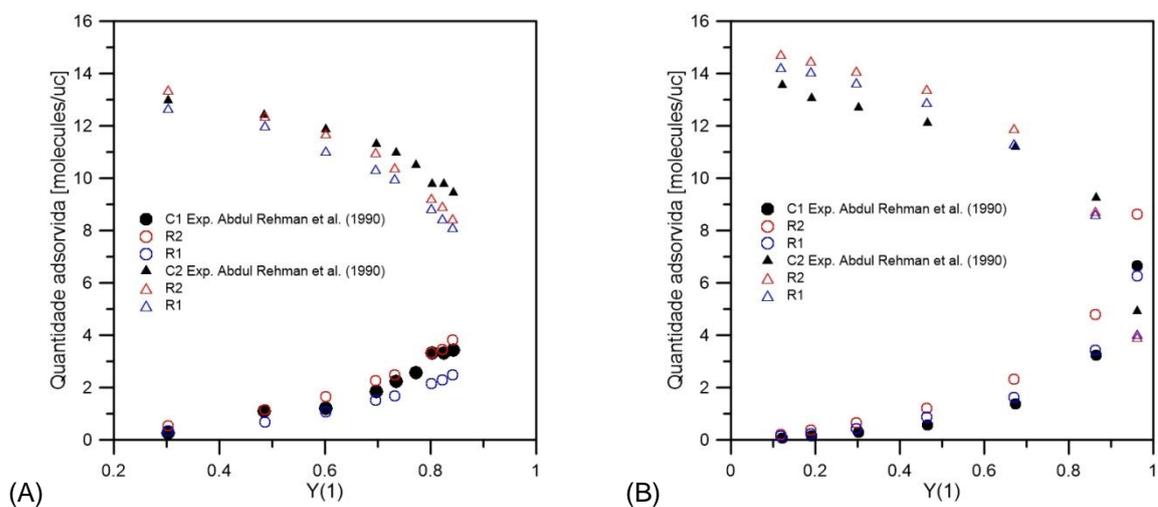


Figura 24. Isotermas de adsorção do binário metano (C1) - etano (C2) a 300K e (A) 3,45 bar e (B) 6,55 bar em Silicalita.

Os resultados da adsorção dos binários metano-propano e metano-butano em Silicalita estão apresentados na Figura 25. De maneira análoga, as duas regras de combinação utilizadas neste trabalho confirmam um bom comportamento comparado aos dados experimentais do trabalho do ABDUL-REHMAN et al. (1990). Foi realizado também simulações utilizando os parâmetros ajustados de interação referenciados no trabalho do DU et al. (1998). Apesar de seu trabalho trazer os parâmetros ajustados, apresentam o mesmo comportamento dos parâmetros calculados através das regras de combinação R2 e R1 aqui apresentadas.

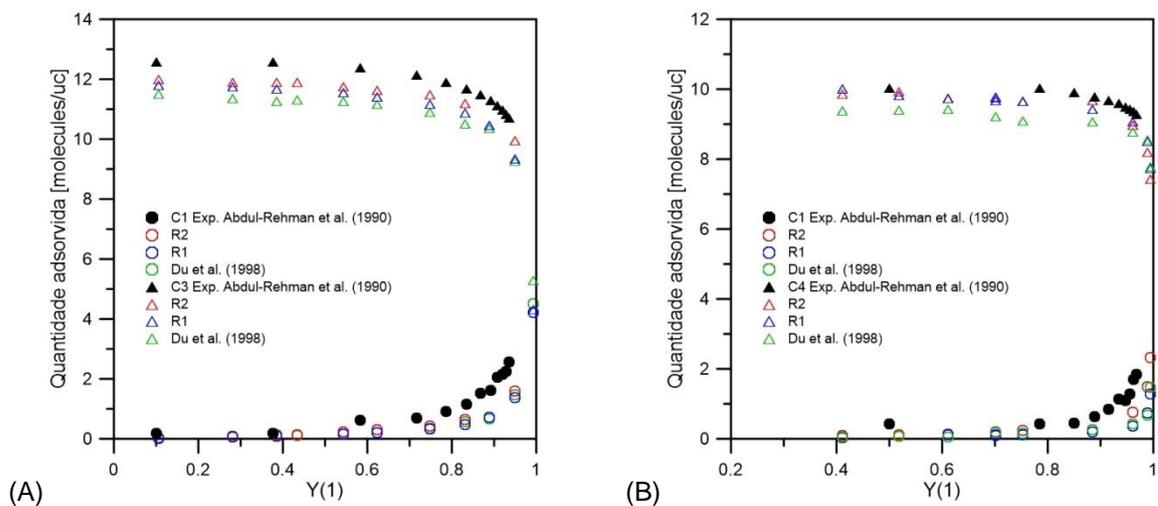


Figura 25. Isothermas de adsorção dos binários (A) metano (C1) - propano (C3), e, (B) metano (C1) - butano (C4) em Silicalita a 300K e 3,45 bar.

Na Figura 26 estão os resultados das simulações da adsorção do binário etano-propano a 300K e 3,45 bar em Silicalita. Pode-se observar que a metodologia preditiva apresentou resultados muito interessantes, pois os desvios observados entre os valores preditos e simulados estão dentro das incertezas das medidas experimentais reportadas anteriormente.

Poucos são os trabalhos que avaliam a predição da adsorção. BAI et al. (2013) propuseram um novo campo de força para zeólitas "all" Sílica, nos quais os parâmetros relativos às forças de dispersão e eletrostáticas para os átomos de oxigênio e silício, foram ajustados de modo a predizer a adsorção de n-heptano, propano, CO<sub>2</sub> e etanol. Os autores reportaram bons resultados para a adsorção de outros hidrocarbonetos, metanol, puros. Entretanto, não foi realizada uma análise sobre o comportamento em misturas.

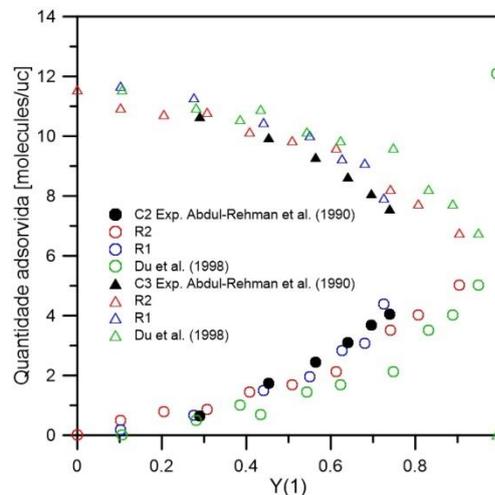


Figura 26. Isothermas de adsorção do binário etano (C2) - propano (C3) em Silicalita a 300K e 3,45 bar.

Os resultados das simulações do sistema metano-etano a 300K e 3,45 bar estão apresentados na Figura 27. Os resultados obtidos através da metodologia proposta (R2) que foram comparados com as simulações utilizando os parâmetros propostos pelo campo de força TRaPPEzeo (BAI et al. 2013) e com os parâmetros propostos por DU et al. (1998). É interessante notar que no campo de força TRaPPEzeo para zeólitas “all” Sílica, os parâmetros relativos às forças de dispersão e eletrostáticas para os átomos de oxigênio e silício foram ajustados de modo a prever a adsorção. Para alcançar a capacidade de se reproduzir o campo de força para vários tipos de moléculas, as cargas parciais e os locais de interação de Lennard-Jones foram colocados nos átomos de oxigênio e silício da zeólita, permitindo um melhor equilíbrio das interações eletrostáticas dispersivas.

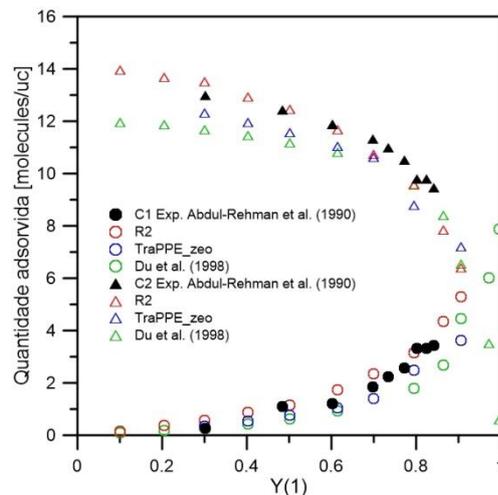


Figura 27. Isotermas de adsorção do binário metano (C1) - etano (C2) em Silicalita a 300K e 3,45 bar.

Foi também avaliado, o binário composto por um alcano ramificado e linear composto pelo 2-metil pentano (2MP) e n-hexano (C6) utilizando as duas regras de combinação (Figura 28). Observa-se que para 2-metil pentano os valores preditos utilizando a regra (R2) tiveram melhor desempenho que o modelo com parâmetros cruzados ajustados simulado por DUBBELDAM et al. 2004.

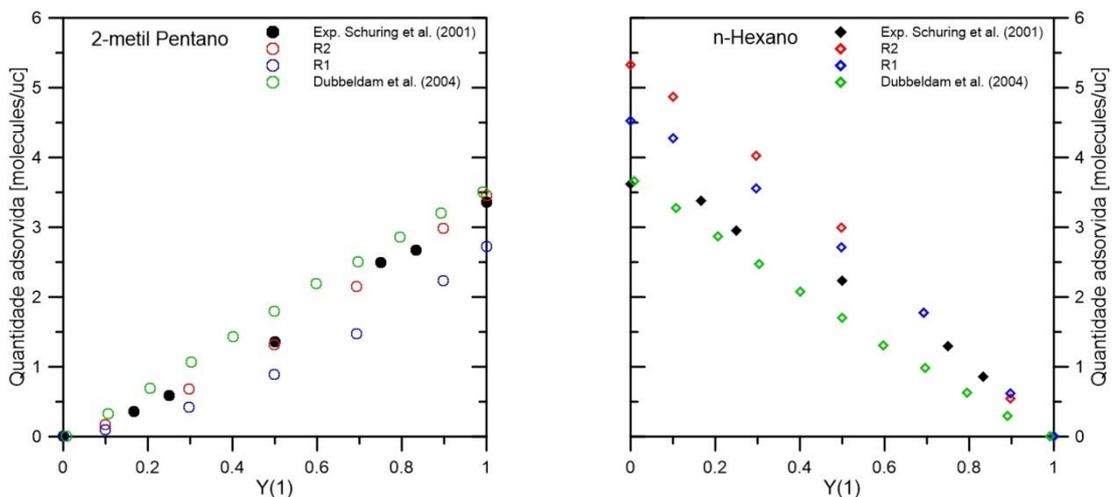


Figura 28. Isotermas de adsorção do binário 2-metil pentano e n-hexano em Silicalita a 433K e 0,066 bar,

KRISHNA et al. (2002) estudaram o efeito de entropia nas simulações de adsorção de alcanos em MFI e mostraram a presença de dois efeitos sobre essas misturas. Um destes efeitos seria devido às diferenças da quantidade máxima adsorvida de cada componente puro, em que o efeito de entropia favorece o

componente com menor número de carbono, porque a molécula menor preenche mais facilmente as lacunas dentro da zeólita. O outro efeito aparece para adsorção de misturas entre alcanos que diferem no grau de ramificação. Nele, para uma mistura entre alcanos lineares e ramificados com o mesmo número de átomos de carbono, o efeito de entropia favorece o isômero linear, porque essas moléculas apresentam um formato que facilita sua acomodação dentro da estrutura da zeólita MFI.

Baseado na Figura 28, é possível comprovar o estudo realizado por KRISHNA et al. (2002), pois os resultados da simulação do binário revelam a preferência pela adsorção do alcano linear (hexano) à adsorção do ramificado (2-metil pentano), já que a quantidade máxima adsorvida para o primeiro foi 5,5 moléculas/uc e para o segundo 3,5 moléculas/uc.

## CONCLUSÕES

---

Os resultados indicaram que o uso de regras de combinação descreve de modo satisfatório a maioria dos sistemas investigados, sendo algumas vezes superior aos modelos ajustados, confirmando assim, a possibilidade de se usar esta ferramenta de forma preditiva para a avaliação de novas zeólitas e novos sistemas.

Enquanto vários trabalhos utilizam a fugacidade do adsorvato correlacionada a um modelo de equação de estado para calcular o potencial químico do fluido no estado de gás ideal, no presente trabalho, a relação entre potencial químico e pressão é obtida através de simulações GCMC na fase fluida, contribuindo assim para o desenvolvimento de uma metodologia simples e eficaz.

DU et al. (1998) propõem um campo de força baseado no ajuste de todos os parâmetros de interação entre átomos diferentes, a partir de isotermas experimentais dos componentes puros. Entretanto, como mostrado nessa dissertação, os dados experimentais desviam entre si, logo ajustar os parâmetros de interação não se torna uma solução adequada.

De acordo com os resultados obtidos nessa dissertação, verificou-se que a regra de combinação similar àquela proposta por ROMANIELO et al. (2015) aqui testada, na qual os parâmetros de energia são ponderados pelo tamanho relativo entre os átomos, é capaz de predizer bons resultados para a adsorção de alcanos lineares (C1 a C6), ramificados (mono e dimetil), cíclicos e misturas binárias em zeólitas do tipo MFI.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

---

Para os trabalhos futuros, sugere-se que sejam feitos estudos para avaliar e desenvolver campos de força e regras de combinação, para sistematizar a predição da adsorção de multicomponente de misturas de hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos em matérias do tipo aluminossilicatos, visando desenvolver uma metodologia para seleção de novos materiais adsorventes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ABDELRASOUL, A.; ZHANG, H.; CHENG, C-H.; DOAN, H. (2017) Applications of molecular simulations for separation and adsorption in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 242, 294-348. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.038>

ABDUL-REHMAN, H. B.; HASANAIN, M. A.; LOUGHLIN, K. F. (1990) Quaternary, Ternary, Binary, and Pure Component Sorption on Zeolites. 1. Light Alkanes on Linde 5-115 Silicalite at Moderate to High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1525-1535. <https://doi.org/10.1021/ie00103a063>

ABREU, C. R. A.; PEIXOTO, F. C.; CÔRREA R. O.; TELLES A. S; TAVARES, F. W. (2001) Monte Carlo simulations of the adsorption of dimmers on structured heterogeneous surface. *J. Chem. Eng.*, 18, 385-397.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. (1987) Computer Simulation of Liquids. *Clarendon Press*, Oxford.

ALI, I. e GUPTA, V. K. (2006) Advances in water treatment by adsorption technology *Nature Protocols*, 1(6), 2261-2267.

ALVAREZ, M.; LEVESQUE, D.; WEIS, J. J. (1999) Monte Carlo approach to the gas-liquid transition in porous materials. *Phys. Ver.* 60, 5495-5504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.5495>

AMDUR, I.; HARKNESS, A. L. (1954), Scattering of High-Velocity Neutral Particles. III. Argon-Argon. *J. Chem. Phys.*, 22, 664. <https://doi.org/10.1063/1.1740144>

BAI, P.; TSAPATSI, M.; SIEPMANN, J. I. (2013) TraPPE-zeo: Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field for All-Silica Zeolites. *J. Phys. Chem. C*, 117, 24375-24387. <https://doi.org/10.1021/jp4074224>

BERTHELOT, D. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris 126 (1889) 1703–1706.

BEZUS, A. G.; KISELEV, A. V.; LOPATKIN, A. A.; DU, P. Q. (1978) Molecular Statistical Calculation of the Thermodynamic Adsorption Characteristics of Zeolites Using the Atom-Atom Approximation: 1. Adsorption of Methane by Zeolites NaX. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 74, 367. <https://doi.org/10.1039/F29787400367>

BODA, D. e HENDERSON, D. (2008) The effects of deviations from Lorentz-Berthelot rules on the properties of a simple mixture. *Molecular Physics*, 20, 2367-2370. <https://doi.org/10.1080/00268970802471137>

CAVALCANTE, C. L.; RUTHVEN, D. M. (1995) Adsorption of Branched and Cyclic Paraffins in Silicalite. 1. Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 177-184. <https://doi.org/10.1021/ie00040a017>; <https://doi.org/10.1021/ie00040a018>

CATLOW, C. R. A.; VAN SANTEN, R. A.; SMIT, B. (2004) Computer Modelling of Microporous Materials. *Academic Press*, London.

DELHOMMELLE, J. e MILLIÉ, P. (2001) Inadequacy of the Lorentz-Berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation. *Molecular Physics* 99, 8, 619-625. <https://doi.org/10.1080/00268970010020041>

DEMONTIS, P.; SUFFRITTI, G. B.; MURA, P. (1992) A molecular dynamics study of diffusion of methane in silicalite molecular sieve at high dilution. *Chem. Physics Letters* 191, 553-560. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85588-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85588-2)

DEVIC, T.; SERRE, C.; AUDEBRAND, N.; MARROT, J.; FERREY, G. (2005) MIL-103, A 3-D Lanthanide-Based Metal Organic Framework with Large One-Dimensional Tunnels and A High Surface Area. *Journal of the American Chemical Society* 127, 12788-12789. <https://doi.org/10.1021/ja053992n>

DO, D. D. (1998) Adsorption Analysis Equilibria and Kinetics. *Imperial College Press*, London. <https://doi.org/10.1142/9781860943829>; <https://doi.org/10.1142/p111>

DOMINGUES, V. M. F. (2005) Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. Tese de Doutorado em Engenharia Química da Universidade do Porto. Disponível em: <http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>. Acesso em: 26 abr. 2017.

DU, Z.; MANOS, G.; VLUGT, T. J. H.; SMIT, B. (1998) Molecular Simulation of Adsorption of Short Linear Alkanes and Their Mixtures in Silicalite. *AIChE Journal*, 44, 1756-1764. <https://doi.org/10.1002/aic.690440807>

DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; VLUGT, T. J. H.; KRISHNA, R.; MAESEN, T. L. T.; SMIT, B. (2004) United Atom Force Field for Alkanes in Nanoporous Materials. *J. Phys. Chem. B.*, 108, 12301-12313. <https://doi.org/10.1021/jp0376727>

DUBININ, M. M.; RAKHMATKARIEV, G. U.; ISIRIKYAN, A. A. (1989) Adsorption Energetics of Hydrocarbons on Silicalite. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 10, 2333-2335.

DUNNE, J. A.; RAO, M.; SIRCAR, S.; GORTE, R. J.; MYERS, A. L. (1997) Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 3. Mixtures of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in Silicalite and Mixtures of CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in NaX. *Langmuir* 13, 4333-4341. <https://doi.org/10.1021/la960984z>

DUNNE, L. J.; MANOS, G.; DU, Z. (2003) Exact statistical mechanical one-dimensional lattice model of alkane binary mixture adsorption in zeolites and comparison with Monte-Carlo simulations. *Chem. Phys. Letters*, 377, 551-556. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01175-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01175-8)

FERREIRA, A. F. P.; MARJO, C.; MITTELMEIJER-HAZELEGER; BLIEK, A. (2007) Can alkane isomers be separated? Adsorption equilibrium and kinetic data for hexane isomers and their binar mixtures on MFI. *Adsorption*, 13, 105-114. <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9010-z>

FOX, J. P.; BATES, S. P. (2004) Simulating the Adsorption of Binary and Ternary Mixtures of Linear, Branched, and Cyclic Alkanes in Zeolites, *J. Phys. Chem. B.*, 108, 17136-17142. <https://doi.org/10.1021/jp0491212>

FRENKEL, D. SMIT B. (2002) Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications, *Academic Press*, Second Ed., San Diego.

FUJIYAMA, S.; SEINO, S.; KAMIYA, N.; NISHI, K.; YOZA, K.; YOKOMORI, Y. (2014) Adsorption structure of dimethyl ether on silicalite-1 *Phys. Chem. Chem. Phys*, 16, 15839-15845. <https://doi.org/10.1039/C4CP01860E>

FUJITA, M.; YAZAKI, J.; OGURA, K. (1990) Preparation of a macrocyclic polynuclear complex, [(en)Pd(4,4'-bpy)]<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub> (en= ethylenediamine, bpy = bipyridine), which recognizes an organic molecule in aqueous media. *Journal of the American Chemical Society* 112, (14) 5645-5647. <https://doi.org/10.1021/ja00170a042>

GENER, I.; RIGOREAU, J. JOLY, G.; RENAUD, A.; MIGNARD, S. (2002) Adsorption of linear and branched paraffins in silicalite: Thermodynamic and kinetic study, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 142, 1679-1686. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(02\)80340-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(02)80340-8)

GRANDE, C. A.; ÁGUEDA, V. I.; SPJELKAVIKA, A.; BLOM, R. (2015) An efficient recipe for formulation of metal-organic Frameworks. *Chem. Eng. Science*, 124, 154. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.06.048>

HAMPSON, J. A. E.; REES, L. V. C. (1993) Adsorption of Ethane and Propane in Silicalite-1 and Zeolite NaY. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89(16), 3169-3176. <https://doi.org/10.1039/ft9938903169>

JAKOBTORWEIHEN, S.; HANSEN, N.; KEIL, F. J. (2005) Molecular simulation of alkene adsorption in zeolites. *Molecular Physics*, 103, 471-489. <https://doi.org/10.1080/00268970512331316021>

JOLIMAITRE, E. J.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M.; JALLUT, C.; RAGIL, K. (2001) Determination of Mass Transfer and Thermodynamic Properties of Branched Paraffins in Silicalite by Inverse Chromatography Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 914-926. <https://doi.org/10.1021/ie0004693>

JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D.; SWENSON, C. J. (1984) Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. *J. Am. Soc.*, 106, 6638-6646. <https://doi.org/10.1021/ja00334a030>

JUNE, R. L.; BELL, A. T.; THEODOROU, D. N. (1990) Prediction of Low Occupancy Sorption of Alkanes in Silicalite. *J. Phys. Chem.* 94, 1508-1516. <https://doi.org/10.1021/j100367a056>

KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. KR. (2000) Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 527-545. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(00\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(00)00007-3)

KHETTAR, A.; JALILI, S. E.; DUNNE, L. J.; MANOS, G.; DU, Z. (2002) Monte-Carlo simulation and mean-field theory interpretation of adsorption preference reversal in isotherms of alkane binary mixtures in zeolites at elevated pressures. *Chem. Physics Letters*, 362, 414-418. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01031-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01031-X)

KRETSCHMER, ROLF G., FIEDLER & KLAUSE (1977) Calculation of the thermodynamic functions of n-alkanes absorbed in zeolites using the Monte Carlo method. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Leipzig)*, 258, 1045-1058.

KRISHNA, R.; SMIT, B.; VLUGT, T. J. H. (1998) Sorption-Induced Diffusion-Selective Separation of Hydrocarbon Isomers Using Silicalite. *J. Phys. Chem. A.*, 102, 40, 7727-7730. <https://doi.org/10.1021/jp982438f>

KRISHNA, R.; PASCHEK, D. (2000) Separation of hydrocarbon mixtures using zeolite membranes: a modelling approach combining molecular simulations with the Maxwell-Stefan theory. *Separation/Purification Technology*, 21, 111-136. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00196-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00196-9)

KRISHNA, R.; CALERO, S.; SMIT, B. (2002) Investigation of entropy effects during sorption of mixtures of alkanes in MFI zeolite. *Chem. Eng. Journal*, 83, 81-94. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00253-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00253-4)

LORENTZ, H. A., *Annalen der Physik* 12 (1881) 127–136. <https://doi.org/10.1002/andp.18812480110>

LU, L.; WANG, Q.; LIU, Y. (2003) Adsorption and Separation of Ternary and Quaternary Mixtures of Short Linear Alkanes in Zeolites by Molecular Simulation. *Langmuir*, 19, 10617-10623. <https://doi.org/10.1021/la034766z>

LU, L.; WANG, L. Q.; LIA, Y. (2005) The Adsorption and Localization of Mixtures of C4-C7 Alkane Isomers in Zeolites by Computer Simulation. *J. Phys. Chem. B.* 109, 8845-8851. <https://doi.org/10.1021/jp0447439>

LU, L.; ZHU, Y.; WU, X.; WANG, S.; CAO, W.; LU, X. (2014) Adsorption of n-Butane/i-Butane in Zeolite: Simulation and Theory Study. *Separation Science and Technology*, 49, 1215-1226. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.878848>

MACEDONIA, M. D.; MAGINN, E. J. (1999) Pure and Binary component sorption equilibria of light hydrocarbons in the zeolite silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, 19-27. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00081-3)

MAERZKE, K. A.; SCHULTZ, N. E.; ROSS, R. B.; SIEPMANN, J. I. (2009) TraPPE-UA Force Field for Acrylates and Monte Carlo Simulations for Their Mixtures with Alkanes and Alcohols. *J. Phys. Chem. B.*, 113, 6415-6425. <https://doi.org/10.1021/jp810558v>

MAGINN, E. J., BELL A. T. THEODOROU D. N. (1995) Low-Occupancy Sorption Thermodynamics of Long Alkanes in Silicalite Via Molecular Simulation Studies in Surface. *Science and Catalysis*, 84, 2099-2105.

MAKRODIMITRIS, K.; PAPADOPOULOS, G. K.; THEODOROU, D. N. (2001) Prediction of Permeation Properties of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> through Silicalite via Molecular Simulations. *J. Phys. Chem. B*, 105, 777-788. <https://doi.org/10.1021/jp002866x>

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. (1998) Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *J. Phys. Chem. B.* 102. 2569-2577. <https://doi.org/10.1021/jp972543+>

MCKAY, G. (1995) Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. New York: CRC Press, 208.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A.; TELLER, E (1953) Equations of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21, 1087-1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>

OLSON, D.H.; KOKOTAILO, G.T.; LAWTON, S.L.; MEIER, W.M. (1981) Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *J. Phys. Chem.* 85, 2238–2243. <https://doi.org/10.1021/j150615a020>

de PABLO, J. J.; LASO, M.; SUTER, U. W. (1992) Estimation of the chemical potential of chain molecules by simulation. *J. Chem. Phys.*, 96: 6157. <https://doi.org/10.1063/1.462658>

PANAGIOTOPOULOS, A. Z. (1996), Current Advances in Monte Carlo Methods. *Fluid Phase Equilibria*, 166, 257-266. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02894-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02894-3)

PASCUAL, P.; UNGERER, P.; TAVITIAN, B.; PERNOT, P.; BOUTIN, A. (2003) Development of a transferable guest-host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 3684-3693. <https://doi.org/10.1039/B304209J>

PENG, J.; BAN, H.; ZHANG, X.; SONG, L.; SUN, Z. (2005) Binary adsorption equilibrium of propylene and ethylene on silicalite-1: prediction and experiment. *Chemical Physics Letters*, 401, 94-98. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.11.036>

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. (1999) Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria. *Prentice Hall PTR*: New Jersey.

RAJESHWARISIVARAJ; SIVAKUMAR, S.; SENTHILKUMAR, P.; SUBBURAM, V. (2001), Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 80, 233–235. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00179-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00179-6)

POLING, B. E.; PRAUNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. (2001) The properties of gases and liquids, *McGraw-Hill, Fifth Edition*, London.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. (2014) Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites. *Química Nova*, 37(1), 123-133. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100021>

RIEKERR, L., (1970) *Advance Catalysis*, 21, 287.

ROMANIELO, L. L.; ARVELOS, S.; TAVARES, F. W.; RAJAGOPAL, K. (2015) A modified multi-site occupancy model: evaluation of azeotrope like behavior in adsorption. *Adsorption*, 21(1-2), 3-16. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9644-6>

RUDZINSKI, W.; EVERETT, D. H.; (1992) Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. *Academic Press; London*, 98.

RUTHVEN, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley Interscience: New York.

RYCKAERT, J. P.; BALLEMANS, A. (1978) Molecular Dynamics of liquid Alkanes, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 66, 95. <https://doi.org/10.1039/dc9786600095>

SADEGHBEIGI, R. (2000) Fluid Catalytic Cracking Handbook. *GULF Second edition* Houston.

SÁNCHEZ, A. G. (2011) Computational Study of Adsorption and Diffusion in Zeolites with Cations. (Doctoral Thesis em Física) Universidad Pablo Olavide (Seville, Spain). Disponível em: [https://www.upo.es/raspa/media/archives/Thesis\\_AlmodenaGarcia\\_13Jan2012.pdf](https://www.upo.es/raspa/media/archives/Thesis_AlmodenaGarcia_13Jan2012.pdf). Acesso em: 15 jun. 2017.

SARMIENTO-PEREZ, R. A.; RODRIGUEZ-ALBELO, L. M.; GOMEZ, A.; AUTIE-PEREZ, M.; LEWIS, D. W.; RUIZ-SALVADOR, A. R. (2012) Surprising Role of the BDC Organic Ligand in the Adsorption of CO<sub>2</sub> by MOF-5. *Microporous Mesoporous Mater*, 163, 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.011>

SCHENK, M.; VIDAL, S. L.; VLUGT, T. J. H.; SMIT, B.; KRISHNA, R. (2001) Separation of Alkane Isomers by Exploiting Entropy Effects during Adsorption on Silicalite-1: A Configurational-Bias Monte Carlo Simulation Study. *Langmuir* 17, 1558-1570. <https://doi.org/10.1021/la001189v>

SCHENK, M.; SMIT, B.; MAESEN, T. L. M.; VLUGT, T. J. H. (2005) Molecular simulations of the adsorption of cycloalkanes in MFI-type silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2622-2628. <https://doi.org/10.1039/b504006j>

SCHURING, D.; KORIABKINA, A. O.; DE JONG, A. M.; SMIT, B. VAN SANTEN, R. A. (2001) Adsorption and Diffusion of n-Hexane/2-Methylpentane Mixtures in Zeolite Silicalite: Experiments and Modeling. *J. Phys. Chem. B*. 105, 7690-7698. <https://doi.org/10.1021/jp010158l>

SCOTT, M.; AUERBACH, K. A.; CARRADO, P. K. D. (2003) Handbook of Zeolite Science and Technology, *CRC Press* New York.

SHAH, J. K.; MARIN-RIMOLDI, E.; MULLEN, R. G.; KEENE, B. P.; KHAN, S.; PALUCH, A. S.; RAI, N.; ROMANIELO, L. L.; ROSCH, T. W.; YOO, B.; MAGGIN, E. J. (2017) Cassandra: An Open Source Monte Carlo Package for Molecular Simulation. *J. Computational Chemistry*, 39. <https://doi.org/10.1002/jcc.24807>

SIEPMANN, J. I.; FRENKEL, D. (1992) Configurational bias Monte Carlo: a new sampling scheme for flexible chains. *Molecular Physics*, 75, 59-70. <https://doi.org/10.1080/00268979200100061>

SMIT, B.; SIEPMANN, J. I. (1994) Simulating the adsorption of alkanes in zeolites. *Science*, 264, 1118-1120. <https://doi.org/10.1126/science.264.5162.1118>

SMIT, B. (1995) Grand Canonical Monte Carlo simulations of chains molecules: adsorption isotherms of alkanes in zeolites. *Molecular Physics*, 85, 153-172. <https://doi.org/10.1080/00268979500101011>

SMIT, B.; LOYENS, L. D. J. C.; VERBIST, G. L. M. M. (1997) Simulation of Adsorption and diffusion of hydrocarbons in zeolites, *Faraday Discuss*, 106, 93-104. <https://doi.org/10.1039/a701559c>

SMIT, B.; KRISHNA, R. (2003) Molecular simulations in zeolitic process design. *Chem. Eng. Science*, 58, 557-568. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00580-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00580-8)

SMIT, B.; MAESEN, T. L. M. (2008) Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion and Shape Selectivity. *Chem. Rev.*, 106, 4125-4184. <https://doi.org/10.1021/cr800264z>

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C. ABBOTT, M.M. (2000) Introdução à termodinâmica da engenharia química. 5 ed. LTC editora: Rio de Janeiro: 2000.

SONG, L.; REES, L. V. C. (1997) Adsorption and transport of n-hexane in silicalite-1 by the frequency response technique. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(4), 649-657. <https://doi.org/10.1039/a606468j>

STACH, H.; LOHSE, U.; THAMM, H.; SCHIRMER, W. (1986) Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites. *Zeolites*, 6, 74-90. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(86\)80001-X](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(86)80001-X)

STROUD, H. J. F.; RICHARDS, E.; LIMCHAROEN, P.; PARSONAGE, N. G. (1976) Thermodynamic study of linde sieve 5A + methane system. *J. of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 72, 942-954. <https://doi.org/10.1039/f1976720094z>

STUART L. J. (2003) Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 32, 276-288. <https://doi.org/10.1039/b200393g>

SUN, M. S.; TALU, O.; SHAH, D. B. (1996) Adsorption Equilibria of C5-C10 Normal Alkanes in Silicalite Crystals. *J. Phys. Chem.*, 100, 17276-17280. <https://doi.org/10.1021/jp961579j>

SUN, M. S.; SHAH, D. B.; XU, H. H.; TALU, O. (1998) Adsorption Equilibria of C1 to C4 Alkanes, CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> on Silicalite. *J. Phys. Chem. B.*, 102, 1466-1473. <https://doi.org/10.1021/jp9730196>

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL J.; SING K. S. W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10): 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y.; LIN, M. C.; CHIEN, S. F.; SUN, H. F.; HSIEH, M. F. (2001). Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Chemosphere*, 45, 51–58. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00016-9)

VALENZUELA, D. P.; MYERS, A. L. (1989) Adsorption Equilibrium data Handbook, *Prentice-Hall*: Englewood Cliffs.

VLUGT, T. J. H.; ZHU, W.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A.; SMIT, B.; KRISHNA, R. (1998) Adsorption of Linear and Branched Alkanes in the Zeolite Silicalite-1. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5599-5600. <https://doi.org/10.1021/ja974336t>

VLUGT, T. J. H.; KRISHNA, R.; SMIT, B. (1999) Molecular Simulations of Adsorption Isotherms for Linear and Branched Alkanes and Their Mixtures in Silicalite. *J. Phys. Chem. B.*, 103, 1102-1118. <https://doi.org/10.1021/jp982736c>

VLUGT, T. J. H. (2000) Adsorption and Diffusion in Zeolites: A Computational Study. Thesis of Department of Chemical Engineering, Universiteit van Amsterdam.

VUONG, T., MONSON, P. A. (1996) Monte Carlo Simulation Studies of Heats of Adsorption in Heterogenous Solids. *Langmuir* 12, 5425-5432. <https://doi.org/10.1021/la960325m>

WALDMAN, M. e HAGLER, A. T. (1993) New combining rules for rare gas van der waals parameters. *Journal of Computational Chemistry*, 14, 9, 1077-1084. <https://doi.org/10.1002/jcc.540140909>

WEBER, W. J. (1972) Physicochemical processes for water quality control. *New York: Wiley-Interscience*, 640.

WOODS, G. B.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; ROWLINSON, J. S. (1988). Adsorption of fluids in model zeolite cavities. *Mol. Phys.*, 63, 49-63. <https://doi.org/10.1080/00268978800100051>

YALÇIN, N. E SEVINC, V. (2000) Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. *Carbon* 38, 1943–1945. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00029-4)

YAGHI, O. M.; DAVIS, C. E.; LI, G. M.; LI, H. L. (1997) *Journal of the American Chemical Society* 119, 2861-2868. <https://doi.org/10.1021/ja9639473>

ZHU, W.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. (2000) Adsorption of light alkanes on silicalite-1: Reconciliation of experimental data and molecular simulations. *J. Phys. Chem.*, 2, 1989-1995. <https://doi.org/10.1039/b000444h>

ZHU, W.; KAPTEIJN, F.; VAN DER LINDEN, B.; MOULIJN, J. A. (2001) Equilibrium adsorption of linear and branched C6 alkanes on silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1755-1761. <https://doi.org/10.1039/b100941i>

## Anexo I

---

Arquivos Input File são utilizados no software Cassandra para as simulações. A seguir é apresentado um exemplo de um Input File para a fase adsorvida do Butano na temperatura 338K para um potencial químico de -43KJ/mol.

! This is the input file for a GCMC simulation of Butane at 338.0 K.

# Run\_Name

BuSimu43

!-----

# Sim\_Type

gcmc

!-----

# Nbr\_Species

2

!-----

# VDW\_Style

lj cut\_tail 14.0

!-----

# Charge\_Style

none

!-----

# Mixing\_Rule

custom

O\_s1 SI\_s1 0.0 0.0

SI\_s1 C3\_s2 0.0 0.0

SI\_s1 C2\_s2 0.0 0.0

O\_s1 C3\_s2 99.01 3.278

O\_s1 C2\_s2 64.20 3.38

C3\_s2 C2\_s2 70.75 3.85

!-----

# Seed\_Info

4478546765750 780142740321

!-----

# Rcutoff\_Low

1.0

!-----

```
# Molecule_Files
Si27ucEM.mcf 1
n-Butane.mcf 300
!-----

# Box_Info
1
orthogonal
60.21 59.76 40.26
!-----

# Temperature_Info
338.0
!-----

# Chemical_Potential_Info
-43.0
!-----

# Move_Probability_Info

# Prob_Translation
0.2
0.0 3.0

# Prob_Rotation
0.2
0.0 180.0

# Prob_Regrowth
0.2
0.0 1.0

# Prob_Insertion
0.2
none cbmc

# Prob_Deletion
0.2

# Done_Probability_Info
!-----

# Start_Type
add_to_config 1 0 Si27ucEM.xyz 0 130
!-----

# Run_Type
equilibration 300
!-----
```

```
# Simulation_Length_Info
units      steps
prop_freq  500
coord_freq 500000
run        4000000
!-----
```

```
# Property_Info 1
energy_total
nmols
!-----
```

```
# Fragment_Files
species2/frag1/frag1.dat 1
species2/frag2/frag2.dat 2
!-----one line per fragment
```

```
# CBMC_Info
kappa_ins 12
kappa_rot 0
kappa_dih 12
rcut_cbmc 6.5
!-----
```

END

## Anexo II

---

Arquivos Input File são utilizados no software Cassandra para as simulações. A seguir é apresentado um exemplo de um Input File para a fase adsorvida do binário Metano-Etano na temperatura 300K para um potencial químico de: -34,537KJ/mol do Metano e -39,4426KJ/mol do Etano.

! This is the input file for a GCMC simulation of a mixture of C1 and C2 at 300.0 K.

```
# Run_Name
C1_C2Simu34_39
!-----

# Sim_Type
gcmc
!-----

# Nbr_Species
3
!-----

# VDW_Style
lj cut_tail 14.00
!-----

# Charge_Style
none
!-----

# Mixing_Rule
custom
SI_s1 O_s1 0.0 0.0
SI_s1 C4_s2 0.0 0.0
SI_s1 C3_s3 0.0 0.0
O_s1 C4_s2 132.07 3.268
O_s1 C3_s3 99.01 3.278
C4_s2 C3_s3 122.868 3.74
!-----

# Seed
61026374592351 75247451854532
!-----

# Rcutoff_Low
```

1.0

!-----

# Molecule\_Files

Si27ucEM.mcf 1

Methane.mcf 400

Ethane.mcf 400

!-----

# Box\_Info

1

orthogonal

60.21 59.76 40.26

!-----line 1: number of boxes

!-----line 2: box type

!-----line 3: box size in Angstroms

# Temperature\_Info

300.0

!-----one temperature per box

# Chemical\_Potential\_Info

-34.5370 -39.4426

!-----

# Move\_Probability\_Info

# Prob\_Translation

0.2

0.0 5.0 5.0

# Prob\_Rotation

0.2

0.0 0.0 180.0

# Prob\_Regrowth

0.2

0.0 0.5 0.5

# Prob\_Insertion

0.2

none cbmc cbmc

# Prob\_Deletion

0.2

# Done\_Probability\_Info

!-----

# Start\_Type

```
add_to_config 1 0 0 Si27ucEM.xyz 0 70 110
!-----make_config: one line for each species and one entry/line for each box
!-----read_old: filename
!-----checkpoint: filename

# Run_Type
equilibration 500
!-----Equilibration: update maximum widths every 100 steps/update
maximum
!-----volume displacement every 100 steps

# Average_Info
1
!----- 0 == yes, 1 == no

# Simulation_Length_Info
units      steps
prop_freq  500
coord_freq 500000
run        3000000
!-----

# Property_Info 1
energy_total
nmols
pressure
!-----

# Fragment_Files
species2/frag1/frag1.dat 1
species3/frag1/frag1.dat 2
!-----one line per fragment

# CBMC_Info
kappa_ins 12
kappa_dih 12
rcut_cbmc 6.5

END
```