

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

FELIPE BORGES SILVA

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ISÔMEROS DE HEXANO, ETENO E R-134A EM
ZEÓLITAS ZSM-5 E 13X PELO MÉTODO DE MONTE CARLO

Uberlândia

2024

FELIPE BORGES SILVA

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ISÔMEROS DE HEXANO, ETENO E R-134A EM
ZEÓLITAS ZSM-5 E 13X PELO MÉTODO DE MONTE CARLO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito parcial para obtenção do título de
bacharel em engenharia química.

Orientadora: Carla Eponina Hori

Uberlândia

2024

FELIPE BORGES SILVA

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ISÔMEROS DE HEXANO, ETENO E R-134A EM
ZEÓLITAS ZSM-5 E 13X PELO MÉTODO DE MONTE CARLO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito parcial para obtenção do título de
bacharel em engenharia química.

Uberlândia

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Carla Eponina Hori – UFU

Prof^ª. Dr^ª. Lucienne Lobato Romanielo – UFU

Prof. Dr. Sérgio Mauro da Silva Neiro – UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela força e pela orientação ao longo de toda a caminhada. Agradeço também aos meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional e compreensão em todos os momentos.

Agradeço à minha orientadora, Carla Eponina Hori, pelo conhecimento compartilhado.

Agradeço à Lucienne Lobato Romanielo pela amizade, ensinamentos, incentivo e pela dedicação ao longo de cada etapa deste projeto.

Agradeço aos meus colegas e amigos, que estiveram ao meu lado em cada desafio.

Por fim, agradeço a todos os professores e colaboradores da Faculdade de Engenharia Química de Uberlândia, que contribuíram para a minha formação.

RESUMO

O resfriamento de ambientes é essencial na modernidade, apresentando uma ampla gama de aplicações essenciais para o conforto e funcionamento eficiente de diversas atividades humanas. Contudo, a preocupação ambiental associada aos fluidos refrigerantes é uma realidade. Essas substâncias, historicamente, têm sido responsáveis por danos à camada de ozônio, motivando a busca por alternativas mais sustentáveis como os hidrofluorcarbonetos. No entanto, em resposta à contribuição significativa para o efeito estufa, regulamentações foram promulgadas para restringir o uso comercial de fluidos refrigerantes com elevado potencial de aquecimento global. Além disso, a crescente conscientização ambiental e as mudanças climáticas em destaque têm impulsionado uma mudança na abordagem industrial em relação aos métodos de separação. A dependência de combustíveis fósseis está diminuindo, dando lugar a tecnologias mais sustentáveis como as técnicas avançadas de separação de hidrocarbonetos com zeólitas. Essas inovações não só aumentam a eficiência dos processos, mas também reduzem a pegada de carbono e conservam recursos naturais essenciais. Assim, os aluminossilicatos têm desempenhado um papel fundamental na transição dos métodos de separação devido à sua estrutura porosa única com alta estabilidade térmica e química. A capacidade das zeólitas em adsorver e separar misturas é de particular interesse no contexto da sustentabilidade, uma vez que a eficiência dessas interações pode reduzir a necessidade de processos energéticos como a destilação. Nesse contexto, esse trabalho explora a aplicação de um novo campo de força no estudo da adsorção de eteno e isômeros de hexano na zeólita ZSM-5 e do fluido refrigerante R-134a na zeólita 13X. A eficácia do campo de força foi avaliada por meio de simulações de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico, buscando prever a adsorção e fornecer uma descrição precisa das isotermas de adsorção em diferentes condições. Para a validação do campo de força, foram aplicadas distintas regras de combinação de parâmetros de Lennard-Jones, incluindo a regra size-weighted e o convencional Lorentz-Berthelot, os resultados foram comparados com dados experimentais e outras simulações reportadas na literatura. Os resultados indicam que o campo de força proposto pelo grupo apresentou uma excelente descrição dos processos adsorptivos, com desempenho semelhante ou superior aos campos de força propostos na literatura, o que contribui para a otimização de sistemas de separação de hidrocarbonetos e refrigerantes em direção a soluções mais sustentáveis.

Palavras-chave: simulação molecular; adsorção; zeólitas; Monte Carlo; 13X; ZSM-5.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Valores de GWP para diferentes fluidos refrigerantes	9
Figura 2 – Isotermas de fisissorção	12
Figura 3 – Representação geral de uma zeólita	13
Figura 4 – Representação da zeólita 13X.	14
Figura 5 – Representação da zeólita ZSM-5.....	14
Figura 6 – Ângulo entre os átomos i, j e k.....	16
Figura 7 – Ângulo do diedro entre os átomos i, j, k e l.	16
Figura 8 – Representação dos modelos selecionados para o eteno.	20
Figura 9 – Representação do hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano e 2,3-dimetilpentano para o modelo de átomos unidos	21
Figura 10 – Representação para o R-134a.	23
Figura 11 – Caixas de simulação da fase gasosa, da supercélula no início da simulação e da supercélula no final da simulação (imagens construídas no software VMD).....	25
Figura 12 – Variação da pressão em função do potencial químico e da densidade para o eteno.	26
Figura 13 – Comparação dos valores experimentais reportados com os resultados simulados neste trabalho para adsorção de eteno em ZSM-5.....	27
Figura 14 – Comparação entre os valores reportados na literatura para outros campos de força e os resultados desse trabalho.....	27
Figura 15 – Variação da pressão em função do potencial químico e da densidade para os isômeros de hexano (C6, 2MC5 e 3MC5 a 338,15 K e 2,3 DMC4 a 423,15K).	28
Figura 16 – Comparação dos valores experimentais e simulados reportados com os resultados simulados neste trabalho para adsorção dos isômeros de hexano em ZSM-5.....	29
Figura 17 – Variação da pressão do R-134a em função do potencial químico e da densidade.	30
Figura 18 – Isoterma de adsorção do R-134a em 13X.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros propostos pelo grupo para a zeólita ZSM-5	19
Tabela 2 – Parâmetros TraPPE-UA, 3SF e TraPPE-UA2 para o eteno.....	20
Tabela 3 – Parâmetros TraPPE para os alcanos.....	21
Tabela 4 – Parâmetros NERD para os alcanos	22
Tabela 5 – Parâmetros propostos pelo grupo para a zeólita 13X.....	23
Tabela 6 – Parâmetros para o fluido refrigerante R-134a.....	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HCFCs	Hidroclorofluorcarbonetos
CFCs	Clorofluorcarbonetos
HFCs	Hidrofluorcarbonetos
GWP	Global Warming Potential
PFCs	Perfluorcarbonetos
HC	Hidrocarbonetos
HFO	Hidrofluorolefinas
GCMC	Grande Canônico Monte Carlo
MOF's	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
IZA-SC	<i>Structure Commission of the International Zeolite Association</i>
Si	Silício
Al	Alumínio
O	Oxigênio
Na	Sódio
QM	Mecânica quântica
MC	Monte Carlo
MD	Dinâmica Molecular
GEMC	Gibbs ensemble Monte Carlo
NFF	<i>New force field</i> proposto pelo grupo da Dra. Lucienne Lobato Romanielo
LB	Lorentz-Berthelot
SW	<i>size-weighted combining rule</i>
TraPPE-UA2	Modelo para o eteno com 4 sítios de força
TraPPE-UA	Modelo para o eteno com 2 sítios de força
3SF	Modelo para o eteno com 3 sítios de força
C6	Hexano
2MC5	2-metilpentano
3MC5	3-metilpentano
2,3DMC4	2,3-dimetilpentano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
1.1. Motivação	8
1.2. Objetivos.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. Fundamentos da adsorção	11
2.2. Zeólitas como adsorventes	12
2.3. Fundamentos da simulação molecular.....	14
3. METODOLOGIA.....	18
3.1. Adsorção em ZSM-5	19
3.1.1. Adsorção de eteno: avaliação comparativa de três campos de força	20
3.1.2. Adsorção de isômeros de hexano: avaliação comparativa de dois campos de força (TraPPE e NERD) e das duas regras de combinação (SW e LB).....	20
3.2. Adsorção em 13X	22
3.2.1. Adsorção do fluido refrigerante HFC R-134a: avaliação comparativa das duas regras de combinação (SW e LB).....	23
3. RESULTADOS	25
3.1. Isotermas de adsorção para o eteno em ZSM-5.....	25
3.2. Isotermas de adsorção para os isômeros de hexano em ZSM-5	28
3.3. Isotermas de adsorção para o R-134a em 13X.....	30
4. CONCLUSÕES.....	32
REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo dividisse em duas partes. Primeiramente, a motivação que consiste em uma breve justificativa e aplicações de zeólitas em processos de adsorção. Em seguida o objetivo geral, os objetivos específicos e o escopo desse trabalho.

1.1. Motivação

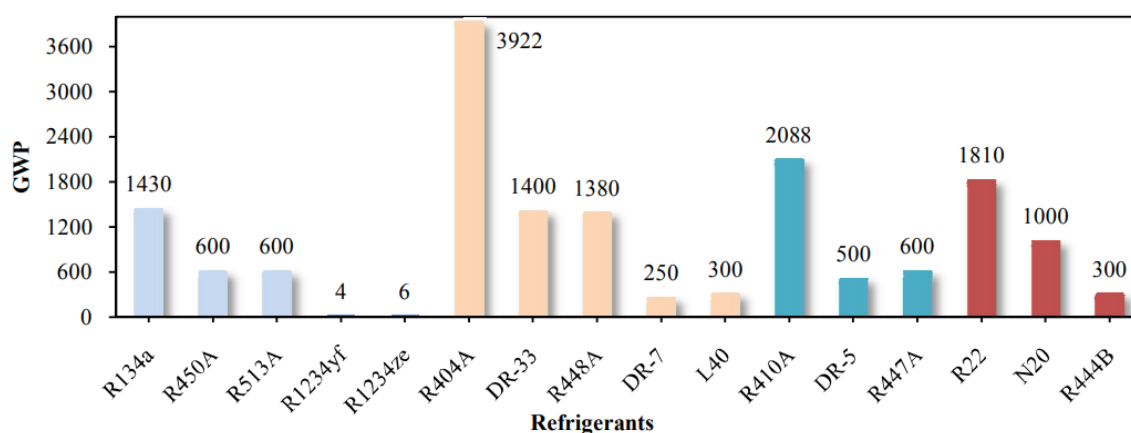
Muitos métodos de separação não consideravam os aspectos ecológicos, principalmente devido à falta de conscientização ambiental e à abundância de combustíveis fósseis como fonte de energia (Sholl; Lively, 2016). Com o agravamento das mudanças climáticas e a crescente escassez de recursos, a necessidade de reduzir custos está cada vez mais alinhada com os objetivos de sustentabilidade. A indústria está gradualmente mudando seu foco dos métodos tradicionais de separação, como a destilação, para tecnologias alternativas e projetos de processos mais ecológicos (Pérez-Botella; Valencia; Rey, 2022). O desenvolvimento de técnicas avançadas para separações, como a separação de hidrocarbonetos e de fluidos refrigerantes pode ter um impacto significativo no avanço rumo à sustentabilidade. Essas inovações não só melhoram a eficiência dos processos industriais, mas também contribuem para a redução da pegada de carbono e a preservação dos recursos naturais.

Nesse contexto, o resfriamento de ambientes é indispensável, seja em laboratórios, indústria alimentícia e hospitais. Consequentemente, a preocupação com o impacto ambiental dos fluidos refrigerantes é realidade, pois causam danos à camada de ozônio e intensificam o efeito estufa. A substituição de substâncias prejudiciais, como hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs) e clorofluorcarbonetos (CFCs), por hidrofluorcarbonetos (HFCs) reduziu a concentração de cloro na atmosfera, beneficiando a camada de ozônio. No entanto, essa nova substância, alternativa às proibições do Protocolo de Montreal (1987), revelou-se um poderoso gás do efeito estufa (GWP), o que manteve a contribuição direta dos fluidos refrigerantes para o aquecimento global (Benhadid-dib, Benzaoui, 2012).

Com efeito, a União Europeia promulgou a Regulação No 517/2014 que restringe o uso comercial de diversos fluidos refrigerantes com alto GWP, dentre eles os HFCs e os perfluorcarbonetos (PFCs) (União Europeia, 2014, cap. 3, art. 11). Como alternativa, são estudados outros fluidos que em geral apresentam menor eficiência como os hidrocarbonetos (HC), hidrofluorolefinas (HFO) e o dióxido de carbono (R-744), bem como a mistura entre esses elementos (Heredia-Aricapa *et al.*, 2020). Dessa forma, é perceptível o rearranjo social

em busca de novas alternativas para substituírem fluidos refrigerantes com alto GWP como o R-134a, R-404a e R-410a. Nessa perspectiva, vale destacar a necessidade da separação e descarte adequados dos fluidos presentes em equipamentos e tecnologias anteriores as restrições comerciais e presentes atualmente, o que será um dos temas para esse trabalho. A Figura 1 compara os valores de GWP de diferentes fluidos refrigerantes.

Figura 1 – Valores de GWP para diferentes fluidos refrigerantes



Fonte: Devecioglu; Oruç, (2015, p. 2).

Dentre diversos recursos para separar misturas gasosas, o fenômeno da adsorção é uma importante ferramenta pela capacidade de separar, purificar e catalisar. Dessa maneira, entender os princípios físico-químicos desse processo são fundamentais para a sua aplicação (Abreu *et al.*, 2001). Um dos possíveis adsorventes são as zeólitas que são materiais microporosos principalmente feitos de alumínio, silício e oxigênio (aluminossilicatos), mas que apresentam diferentes composições químicas, tamanho de poros e estruturas, o que as confere diversas características. Nessa perspectiva, as pesquisas na área das zeólitas são impulsionadas pela crescente importância desses sólidos nanoporosos em diversas aplicações energéticas e ambientais, como tecnologias de catálise e adsorção, processos de separação e filtração por membranas, além do armazenamento e conversão de energia (Voort; Leus; Cank, 2019). As diversas aplicações das zeólitas se devem às suas propriedades, como a superfície interna e poros de escala nanométrica, além de possuírem excelente estabilidade térmica, mecânica e química. Ademais, os avanços recentes na síntese e modelagem de zeólitas impulsionaram o campo, levando à criação de novos materiais (Kellouai *et al.*, 2022).

No entanto, para a completa análise do processo de adsorção é necessário definir as condições de pressão, temperatura, composição, forças motrizes nas etapas de adsorção e

dessorção, os calores isostéricos de cada componente e os limites termodinâmicos. Sendo assim, devido à complexidade envolvida no sistema, a determinação das variáveis é um fator limitante (Pereira, 2017). Visto isso, a modelagem molecular torna-se uma valiosa ferramenta para tentar descrever as interações entre os compostos (Maginn, Bell, Theodorou, 1994). Todavia, devido à pluralidade de adsorvatos e adsorventes é necessário o aperfeiçoamento dos modelos para descrever diferentes sistemas com precisão.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a capacidade do novo campo de força para zeólitas (NFF) em prever a adsorção de eteno, hexano (C6), 2-metilpentano (2MC5), 3-metilpentano (3MC5) e 2,3-dimetilbutano (2,3DMC4) na zeólita ZSM-5, além do fluido refrigerante R-134a na zeólita 13X, por meio das simulações moleculares baseadas no método de Monte Carlo, utilizando o software Cassandra.

Os objetivos específicos são: construir os arquivos necessários para simulação a partir dos dados cristalográficos da estrutura do sólido e dos arquivos dos adsorvatos, para execução no ensemble Grande Canônico de Monte Carlo (GCMC); quantificar a adsorção dos adsorvatos nas zeólitas utilizando diferentes campos de força e regras de mistura e comparar os resultados obtidos nas simulações com dados experimentais e com outras simulações reportadas na literatura.

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos, no segundo capítulo é abordada uma revisão bibliográfica sobre adsorção, zeólitas e a modelagem estabelecida para a avaliação de isothermas de adsorção no software Cassandra. No terceiro capítulo, são detalhados a metodologia empregada, assim como as regras de combinação e os parâmetros utilizados nas simulações. Os resultados são apresentados no quarto capítulo, enquanto as conclusões do trabalho no quinto capítulo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fundamentos da adsorção

Em processos de separação que envolvem misturas gasosas ou líquidas o fluido entra em contato com pequenas partículas de um sólido poroso que adsorvem seletivamente os componentes da alimentação. Na adsorção o sólido é mantido em um leito fixo pelo qual passa o fluido até atingir a saturação do adsorvente (McCabe; Smith; Harriott, 2005). O adsorvente geralmente é um material altamente poroso que promove a separação devido a algumas características como peso molecular, polaridade, formato, área superficial disponível e tamanho molecular. Alguns dos principais equipamentos que usam a adsorção para separação são: equipamentos com adsorventes de leito fixo, equipamentos de secagem de gás e equipamentos de oscilação de pressão (McCabe; Smith; Harriott, 2005).

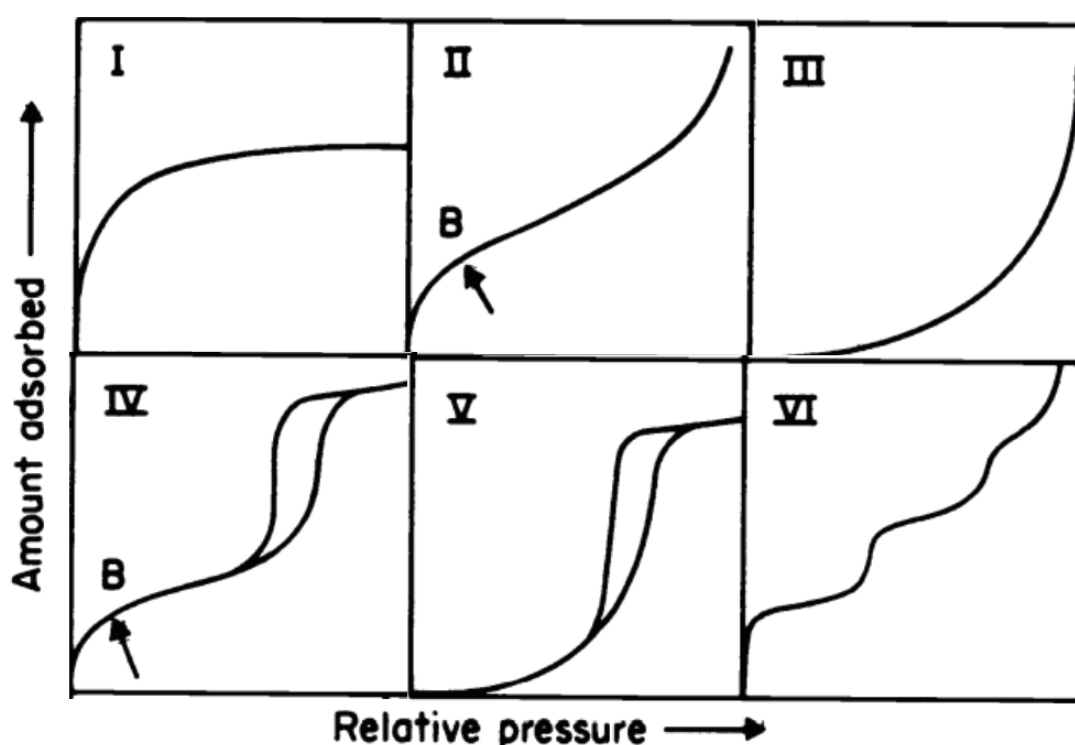
Para o estudo das interações entre adsorvato e adsorvente é fundamental conhecer a natureza e as estruturas de ambos os componentes. Além disso, a adsorção pode acontecer de duas maneiras, por fisissorção (processo exotérmico reversível que envolve as forças de longo e curto alcance de Van der Waals) ou por quimissorção (processo exotérmico irreversível que promove alterações na estrutura do adsorvato) (Romanielo, 1999). Nesse sentido, para caracterizar o sistema é necessário entender as interações intermoleculares presentes, bem como as desuniformidades da superfície porosa a nível molecular (heterogeneidade energética).

Para que o equilíbrio na adsorção seja alcançado os potenciais químicos da fase adsorvida e da fase *bulk* devem ser iguais (Tavares; Segtovich; Medeiros, 2023). Assim, fixada a temperatura é possível variar a pressão e definir pontos de equilíbrio que estabelecem uma isoterma de adsorção. A IUPAC classifica as isotermas de fisissorção em seis tipos, a Figura 2 ilustra os modelos. A isoterma do tipo I ocorre em sólidos microporosos que possuem superfícies externas relativamente pequenas, como carvões ativados e peneiras moleculares, nesses casos, a absorção é limitada pelo volume dos microporos disponíveis, em vez de ser determinada pela área da superfície interna (Sing *et al.*, 1985).

A isoterma do Tipo II ocorre em adsorventes não porosos ou macroporosos. Ela representa a adsorção irrestrita de monocamadas e multicamadas, sendo que o ponto B, o início da seção quase linear da curva, indica quando a cobertura da monocamada está completa e a adsorção de multicamadas começa (Sing *et al.*, 1985). Já a isoterma do Tipo III, convexa em toda a sua extensão, não possui um ponto B claro.

A isoterma do Tipo IV caracteriza-se pelo ciclo de histerese, associado à condensação capilar em mesoporos, e pela adsorção limitante em altas pressões relativas. Inicialmente, essa isoterma se comporta de forma semelhante à do Tipo II, indicando adsorção de monocamadas e multicamadas em mesoporos (Sing *et al.*, 1985). A isoterma do Tipo V se assemelha à do Tipo III, ocorrendo quando as interações entre o adsorvente e o adsorvato são fracas. Por fim, a isoterma do Tipo VI, caracterizada pela adsorção multicamada em degraus sobre superfícies uniformes não porosas, apresenta uma sequência de camadas com capacidade quase constante.

Figura 2 – Isotermas de fisissorção



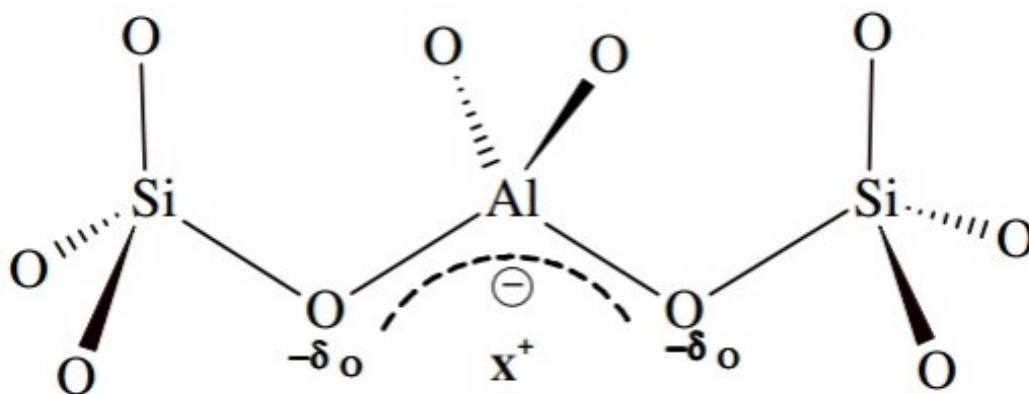
Fonte: Adaptada de Sing *et al.* (1985, p. 612).

2.2. Zeólitas como adsorventes

Os principais materiais adsorventes presentes em processos industriais são: sílica-gel, carvão ativado, as zeólitas e os *Metal-Organic Frameworks* (MOF's) (Pereira, 2017). Vale destacar a importância desses materiais apresentarem “[...]alta seletividade e capacidade de adsorção, adequada cinética de adsorção/dessorção, estabilidade para a adsorção após diversos ciclos de adsorção/dessorção [...]” (Arvelos, 2017 p. 37). Entre esses compostos, é relevante enfatizar as zeólitas, uma classe de materiais microporosos cristalinos com padrões de vazios

acessíveis internamente. A Figura 3 ilustra uma estrutura geral para as zeólitas em que X^+ indica um cátion de compensação, O oxigênio, Al alumínio e Si silício.

Figura 3 – Representação geral de uma zeólita

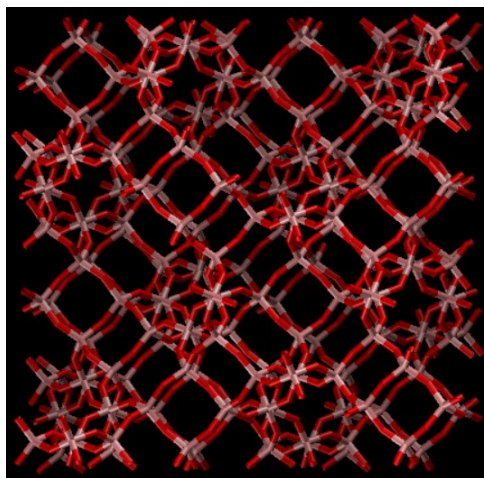


Fonte: Lacerda (2015, p. 7).

Nesse aspecto, o tamanho dos poros, os espaços vazios acessíveis e a distribuição de carga presente na superfície fomentam diferentes configurações das zeólitas, o que é materializado na presença de mais de 260 famílias identificadas e disponíveis na base de dados *Structure Commission of the International Zeolite Association* (IZA-SC <http://www.iza-structure.org/databases/>). Além disso, as zeólitas são categorizadas pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) conforme a organização de seus componentes (topologia) dividida principalmente em relação ao diâmetro dos poros (microporosa < 2nm, mesoporosa 2 até 50nm e macroporosa > 50nm) (Salahudeen, 2022). Também existe a classificação de família que está fundamentada nos constituintes minerais (baixa, intermediária e alta composição de silício, com base na relação silício/alumínio).

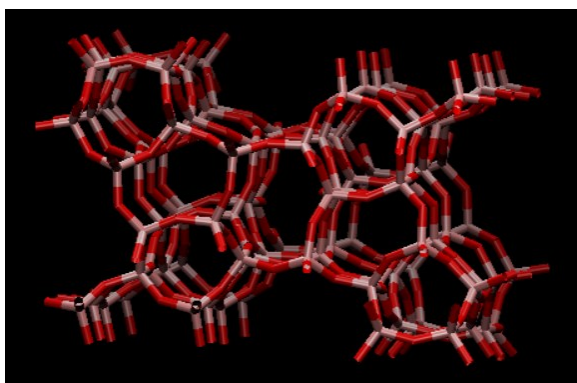
Nesse trabalho um dos sólidos escolhidos foi a zeólita 13X, com a fórmula molecular $Na_{88}Al_{88}Si_{104}O_{384}$ reportada por Olson (1995). A zeólita 13X é da família faujasita com estrutura geral $(NaCa_{1/2}Mg_{1/2})_nAl_nSi_{192-n}O_{384}$ $0 \leq n \leq 96$ a depender da relação Si/Al que pode ser dividida entre dois tipos X e Y. A classificação de X indica que a zeólita apresenta 77 até 96 átomos de alumínio (Al) por unidade de célula, já a classificação Y é indicada para zeólitas com quantidades menores que 77 átomos de Al por unidade de célula (Prats *et al.*, 2017). Os dados cristalográficos do sólido estão disponíveis no banco de dados IZA-SC como o tamanho da célula cúbica de aresta com comprimento de 24,3450 Å. A Figura 4 demonstra a célula unitária da zeólita 13X sem cátions de compensação.

Figura 4 – Representação da zeólita 13X.



Outro adsorvente também selecionado para esse trabalho foi a zeólita ZSM-5, uma das possíveis fórmulas moleculares dessa zeólita é $Si_{96}O_{192}$ sendo uma estrutura sem a presença de alumínio, ou seja, “*all silica*”. A zeólita ZSM-5 é da família MFI com estrutura geral $(Na)_nAl_nSi_{96-n}O_{192}$ $0 \leq n \leq 27$ (Kokotailo *et al.*, 1978). Os dados cristalográficos do sólido estão disponíveis no banco de dados IZA-SC como o tamanho da célula ortorrômbica de arestas com comprimento de 20,07 Å, 19,92 Å e 13,42 Å (Olson *et al.*, 1981). A Figura 5 demonstra a célula unitária da zeólita ZSM-5.

Figura 5 – Representação da zeólita ZSM-5.



2.3. Fundamentos da simulação molecular

A simulação molecular é uma importante ferramenta para prever tanto propriedades macroscópicas quanto microscópicas por meio de um modelo molecular denominado campo de

força que é capaz de mimetizar os potenciais interatômicos (Hill, 1986). Para isso, existem técnicas de modelagem e simulação molecular como a Mecânica Quântica (QM), o método de Monte Carlo (MC) e a Dinâmica Molecular (MD) capazes de calcular propriedades termodinâmicas por meio da termodinâmica estatística (Shah *et al.*, 2017).

Os Métodos Clássicos (MC e DM) descrevem as moléculas como um conjunto de átomos conectados, sendo que cada átomo descreve um comportamento definido pelo campo de força aplicado na simulação (Sant'Anna, 2009). No entanto o método de Mecânica Molecular busca minimizar a energia do sistema por meio de um algoritmo matemático que pode ser o de Monte Carlo, já o método de Dinâmica Molecular busca resolver a equação do movimento de Newton disponibilizando uma análise das trajetórias dos átomos no tempo.

Em outra perspectiva, os Métodos Quânticos buscam resolver a função de onda definida por Schrödinger que descreve o átomo com a presença de núcleo e elétrons, dentre esses métodos é possível destacar os métodos *ab initio*, Semi-Empíricos, Funcional da Densidade e de Análise Populacional que aplicam uma série de aproximações para a resolução da equação de Schrödinger (Sant'Anna, 2009).

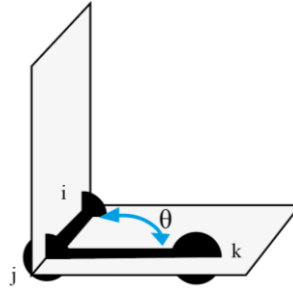
Embora os códigos de MC sejam menos numerosos, eles são fundamentais para modelar materiais, sendo vantajosos na amostragem da densidade em equilíbrios de fase e cálculos de energias livres, destacando sua importância em relação à DM (determinística) em certos contextos, como sistemas com polímeros, visto que os movimentos de MC não seguem uma trajetória determinística, permitindo eficiência na equilibração do sistema. Durante a aplicação do método de MC a cadeia de Markov é utilizada para determinar a distribuição de probabilidades de estado.

No software Cassandra são geradas bibliotecas de fragmentos para representar as possíveis conformações de uma molécula levando em consideração a energia conformacional (ângulo de ligação, ângulo de diedro, ângulo impróprio e interações intermoleculares não ligadas). Vale destacar que o software não considera variações na energia de ligação, ou seja, as ligações são rígidas com as distâncias definidas pelo usuário (Shah *et al.*, 2017).

Para as simulações a representação dos elementos pode ser de todos os átomos ou de átomos unidos (pseudo-átomos) a depender do campo de força proposto. Para atingir o estado de equilíbrio, o software realiza o cálculo da energia potencial total, que é representada pela soma das energias intramoleculares (U_{intra}) e intermoleculares (U_{inter}), com o objetivo de minimizá-la. A energia intramolecular é composta por diversas contribuições, incluindo o ângulo de ligação, descrito por um potencial harmônico (Equação 1). Este potencial harmônico é caracterizado pelos parâmetros k_θ , θ_{eq} e θ , que representam, respectivamente, a constante de

equilíbrio, o ângulo de equilíbrio do modelo utilizado na simulação e o ângulo variável entre os átomos i, j e k, conforme ilustra a Figura 6.

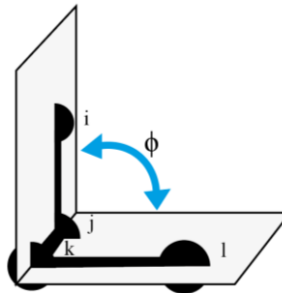
Figura 6 – Ângulo entre os átomos i, j e k.



$$U_{bend}(\theta) = \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (1)$$

Além disso, a energia intramolecular inclui as contribuições dos diedros próprios e impróprios, modelados pela função OPLS (Equação 2), que depende dos parâmetros a_n , constantes específicas do modelo em simulação e o ângulo de torção variável (ϕ) entre os átomos i, j, k e l, conforme ilustra a Figura 7.

Figura 7 – Ângulo do diedro entre os átomos i, j, k e l.



$$U_{dihedral}^{OPLS} = a_0 + a_1[1 + \cos \phi] + a_2[1 - \cos 2\phi] + a_3[1 + \cos 3\phi] \quad (2)$$

Outro fator que contribui para a energia intramolecular são as interações de Van der Waals, que podem ser descritas pela equação de Lennard-Jones (Equação 3). Esta equação envolve os parâmetros ϵ_{ij} , r_{ij} e σ_{ij} , que correspondem, respectivamente, à profundidade do potencial, à distância entre as moléculas e à distância em que o potencial é zero. Adicionalmente, há as interações de Coulomb, modeladas pela Equação 4, que utiliza os

parâmetros q que representa a carga da molécula i ou j , r_{ij} que representa a distância entre as moléculas e ϵ_0 que é a permissividade elétrica no vácuo.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

$$U_{Coul} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4)$$

A energia intermolecular, por sua vez, é composta pelas mesmas interações de Van der Waals (Equação 3) e de Coulomb (Equação 4), que também atuam entre moléculas diferentes.

Para reduzir a demanda computacional e otimizar as simulações, é definido um raio de corte (r_{cut}) para a máxima distância entre as interações intermoleculares, o raio de corte deve ser menor que a metade da dimensão do caixa (*box*) de simulação. Além disso, para corrigir possíveis erros advindos dessa limitação é aplicada uma correção de cauda para as interações de Van der Waals, Equação 5.

$$U_{tail} = \frac{2\pi}{V} \sum_i \sum_j N_i N_j \int_{r_{cut}}^{\infty} dr r^2 U_{vdw}(r_{ij}) \quad (5)$$

Para o cálculo dessas interações, a termodinâmica estatística trabalha com conjuntos representativos do sistema (*ensembles*) (Hill, 1986) que podem ser do tipo N, V e T *closed isothermal system* (canônico), N, P e T *isothermal-isobaric*, μ , V e T *open isothermal system* (grande canônico GCMC) e Gibbs ensemble do tipo GEMC-NVT e GEMC-NPT (Shah *et al.*, 2017). Vale destacar que os símbolos N, V, T, P e μ representam os números de mols, o volume, a temperatura, a pressão e o potencial químico, a depender do ensemble escolhido três dessas propriedades são fixas e as outras variam para atingir o equilíbrio.

3. METODOLOGIA

Nesse trabalho, o novo campo de força generalista para zeólitas (NFF) proposto pelo grupo de pesquisa da Dra. Lucienne Lobato Romanielo foi testado adsorvendo os isômeros de hexanos (C6) e eteno na zeólita ZSM-5 e o fluido refrigerante R-134a na zeólita 13X. As simulações foram conduzidas no software Cassandra (Shah et al., 2017) com o ensemble grande canônico que fixa os valores de temperatura, potencial químico e volume do sistema com o objetivo de minimizar a energia potencial por meio de inserções, deleções e movimentações das moléculas até que seja estabelecido o equilíbrio utilizando o método de Monte Carlo.

Para definir as interações entre átomos distintos foram avaliadas duas diferentes regras de combinação para os parâmetros cruzados, a clássica regra Lorentz-Berthelot (LB) representada pela Equação 6 com a média geométrica do parâmetro ε_{ij} (profundidade do potencial) e pela Equação 7 com a média aritmética para o parâmetro σ_{ij} (distância em que o potencial é zero):

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} * \varepsilon_{jj}} \quad (6)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (7)$$

e a outra regra de combinação proposta por Romanielo *et al.* (2020) intitulada *size-weighted* (SW) para predição da adsorção em zeólitas de silício conforme a Equação 8, mas mantendo a média aritmética da Equação 7.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\frac{\sigma_i}{\sigma_j} * \varepsilon_i + \frac{\sigma_j}{\sigma_i} * \varepsilon_j}{2} \quad (8)$$

Primeiramente, foram criados os arquivos com os dados cristalográficos dos sólidos, os arquivos do tipo .cif (disponíveis no banco de dados IZA-SC <https://www.iza-structure.org/databases/>), posteriormente esses arquivos foram convertidos para .pdb (no software VESTA) e as células unitárias foram multiplicadas para gerarem uma supercélula do tipo .xyz (arquivo que representa a supercélula para a simulação de adsorção do fluido selecionado), já para a construção do arquivo .pdb do adsorvato foi utilizado o software GausView. Por fim, todos os arquivos e parâmetros dos campos de força foram inseridos no

software Cassandra para as simulações dos sistemas homogêneos (fase fluida) e heterogêneos (interação entre adsorvente e adsorvato).

Para descrever a pressão do sistema, os potenciais químicos foram definidos para cada simulação, um modelo utilizado para a simulação GCMC do 2-metilpentano está disponível no Apêndice A. Com a pressão da fase gasosa estabelecida em cada potencial, foi possível quantificar o número de moléculas adsorvidas na zeólita em função de cada potencial químico, um modelo do arquivo para a simulação de adsorção do 2-metilpentano em ZSM-5 está disponível no Apêndice B. Nas simulações da fase gasosa, utilizou-se um raio de corte equivalente a 40% do tamanho da caixa de simulação, enquanto para as simulações de adsorção foi aplicado um raio de corte de 13 Å. Vale ressaltar que, na simulação da fase gasosa, foi realizada uma correção de cauda para as interações externas ao raio de corte.

Para assegurar a reprodutibilidade dos pontos simulados, foram conduzidas três execuções independentes para cada ponto. Nas simulações referentes à fase gasosa, cada corrida incluiu uma etapa de equilíbrio com 2 milhões de passos, seguida por uma fase de produção dos dados também com 2 milhões de passos. Para as simulações de adsorção, o número de pontos variou entre 10 e 200 milhões, conforme a necessidade de equilíbrio de cada sistema. Em todos os casos, utilizou-se os últimos 30% dos pontos equilibrados para a coleta dos resultados e um *intramolecular scaling* de zero para as três primeiras moléculas e de um a partir da quarta.

3.1. Adsorção em ZSM-5

Para uma boa representatividade dos dados em baixas pressões a célula unitária foi multiplicada por três nas três direções (x,y e z), totalizando vinte e sete células unitárias em uma única supercélula de simulação. A zeólita ZSM-5, com fórmula molecular $Si_{96}O_{192}$ e arestas de 20,07 Å, 19,92 Å e 13,42 Å, foi selecionada (Olson *et al.*, 1981), os parâmetros propostos para o silício e oxigênio estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros propostos pelo grupo para a zeólita ZSM-5

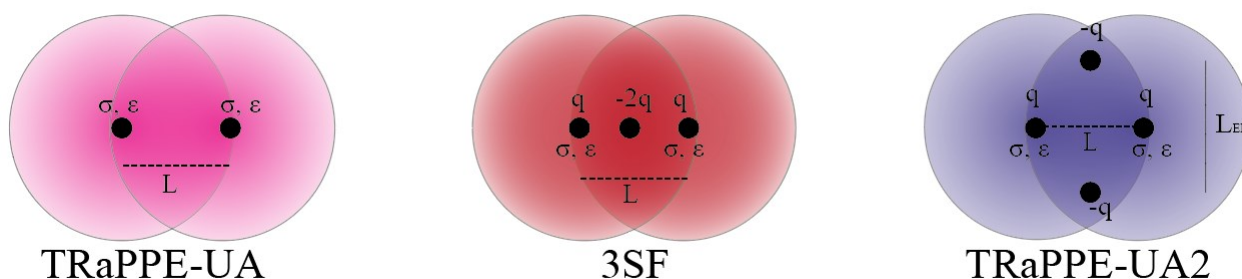
Elemento	ε/k_b (K)	σ (Å)	q (e)
Si	-	-	1,8
O	73,5	3,155	-0,9

A estrutura proposta para a zeólita é rígida e o átomo de silício não exibe parâmetros de interação de Van der Waals, uma vez que está bloqueado pelos átomos de oxigênio ao seu redor. Essa abordagem é similar ao campo de força proposto por Lu, Wang e Liu (2005).

3.1.1. Adsorção de eteno: avaliação comparativa de três campos de força

Para o eteno, foram avaliados três diferentes campos de força na temperatura de 298K: o campo TraPPE-UA (Wick; Martin; Siepmann, 2000), que considera apenas interações de curto alcance (sítios de Lennard-Jones) sem carga distribuída entre os pseudo-átomos; o campo TraPPE-UA2 (Shah; Siepmann; Tsapatsis, 2017), que, além dos sítios CH₂, adiciona dois novos sítios com carga negativa, localizados na bissetriz perpendicular à ligação CH₂-CH₂, totalizando quatro sítios de força; e o modelo de Weitz e Potoff (2005), que apresenta três sítios de força (3SF). A avaliação dos campos de força foi realizada com a regra size-weighted (SW). A Figura 8 ilustra as representações dos três modelos com os pseudo-átomos CH₂.

Figura 8 – Representação dos modelos selecionados para o eteno.



A Tabela 2 apresenta os parâmetros de ligação, a distância para o potencial zero (σ), a profundidade do potencial (ϵ) e a carga (q) propostos pelos autores.

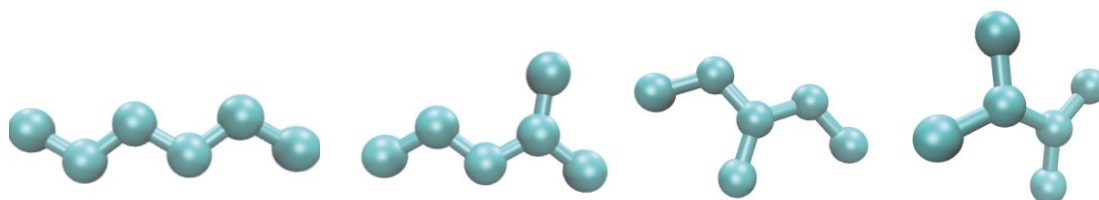
Tabela 2 – Parâmetros TraPPE-UA, 3SF e TraPPE-UA2 para o eteno

Modelo	L (Å)	L_{EE} (Å)	Átomo	ϵ/k_B [K]	σ [Å]	q [e]
TraPPE-UA	1,33	-	CH ₂	85	3,675	-
TraPPE-UA2	1,7	1,3	CH ₂	99,8	3,575	0,32
3SF	1,33	-	CH ₂	83	3,72	0,85

3.1.2. Adsorção de isômeros de hexano: avaliação comparativa de dois campos de força (TraPPE e NERD) e das duas regras de combinação (SW e LB)

Para as moléculas de hexano (C6), 2-metilpentano (2MC5), 3-metilpentano (3MC5) e 2,3-dimetilbutano (2,3DMC4) foram avaliados dois diferentes campos de força, o primeiro campo de força foi o proposto pelo grupo do professor Siepmann (TraPPE) publicado em dois artigos, um para alcanos lineares (Martin; Siepmann, 1998) e outro para alcanos ramificados (Martin; Siepmann, 1999). O segundo campo de força avaliado foi o proposto por Nath e Khare em 2001 (NERD) para hidrocarbonetos. A Figura 9 contém as representações dos pseudo-átomos para as quatro moléculas.

Figura 9 – Representação do hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano e 2,3-dimetilpentano para o modelo de átomos unidos



A Tabela 3 apresenta os parâmetros de átomos ligados e não ligados propostos pelo grupo do professor Siepmann (TraPPE).

Tabela 3 – Parâmetros TraPPE para os alcanos

Parâmetros interação átomos não ligados				
	Átomo	σ [Å]	ϵ / k_b [K]	
	CH3	3,75	98	
	CH2	3,95	46	
	CH	4,68	10	
Parâmetros átomos ligados				
Ligações	l [Å]	Ângulos	° (graus)	K _θ /2 (K rad ⁻²)
CH _x -CH _y	1,54	CH _x -CH2-CH _y	114	31250
		CH _x -CH-CH _y	112	31250
Diedros (OPLS)	a ₀ (kJ mol ⁻¹)	a ₁ (kJ mol ⁻¹)	a ₂ (kJ mol ⁻¹)	a ₃ (kJ mol ⁻¹)
CH _x -CH2-CH2-CH _y	0,0000	2,9517	-0,5669	6,5790
CH _x -CH2-CH-CH _y	5,7242	0,7180	-0,9126	-2,3465
CH _x -CH-CH-CH _y	-2,0873	3,5645	-0,9299	3,6687

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de átomos ligados e não ligados propostos por Nath e Khare em 2001 (NERD).

Tabela 4 – Parâmetros NERD para os alcanos

Parâmetros interação átomos não ligados				
	Átomo	σ [Å]	ε / k_b [K]	
	CH3	3,91	104	
	CH2	3,93	45,8	
	CH	3,85	39,7	
	CH3-methyl	3,85	70	
Parâmetros átomos ligados				
Ligações	l [Å]	Ângulos	° (graus)	$K_0/2$ (K rad ⁻²)
CH _x -CH _y	1,54	CH _x -CH ₂ -CH _y	114	31250
		CH _x -CH-CH _y	109,47	31250
Diedros (OPLS)	a_0 (kJ mol ⁻¹)	a_1 (kJ mol ⁻¹)	a_2 (kJ mol ⁻¹)	a_3 (kJ mol ⁻¹)
CH _x -CH ₂ -CH ₂ -CH _y	0,0000	2,9518	-0,5669	6,5790
CH _x -CH ₂ -CH-CH _y	11,7751	3,3115	1,1566	-7,4926
CH _x -CH-CH-CH _y	0,0000	0,0000	0,0000	13,5992

Os dois campos de força foram testados com as duas regras de combinação LB e SW.

3.2. Adsorção em 13X

De forma semelhante a criação da supercélula da zeólita ZSM-5, a célula unitária da zeólita 13X foi multiplicada por dois nas três direções, totalizando oito células unitárias na supercélula para melhor representatividade dos dados em baixas pressões. A zeólita 13X, com fórmula molecular $Na_{88}Al_{88}Si_{104}O_{384}$ (Olson, 1995) e estrutura cúbica com aresta de 24,345 Å (IZA-SC), foi selecionada

A estrutura dessa zeólita também é rígida, além disso, o átomo de silício e alumínio também não exibem parâmetros de interação de Van der Waals, uma vez que estão bloqueados pelos átomos de oxigênio. Vale destacar que pela presença de átomos de alumínio são necessários átomos de compensação para equilibrar as cargas da estrutura (nesse caso o sódio).

Sendo assim, inicialmente os 704 átomos de sódio foram equilibrados na estrutura da zeólita por meio de uma simulação N, V e T *closed isothermal system* (canônico) para obter a distribuição com menor energia do sistema. O modelo do arquivo para a equilibração dos átomos de sódio está disponível no Apêndice C. Os parâmetros propostos para o sódio, alumínio, silício e oxigênio estão apresentados na Tabela 5.

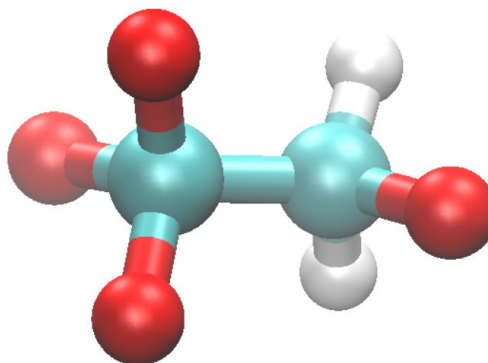
Tabela 5 – Parâmetros propostos pelo grupo para a zeólita 13X

Elemento	ε/k_b (K)	σ (Å)	q (e)
Na	582,2	2,05	0,5
Al	-	-	1,3
Si	-	-	1,8
O	73,5	3,155	-0,9

3.2.1. Adsorção do fluido refrigerante HFC R-134a: avaliação comparativa das duas regras de combinação (SW e LB)

Para as simulações do fluido refrigerante 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) foi utilizado o campo de força proposto por Peguin *et al.* (2008) a Figura 10 ilustra a representação do fluido refrigerante. O campo de força proposto pelos autores leva em consideração todos os átomos, ou seja, não existem pseudo-átomos. Para as simulações de adsorção foram avaliadas as duas regras de combinação LB e SW na temperatura de 333K.

Figura 10 – Representação para o R-134a.



A Tabela 6 apresenta os parâmetros de átomos ligados e não ligados propostos por Peguin *et al.* (2008).

Tabela 6 – Parâmetros para o fluido refrigerante R-134a

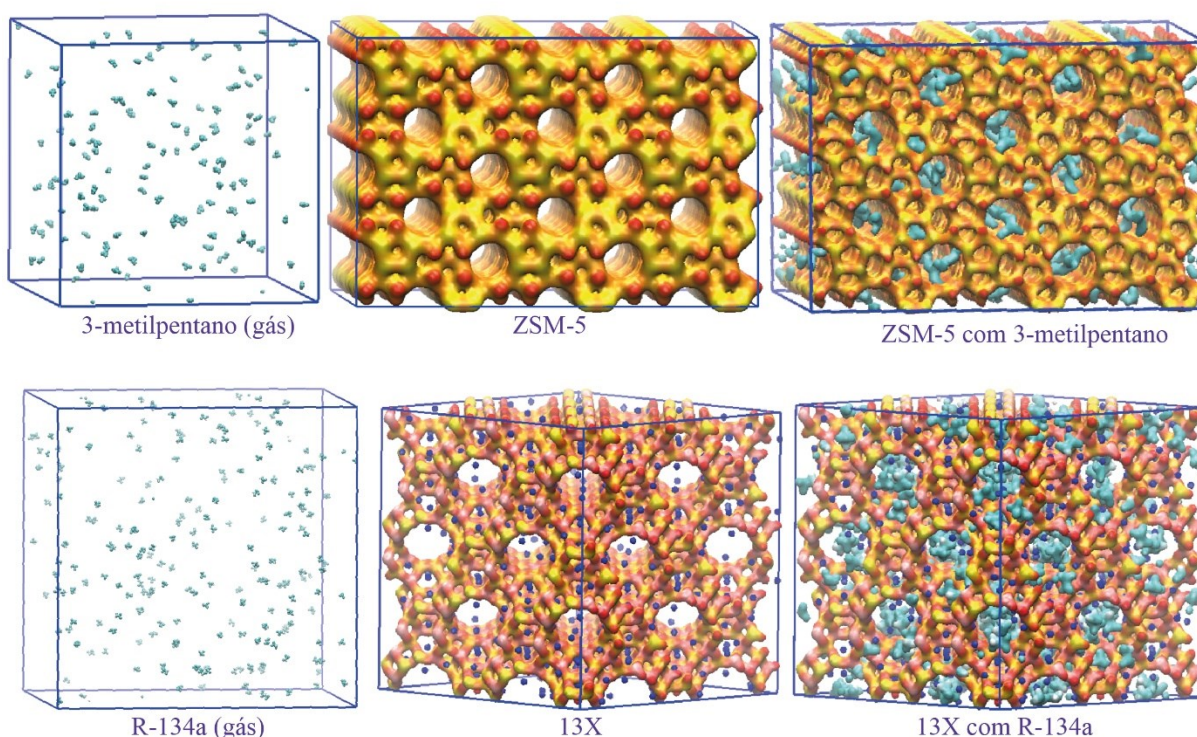
Parâmetros interação átomos não ligados				
	Átomo	σ [Å]	ε / k_b [K]	q (e)
	H	2,5	10	0,115
	F	2,92	24,5	-0,1915
	C-3F	3,6	47	0,534
	C-2H	3,6	47	0,002
Parâmetros átomos ligados				
Ligações	l [Å]	Ângulos	° (graus)	$K_0/2$ (K rad ⁻²)
H-C	1,09	H-C-H	107,8	8311,30
C-C	1,529	H-C-C	110,7	9444,70
C-F	1,36	C-C-F	109,5	12592,90
		F-C-F	109,1	19393,10
		H-C-F	107	10074,35
Diedros (OPLS)	a_0 (kJ mol ⁻¹)	a_1 (kJ mol ⁻¹)	a_2 (kJ mol ⁻¹)	a_3 (kJ mol ⁻¹)
H-C-C-F	0,0944	0,0163	-0,2037	8,8980
F-C-C-F	-0,2438	0,0132	0,0828	8,8520

3. RESULTADOS

Nesta seção, são apresentados os resultados das simulações de adsorção de eteno e isômeros de hexano na zeólita ZSM-5 e de R-134a na zeólita 13X, realizadas por meio de simulações de Monte Carlo no software Cassandra. A metodologia adotada permitiu avaliar a capacidade de adsorção e a distribuição dos adsorvatos nas estruturas das zeólitas, proporcionando uma visualização detalhada dos processos antes e após a adsorção.

A Figura 11 a seguir ilustra as caixas de simulação geradas pelo Cassandra, destacando a configuração do sistema antes da introdução do adsorvato e após o equilíbrio de adsorção. A comparação entre os estados inicial e final permite uma análise visual das alterações estruturais e da localização preferencial dos adsorvatos nas cavidades e poros da zeólita.

Figura 11 – Caixas de simulação da fase gasosa, da supercélula no início da simulação e da supercélula no final da simulação (imagens construídas no software VMD).

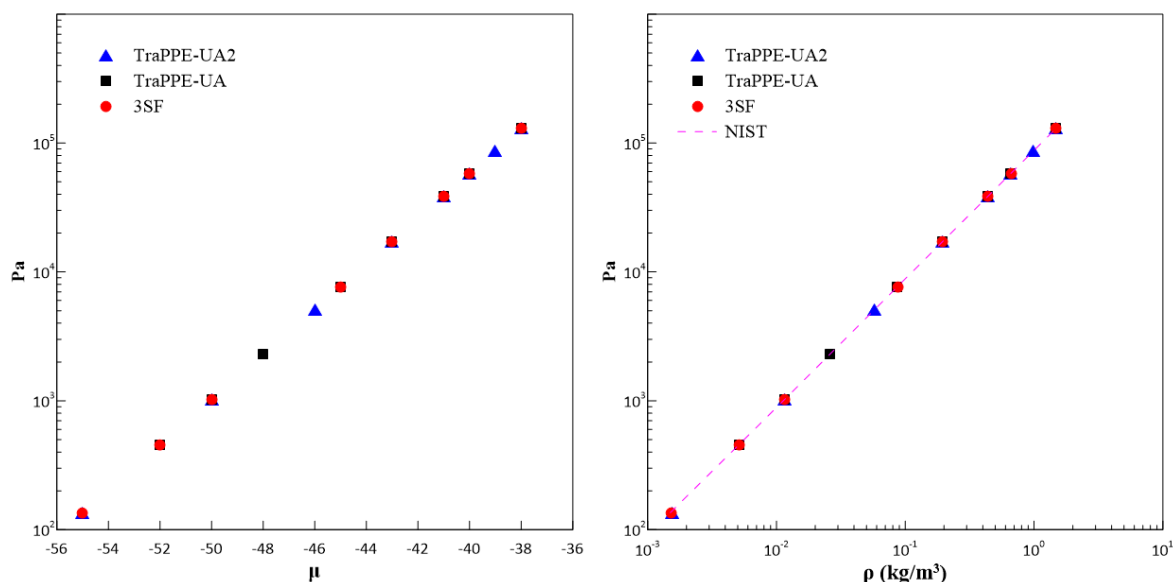


3.1. Isotermas de adsorção para o eteno em ZSM-5

Com base nos resultados das simulações para o eteno em fase gasosa, foi possível obter o comportamento dessa fase previsto por cada modelo. Esses resultados foram comparados com os dados fornecidos pelo National Institute of Standards and Technology (NIST –

<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>). A Figura 12 ilustra a relação entre a pressão e o potencial químico para cada modelo, bem como a relação entre a pressão e a densidade, apresentando uma comparação com os valores reportados pelo NIST.

Figura 12 – Variação da pressão em função do potencial químico e da densidade para o eteno.



A análise da pressão em função do potencial químico mostra pouca variação na energia de referência entre os três modelos estudados. Observa-se também uma boa concordância entre os dados de pressão e densidade: o modelo TraPPE-UA apresentou um desvio médio relativo absoluto (DMRA) de 0,2%, o TraPPE-UA2 apresentou 0,3% e o modelo 3SF mostrou o maior desvio, de 0,8%. Com isso, conclui-se que todos os modelos descrevem adequadamente a densidade na faixa de 0,00135 bar até 1,3 bar a 298 K.

Após a determinação da pressão para cada potencial químico, as quantidades adsorvidas em cada condição foram obtidas por meio das simulações em ZSM-5, permitindo a construção das isotermas de adsorção para os três modelos.

A Figura 13 apresenta uma comparação entre os três modelos simulados e os dados experimentais, enquanto a Figura 14 expõe uma análise comparativa dos resultados das simulações realizadas neste trabalho com simulações de outros grupos de pesquisa. Esses estudos utilizam diferentes modelos, incluindo alguns com parâmetros ajustados especificamente para a adsorção de eteno na zeólita ZSM-5. Os dados experimentais e simulados utilizados para comparação foram extraídos dos estudos de Jakobtorweihen, Hansen e Keil (2005) e Liu *et al.* (2008).

Figura 13 – Comparação dos valores experimentais reportados com os resultados simulados neste trabalho para adsorção de eteno em ZSM-5.

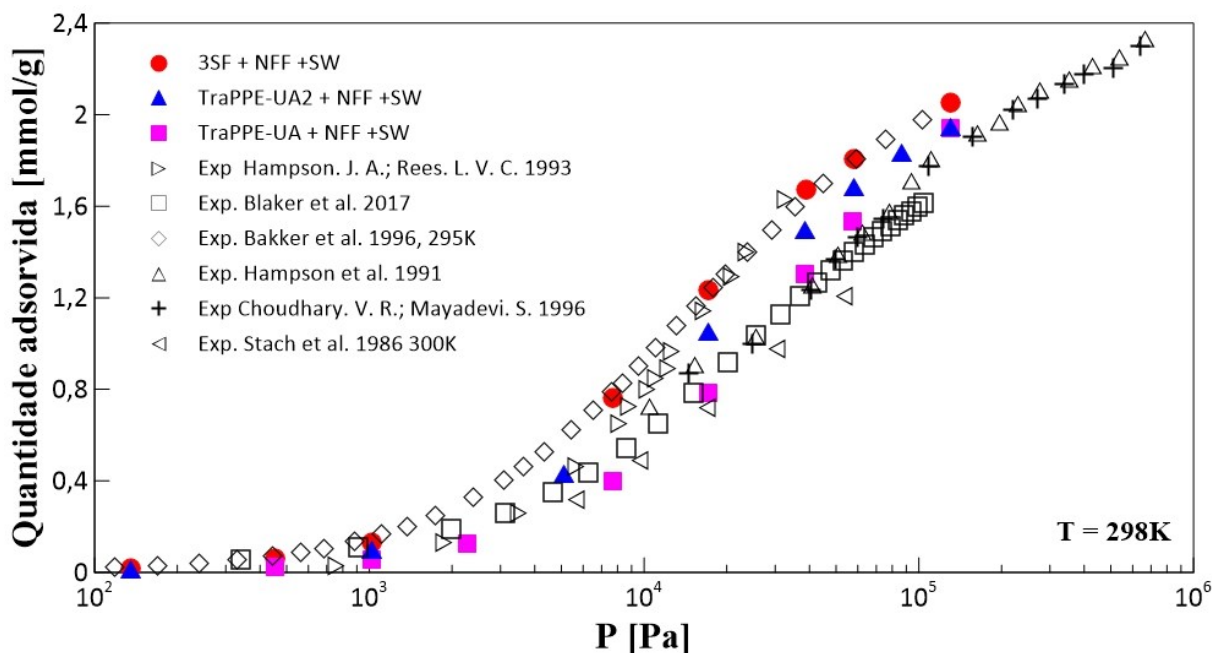
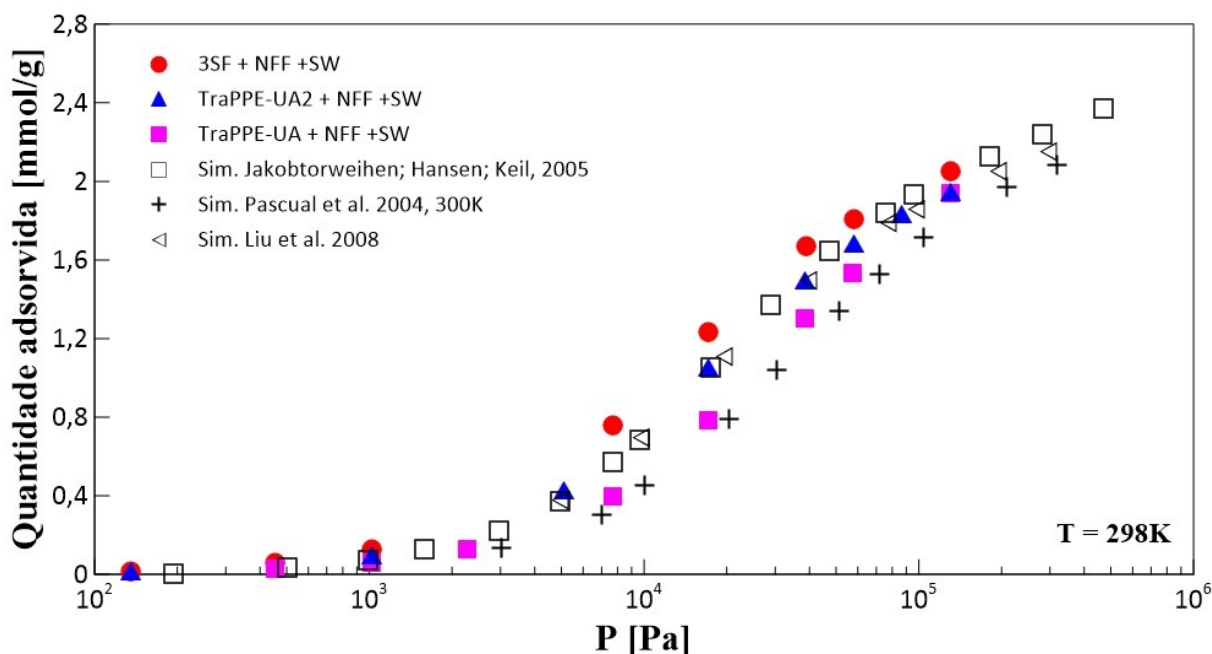


Figura 14 – Comparação entre os valores reportados na literatura para outros campos de força e os resultados desse trabalho.



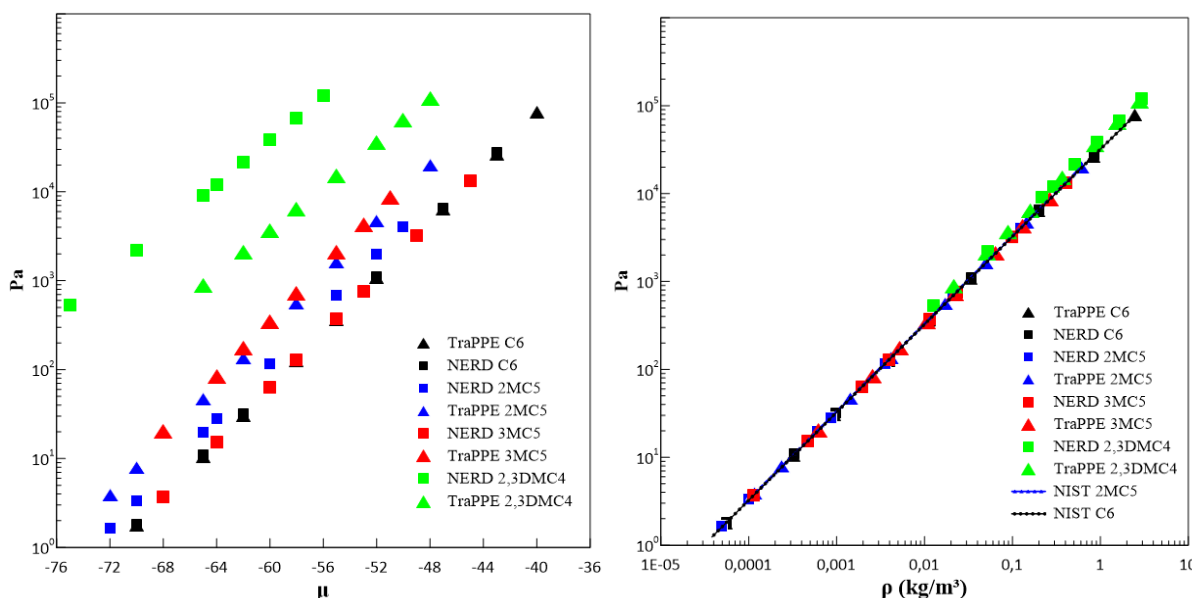
A Figura 13 revela que os três modelos representam adequadamente a adsorção de eteno na zeólita ZSM-5, conforme indicado pela concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura. Vale ressaltar que o campo de força generalista NFF, desenvolvido pelo grupo, e a regra de combinação SW proposta por Romanielo et al. (2020) demonstraram

comportamentos similares aos de outros modelos simulados por outros grupos de pesquisa e, em alguns casos, desempenho superior. Além disso, os sítios com carga presentes nos modelos TraPPE-UA2 e 3SF intensificaram as interações entre adsorvato e adsorvente, levando a um aumento na quantidade adsorvida em baixas pressões. Assim, o modelo 3SF mostra-se eficaz ao prever os dados experimentais de Bakker et al. (1996), enquanto os modelos TraPPE-UA2 e TraPPE-UA se alinham mais de perto aos dados obtidos por Hamphson et al. (1991) e Satch et al. (1986), respectivamente.

3.2. Isotermas de adsorção para os isômeros de hexano em ZSM-5

Com base nos resultados das simulações em fase gasosa para C6, 2MC5, 3MC5 e 2,3DMC4, foram analisados os comportamentos previstos para cada modelo. Esses resultados foram posteriormente comparados com os dados fornecidos pelo NIST para o hexano e o 2-metilpentano. A Figura 15 apresenta a relação entre a pressão e o potencial químico de cada modelo, assim como a relação entre a pressão e a densidade, permitindo uma comparação com os valores reportados pelo NIST.

Figura 15 – Variação da pressão em função do potencial químico e da densidade para os isômeros de hexano (C6, 2MC5 e 3MC5 a 338,15 K e 2,3 DMC4 a 423,15K).

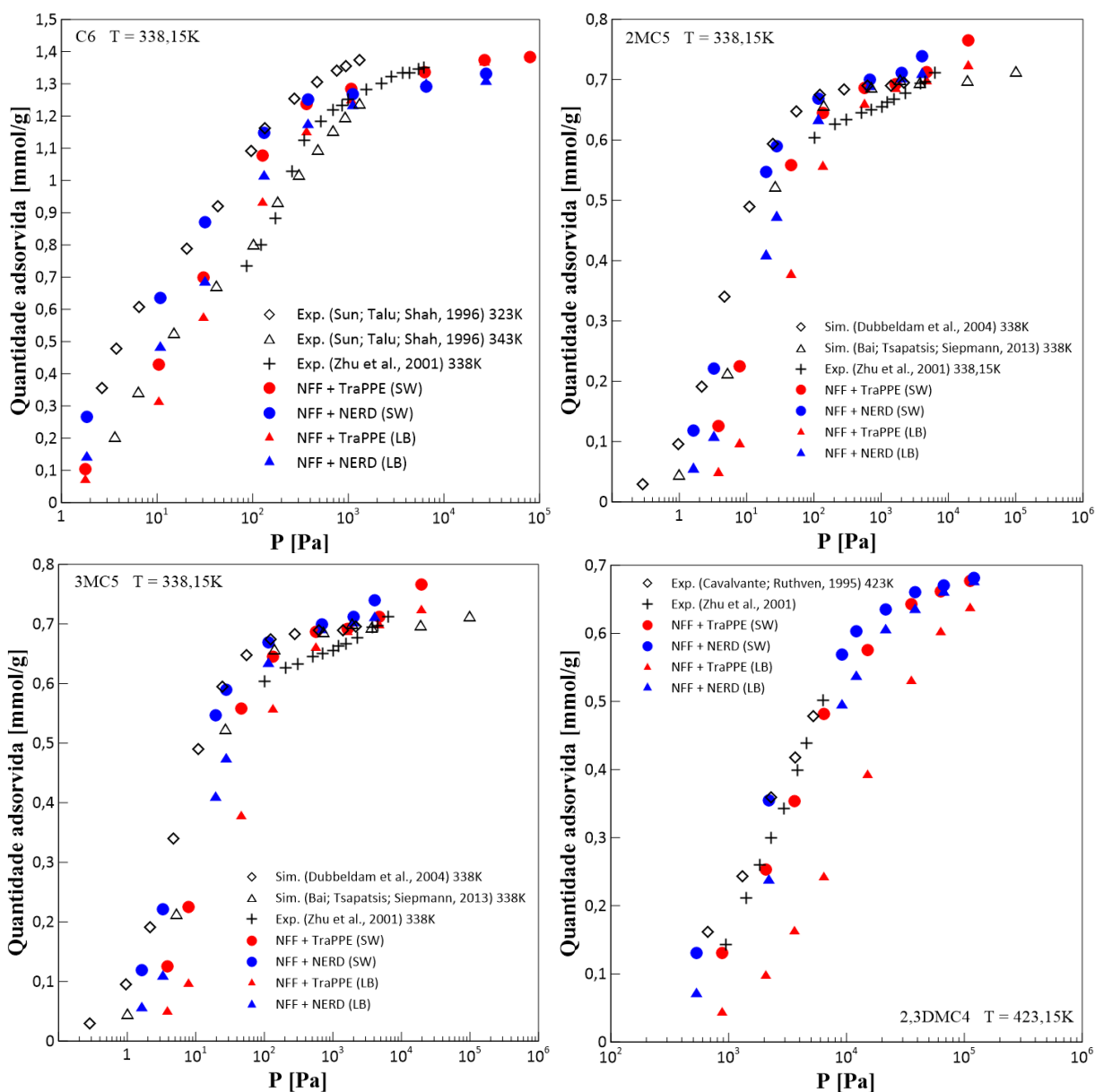


A análise da pressão em função do potencial químico revela um aumento no deslocamento da energia de referência entre os modelos estudados, seguindo a ordem crescente de C6 para 2MC5, 3MC5 e 2,3DMC4. Destaca-se que a diferença principal entre os modelos

reside na presença de um pseudo-átomo do grupo metil no modelo NERD e nas diferenças nos parâmetros de torção, ajustados para alcanos ramificados. Observa-se também uma boa concordância entre os dados de pressão e densidade: o modelo TraPPE-UA apresentou um desvio médio relativo absoluto (DMRA) de 0,33% para o C6 e de 0,16% para o 2MC5, enquanto o modelo NERD apresentou menores desvios, com 0,14% para o C6 e 0,13% para o 2MC5. Dessa forma, conclui-se que ambos os modelos descrevem adequadamente a densidade na faixa de 0,00001 bar até 0,788 bar a 338,15 K.

Após a determinação da pressão para cada potencial químico, as quantidades adsorvidas em cada condição foram obtidas por meio das simulações em ZSM-5, permitindo a construção das isotermas de adsorção para as quatro moléculas com os dois modelos (TraPPE e NERD) e as duas regras de combinação (LB e SW) os resultados estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Comparação dos valores experimentais e simulados reportados com os resultados simulados neste trabalho para adsorção dos isômeros de hexano em ZSM-5.



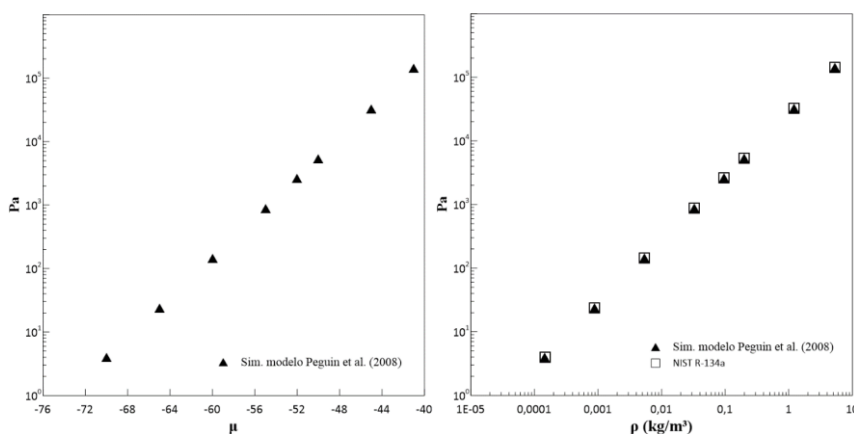
A Figura 16 apresenta os resultados das simulações dos modelos, comparados tanto com os dados experimentais disponíveis na literatura quanto com resultados simulados por Bai, Tsapatsis e Siepmann (2013) e Dubbeldam *et al.* (2004). O estudo de Dubbeldam *et al.* utiliza um campo de força com parâmetros especificamente ajustados para a adsorção da molécula na zeólita ZSM-5 e mesmo assim o modelo generalista desse trabalho descreve de forma semelhante os resultados das simulações reportadas pelos autores, o que evidencia que a presença de mais parâmetros específicos para cada átomo, nem sempre, melhora a descrição do modelo.

Dentre as duas regras de combinação utilizadas é perceptível entre os símbolos de triângulo e círculo que a regra de mistura SW (círculo) melhora a previsão da quantidade adsorvida de todas as espécies testadas, especialmente na região de baixa pressão. Já em relação aos dois modelos (avaliando as diferenças entre resultados azuis e vermelhos), os dois apresentam comportamento semelhante para o hexano e as diferenças de moléculas adsorvidas nas regiões de baixa pressão fica maior quando é adicionada a ramificação do pseudo-átomo CH3 na molécula, fato que pode ser justificado pelo campo de força NERD apresentar um ajuste específico para a ramificação metil, o que pode melhorar os resultados obtidos.

3.3. Isotermas de adsorção para o R-134a em 13X

Os resultados das simulações em fase gasosa para o R-134a permitiram analisar o comportamento previsto pelo modelo proposto por Peguin *et al.* (2008). Esses dados foram então comparados com as informações fornecidas pelo NIST. A Figura 17 ilustra a relação entre pressão e potencial químico do modelo, bem como a relação entre pressão e densidade, possibilitando uma comparação direta com os valores reportados pelo NIST.

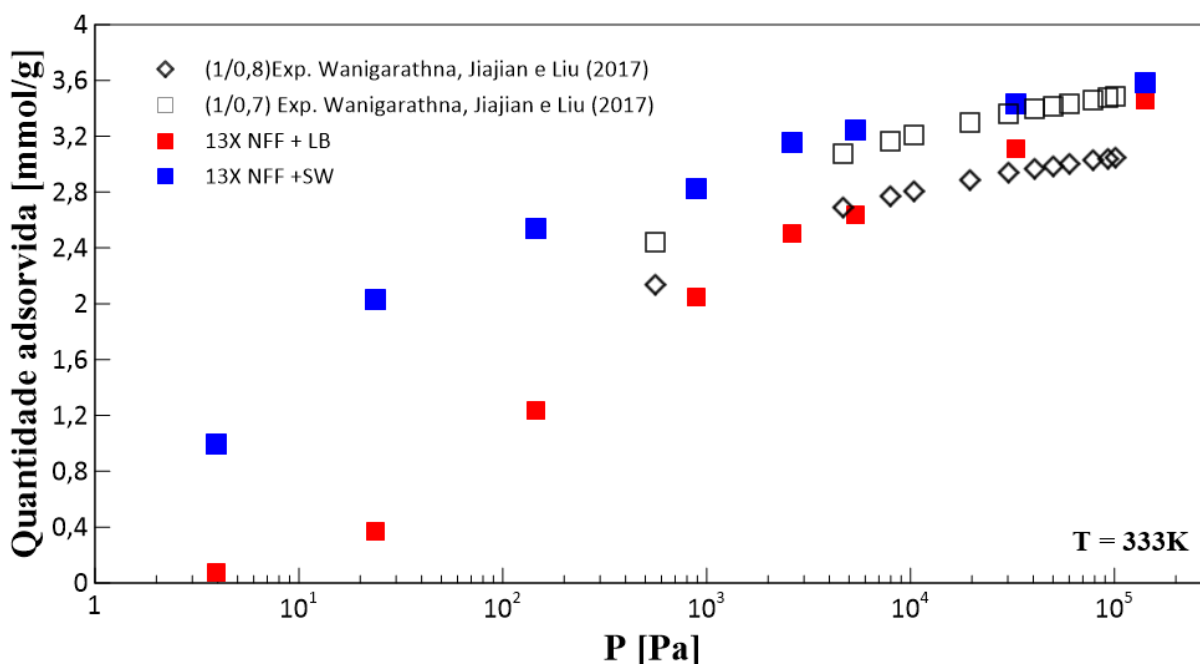
Figura 17 – Variação da pressão do R-134a em função do potencial químico e da densidade.



A Figura 17 evidência uma ótima concordância entre os dados de pressão e densidade para o modelo Penguin com os dados do NIST, o desvio médio relativo absoluto (DMRA) encontrado foi de 0,32% indicando que o modelo descreve adequadamente a densidade na faixa de 0,00004 bar até 1,42 bar a 333 K.

Após a determinação da pressão para cada potencial químico, as quantidades adsorvidas em cada condição foram obtidas por meio das simulações em 13X, permitindo a construção das isotermas de adsorção para cada regra de combinação (LB e SW). Os resultados estão na Figura 18 que compara os resultados simulados com os dados experimentais reportados por Wanigarathna, Jiajian e Liu (2017).

Figura 18 – Isoterma de adsorção do R-134a em 13X.



Os valores experimentais foram divididos por 0,7 e 0,8 pois os autores apontam que a zeólita 13X apresentava de 70 a 80% de pureza: “13X zeolite was used in the form of pellets, which contains about 20-30 wt% of binders” (Wanigarathna, Jiajian e Liu 2017, p. 6). Quanto aos resultados, dentre as duas regras de combinação utilizadas, é perceptível que a regra SW aumenta a interação adsorvente-adsorvato, o que gera maiores quantidades adsorvidas principalmente na região de baixa pressão. Além disso, os valores experimentais com 70% de pureza indicam um ponto de saturação mais próximo aos resultados simulados.

4. CONCLUSÕES

A adsorção de moléculas em zeólitas é um processo complexo, determinado tanto pelas interações entre o adsorvente e o adsorvato quanto pelas interações intermoleculares entre as moléculas adsorvidas. Neste estudo, foi investigado o impacto de diferentes campos de força para os adsorvatos e de distintas regras de combinação para adsorção nas zeólitas ZSM-5 e 13X. Os resultados mostraram que o campo de força desenvolvido pelo grupo da Dra. Lucienne Lobato Romaniello (NFF) descreve de forma adequada o comportamento adsortivo dessas zeólitas.

Observou-se que o campo de força NFF aplicado em simulações de Monte Carlo é eficaz na predição da adsorção de isômeros de hexano, eteno e do fluido refrigerante R-134a nas zeólitas ZSM-5 e 13X. Os resultados indicam que a precisão das isotermas de adsorção depende da seleção dos parâmetros de interação, e que o aumento no número desses parâmetros nem sempre aprimora a predição em misturas, conforme revelado pelos três modelos simulados para o eteno e o modelo para os alcanos proposto por Dubbeldam *et al.* (2004).

Além disso, a regra de combinação SW demonstrou ser promissora para representar as interações em sistemas multicomponentes. O campo de força NFF proposto pelo grupo apresentou uma descrição precisa das isotermas de adsorção para os casos analisados, com desempenho equivalente ou superior aos campos de força disponíveis na literatura. Dessa forma, o uso da Simulação Molecular pelo método de Monte Carlo mostrou-se uma ferramenta confiável para caracterizar processos adsortivos e pode ser aplicada no desenvolvimento de novos campos de força e na avaliação de novos sistemas de adsorção.

Para pesquisas futuras, recomenda-se investigar a seletividade de diferentes adsorventes em várias misturas de adsorvatos para identificar o material microporoso com maior potencial para separação de uma dada mistura, visando reduzir o número de experimentos em laboratório.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. R. A. *et al.* Monte Carlo simulations of the adsorption of dimers on structured heterogeneous surfaces. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 4, p. 385–397, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322001000400004>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/bjce/a/8HtL55HqFQt9Wg7PCNRvwGp/?lang=en>. Acesso em: 5 mar. 2024.
- ARVELOS, Sarah. **Modelagem termodinâmica da adsorção de gases: um estudo teórico-computacional sobre sistemas não-ideais**. 2017. 240 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. DOI: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2017.178>. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/21526>. Acesso em: 5 mar. 2024.
- BAI, P.; TSAPATSIS, M.; SIEPMANN, J. I. TraPPE-zeo: Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field for All-Silica Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 46, p. 24375–24387, 15 out. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp4074224>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp4074224>. Acesso em 03 nov. 2024.
- BENHADID-DIB, S.; BENZAOU, A. Refrigerants and their Environmental Impact Substitution of Hydro Chlorofluorocarbon HCFC and HFC Hydro Fluorocarbon. Search for an Adequate Refrigerant. **Energy Procedia**, v. 18, p. 807–816, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.096>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610212008661>. Acesso em: 5 mar. 2024.
- CAVALCANTE; RUTHVEN. Adsorption of Branched and Cyclic Paraffins in Silicalite. 1. Equilibrium. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 1, p. 177–184, 1 jan. 1995. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00040a017>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00040a017>. Acesso em: 03 nov. 2024.
- DEVECIOĞLU; ORUÇ. Characteristics of Some New Generation Refrigerants with Low GWP. **Energy Procedia**, v. 75, p. 1452–1457, 1 ago. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.258>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610215010267?via%3Dihub>. Acesso em: 26 out 2024.
- DUBBELDAM et al. United Atom Force Field for Alkanes in Nanoporous Materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 33, p. 12301–12313, 23 jul. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0376727>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0376727>. Acesso em: 03 nov. 2024.
- HEREDIA-ARICAPA, Y. *et al.* Overview of low GWP mixtures for the replacement of HFC refrigerants: R134a, R404A and R410A. **International Journal of Refrigeration**, v. 111, p. 113–123, 1 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.11.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700719304773>. Acesso em: 5 mar 2024.
- HILL, Terrell L. **An Introduction to Statistical Thermodynamics**. New York: Dover Publications, 1986. 508 p. (Addison-Wesley series in chemistry).

JAKOBTORWEIHEN, S.; HANSEN, N.; KEIL, F. J. 2005. Molecular simulation of alkene adsorption in zeolites. **Molecular Physics**, 103(4), 471–489. <https://doi.org/10.1080/00268970512331316021>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268970512331316021>. Acesso em: 02 nov. 2024.

KELLOUAI, W. et al. Gas Adsorption in Zeolite and Thin Zeolite Layers: Molecular Simulation, Experiment, and Adsorption Potential Theory. **Langmuir**, v. 38, n. 18, p. 5428–5438, 29 abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03420>. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acs.langmuir.1c03420?ref=article_openPDF. Acesso em: 11 out. 2024.

KOKOTAILO, G. T. et al. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. **Nature**, v. 272, n. 5652, p. 437–438, 1 mar. 1978. DOI: <https://doi.org/10.1038/272437a0>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/272437a0>. Acesso em 12 out. 2024.

LACERDA, L. V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS**. 2015. 54 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/135356>. Acesso em: 5 mar. 2024.

LIU, B. et al. A New United Atom Force Field for Adsorption of Alkenes in Zeolites. *Journal of physical chemistry. C./Journal of physical chemistry. C*, v. 112, n. 7, p. 2492–2498, 25 jan. 2008. DOI: 10.1021/jp075809d. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp075809d>. Acesso em: 26 de abr. 2024.

LU, L.; WANG, Q.; LIU, Y. The Adsorption and Localization of Mixtures of C4–C7 Alkane Isomers in Zeolites by Computer Simulation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p. 8845–8851, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0447439>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0447439>. Acesso em: 29 out. 2024.

MAGINN, E. J.; BELL, A. T.; THEODOROU, D. N. Low-Occupancy Sorption Thermodynamics of Long Alkanes in Silicalite Via Molecular Simulation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, p. 2099–2105, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63771-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63771-4). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299108637714>. Acesso em: 5 mar. 2024.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Novel Configurational-Bias Monte Carlo Method for Branched Molecules. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 2. United-Atom Description of Branched Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 21, p. 4508–4517, 27 abr. 1999. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp984742e>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp984742e>. Acesso em: 30 out. 2024.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 17 mar. 1998. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp972543+>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp972543%2B>. Acesso em: 30 out. 2024.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

NATH, S. K.; KHARE, R. New forcefield parameters for branched hydrocarbons. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 23, p. 10837–10844, 15 dez. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1418731>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/115/23/10837/439537/New-forcefield-parameters-for-branched?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 30 out. 2024.

OLSON, D. H. et al. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 2238–2243, jul. 1981. DOI: <https://doi.org/10.1021/j150615a020>. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/j150615a020?ref=article_openPDF. Acesso em: 12 out. 2024.

OLSON, D. H. The crystal structure of dehydrated NaX. **Zeolites**, v. 15, n. 5, p. 439–443, 1 jun. 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(95\)00029-6](https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00029-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144244995000296#:~:text=The%20crystal%20structure%20of%20dehydrated%20NaX%2C%20composition%20Na88Al,Al%20in%20the%20T%20sites>. Acesso em: 5 mar. 2024.

PÉREZ-BOTELLA, E.; VALENCIA, S.; REY, F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. **Chemical Reviews**, v. 122, n. 24, p. 17647–17695, 19 out. 2022. DOI: [10.1021/acs.chemrev.2c00140](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.2c00140>.

PEGUIN *et al.* All-Atom Force Field for the Prediction of Vapor–Liquid Equilibria and Interfacial Properties of HFA134a. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 1, p. 178–187, 16 dez. 2008. DOI: [10.1021/jp806213w](https://doi.org/10.1021/jp806213w). Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19086791/>. Acesso em: 5 mar 2024.

PEREIRA, MARIA GABRIELA MARQUES VIDAL. **Avaliação de regras de combinação na predição da adsorção de hidrocarbonetos utilizando o método Monte Carlo**. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. DOI <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.159>. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24989>. Acesso em: 5 mar. 2024.

PRATS, H. *et al.* Optimal Faujasite structures for post combustion CO₂ capture and separation in different swing adsorption processes. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 19, p. 100–111, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.03.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212982016303195>. Acesso em: 5 mar. 2024.

ROMANIELO, L. L. **Modelagem matemática e termodinâmica da adsorção gasosa**. 1999. 224p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1588793>. Acesso em: 4 mar. 2024.

ROMANIELO, L. L.; PEREIRA, M.G.M.V.; ARVELOS, S.; MAGINN, E. J.. Use of a New Size-Weighted Combining Rule to Predict Adsorption in Siliceous Zeolites. **Journal of**

Chemical & Engineering Data, v. 65, n. 4, p. 1379–1395, 2020. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00621. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.9b00621>. Acesso em: 5 mar. 2024.

SALAHUDEEN, N. A Review on Zeolite: Application, Synthesis and Effect of Synthesis Parameters on Product Properties. **Chemistry Africa**, v. 5, n. 6, p. 1889–1906, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00471-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42250-022-00471-9#citeas>. Acesso em: 5 mar. 2024.

SANT'ANNA, C.M.R. Métodos de Modelagem Molecular Para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: Uma Introdução. **Revista Virtual de Química**, 1, p. 49-57, 2009. DOI: 10.5935/1984-6835.20090007. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/13>. Acesso em: 17 nov. 2024.

SHAH, M. S.; J. ILJA SIEPMANN; TSAPATIS, M. Transferable potentials for phase equilibria. Improved united-atom description of ethane and ethylene. **AIChE journal**, v. 63, n. 11, p. 5098–5110, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.15816>. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.15816>. Acesso em 23 abr. 2024.

SING, W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1 jan. 1985. DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>. Disponível em: <https://publications.iupac.org/pac/57/4/0603/index.html>. Acesso em: 12 out. 2024.

SHAH, JINDAL K. *et al.* Cassandra: An open source Monte Carlo package for molecular simulation. **Journal of computational chemistry**, v. 38, n. 19, p. 1727–1739, 2017. DOI: 10.1002/jcc.24807. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.24807>. Acesso em: 5 mar. 2024.

SHOLL, D. S.; LIVELY, R. P. Seven chemical separations to change the world. **Nature**, v. 532, n. 7600, p. 435–437, 1 abr. 2016. DOI: 10.1038/532435a. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27121824/>

Structure Commission of the International Zeolite Association. **IZA-SC**. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 4 mar. 2024.

SUN, M. S.; ORHAN TALU; SHAH, D. B. Adsorption Equilibria of C5–C10 Normal Alkanes in Silicalite Crystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 43, p. 17276–17280, 1 jan. 1996. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp961579j>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp961579j>. Acesso em: 03 nov. 2024.

TAVARES; SEGTOVICH; MEDEIROS. **Termodinâmica na Engenharia química**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2023.

UNIÃO EUROPEIA. Regulação nº 517/2014, de 16 abril de 2014. On fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006. **Official Journal of the European Union**. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32014R0517>. Acesso em: 4 mar. 2024.

VOORT; LEUS; CANCK. **Introduction to Porous Materials**, 1. ed. Wiley, 2019.

WANIGARATHNA, D.; GAO, J.; LIU, B.. Adsorption separation of R134a, R125, and R143a fluorocarbon mixtures using 13X and surface modified 5A zeolites. **AIChE Journal**, v. 64, n. 2, p. 640–648, 14 set. 2017. DOI: 10.1002/aic.15955. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.15955>. Acesso em: 5 mar. 2024.

WEITZ, S. L.; POTOFF, J. J. Effect of quadrupole moment on the phase behavior of binary mixtures containing ethene. **Fluid phase equilibria**, v. 234, n. 1-2, p. 144–150, 1 jul. 2005. DOI: 10.1016/j.fluid.2005.06.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381205002086?via%3Dihub>. Acesso em 26 abr. 2024.

WICK, C. D.; MARTIN, M. G.; J. ILJA SIEPMANN. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes. **The journal of physical chemistry. B**, v. 104, n. 33, p. 8008–8016, 2000. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp001044x>. Acesso em 26 abr. 2024.

ZHU *et al.* Equilibrium adsorption of linear and branched C6 alkanes on silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 9, p. 1755–1761, 1 jan. 2001. DOI: 10.1039/b100941i. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2001/cp/b100941i>. Acesso em: 03 nov. 2024.

APÊNDICE A – ARQUIVO PARA SIMULAÇÃO DA FASE GASOSA

Modelo do arquivo GCMC de simulação da fase gasosa do 2-metilpentano no software Cassandra:

! This is the input file for a GCMC simulation of 2mC5 at 338.0 K in gas phase.

```
# Run_Name
2mc5gvT338mu50a
!-----

# Verbose_Log
false
!-----

# Sim_Type
gcmc
!-----

# Nbr_Species
1
!-----

# VDW_Style
lj cut_tail 240.0
!-----

# Seed_Info
4613325169 9976042375
!-----

# Rcutoff_Low
1.0
!-----

# Pair_Energy
true
!-----

# Molecule_Files
2mC5gvNn.mcf 400
!-----

# Box_Info
1
cubic
600.0
!-----
```

```

# Temperature_Info
338.0
!-----

# Chemical_Potential_Info
-50.0
!-----

# Move_Probability_Info

# Prob_Translation
0.2
2.0

# Prob_Rotation
0.2
2.0

# Prob_Regrowth
0.2
1.0

# Prob_Insertion
0.20
cbmc

# Prob_Deletion
0.20

# Done_Probability_Info
!-----

# Start_Type
make_config 100
!-----

# Run_Type
equilibration 400
!-----

# Simulation_Length_Info
units    steps
prop_freq 1000
coord_freq 2000000
run      2000000
!-----

# Property_Info 1
energy_total

```

```
nmols
pressure
enthalpy
mass_density
!-----
```

```
# Fragment_Files
```

```
species1/frag1/frag1.dat 1
```

```
species1/frag2/frag2.dat 2
```

```
species1/frag3/frag3.dat 3
```

```
!-----one line per fragment
```

```
# CBMC_Info
```

```
kappa_ins 12
```

```
kappa_dih 10
```

```
rcut_cbmc 6.5
```

```
!-----
```

```
END
```

APÊNDICE B – ARQUIVO PARA SIMULAÇÃO DE ADSORÇÃO

Modelo do arquivo GCMC de simulação da adsorção do 2-metilpentano em ZSM-5 no software Cassandra utilizando a regra de combinação SW proposta por Romanielo *et al.* (2020):

! This is the input file for a GCMC simulation of 2mC5 in ZSM-5 at 340.0 K.

```
# Run_Name
nSi2mc5gvT338mu70SWb
!-----
```

```
# Verbose_Log
false
!-----
```

```
# Sim_Type
gcmc
!-----
```

```
# Nbr_Species
2
!-----
```

```
# VDW_Style
lj cut 13.0
!-----
```

```
# Seed_Info
8403210544 1917794815
!-----
```

```
# Rcutoff_Low
1.0
!-----
```

```
# Pair_Energy
true
!-----
```

```
# Molecule_Files
Si27ucNF11c2.mcf 1
2mC5gvNn.mcf 200
!-----
```

```
# Box_Info
1
orthogonal
```

60.21 59.76 40.26

!-----

Mixing_Rule

custom

SI_s1 C3_s2 0 0

SI_s1 C2_s2 0 0

SI_s1 C1_s2 0 0

SI_s1 CX_s2 0 0

SI_s1 O_s1 0 0

O_s1 C3_s2 94.0975 3.5325

O_s1 C2_s2 58.0281 3.5425

O_s1 C1_s2 54.3386 3.5025

O_s1 CX_s2 72.8259 3.5025

C3_s2 C2_s2 74.7525 3.92

C3_s2 C1_s2 72.3558 3.88

C3_s2 CX_s2 87.2733 3.88

C2_s2 C1_s2 42.8218 3.89

C2_s2 CX_s2 57.6634 3.89

C1_s2 CX_s2 54.8500 3.87

Temperature_Info

338.0

!-----

Chemical_Potential_Info

-70.0

!-----

Move_Probability_Info

Prob_Translation

0.2

0.0 10.0

Prob_Rotation

0.2

0.0 10.0

Prob_Regrowth

0.2

0.0 1.0

Prob_Insertion

0.20

none cbmc

Prob_Deletion

0.20

```
# Done_Probability_Info
```

```
!-----
```

```
# Start_Type
```

```
read_config 1 0 Si27ucEM.xyz
```

```
!-----
```

```
# Run_Type
```

```
equilibration 400
```

```
!-----
```

```
# Simulation_Length_Info
```

```
units steps
```

```
prop_freq 1000
```

```
coord_freq 20000000
```

```
run 20000000
```

```
!-----
```

```
# Property_Info 1
```

```
energy_total
```

```
nmols
```

```
enthalpy
```

```
mass_density
```

```
!-----
```

```
# Fragment_Files
```

```
species2/frag1/frag1.dat 1
```

```
species2/frag2/frag2.dat 2
```

```
species2/frag3/frag3.dat 3
```

```
!-----one line per fragment
```

```
# CBMC_Info
```

```
kappa_ins 12
```

```
kappa_dih 10
```

```
rcut_cbmc 6.5
```

```
!-----
```

```
END
```

APÊNDICE C – ARQUIVO PARA EQUILIBRAÇÃO DA ESTRUTURA 13X

Modelo do arquivo NVT de equilíbrio de sódio na zeólita 13X no software Cassandra:

!This is a simulation of Na in 13X at 333.00K using nvT ensemble

```
# Run_Name
nvt13XNFNaT333
```

!-----

```
# Sim_Type
nvt
```

!-----

```
# Nbr_Species
```

2

!-----

```
# VDW_Style
```

```
lj cut_tail 13.0 true
```

!-----

```
# Rcutoff_Low
```

0.9

!-----

```
# Charge_Style
```

```
coul Ewald 22.0 1e-5
```

!-----

```
# Molecule_Files
```

```
13X8ucNF11c2.mcf 1
```

```
Na8.mcf 704
```

s!-----one line per species

```
# Box_Info
```

1

```
cubic
```

48.69

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

!-----line 2: box type

!-----line 3: box size

!-----repeat for second box

```
# Temperature_Info
```

333.00

!-----one temperature per box

```

# Seed_Info
87894534 7485413545
!-----

# Move_Probability_Info

# Prob_Translation
1.0
3.0 3.0

# Done_Probability_Info

!-----one line for each box and one entry/line for each species
!-----each molecule moves per volume change

# CBMC_Info
kappa_ins 12
kappa_dih 12
rcut_cbmc 6.5
!-----

# Start_Type
read_config 1 704 13X8uc704Na.xyz
!-----make_config: one line for each species and one entry/line for each box
!-----read_old: filename
!-----checkpoint: filename

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

# Average_Info ( 0 == yes, 1 = No)
1

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

# Simulation_Length_Info
units      steps
prop_freq  1000
coord_freq 50000000
run        50000000
!----- simulation length every 2200 steps, XYZ output every 2200 steps, property
!-----output every 100 steps

# Property_Info 1
energy_total
volume

```

mass_density

pressure

!-----

Fragment_Files

species2/frag1/frag1.dat 1

!-----one line per fragment

Pair_Energy

true

!-----

END