



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**PAULO GRAZIANE MENDONÇA MILEO**

**UTILIZAÇÃO DA SIMULAÇÃO MOLECULAR NA PREDIÇÃO DA  
ACUMULAÇÃO DE ALCANOS EM ESTRUTURAS METALORGÂNICAS**

**FORTALEZA**

**2014**



PAULO GRAZIANE MENDONÇA MILEO

UTILIZAÇÃO DA SIMULAÇÃO MOLECULAR NA PREDIÇÃO DA ACUMULAÇÃO  
DE ALCANOS EM ESTRUTURAS METALORGÂNICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- M588u Mileo, Paulo Graziane Mendonça.  
Utilização da simulação molecular na predição da acumulação de Alcanos em estruturas metalorgânicas / Paulo Graziane Mendonça Mileo. – 2014.  
55 f. : il., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2014.  
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.  
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
1. Engenharia Química. 2. Hidrocarbonetos. 3. Gás natural. I. Título.

PAULO GRAZIANE MENDONÇA MILEO

UTILIZAÇÃO DA SIMULAÇÃO MOLECULAR NA PREDIÇÃO DA ACUMULAÇÃO  
DE ALCANOS EM ESTRUTURAS METALORGÂNICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 28/04/2014

BANCA EXAMINADORA



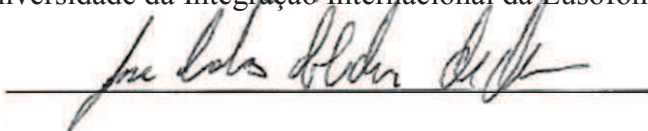
Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Profa. Dra. Ada Amélia Sanders Lopes

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)



Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira

Universidad Nacional de San Luis (UNSL)

A Deus.

Aos meus Pais, José e Edna.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, o todo poderoso, por me inspirar e me dar forças em todos os momentos em que tive necessidade.

Aos meus pais, José e Edna, por terem me provido a melhor educação possível, e o máximo de carinho em seus corações.

A todos os meus familiares, pelo apoio e encorajamento em mim depositados.

A minha esposa, Marianna, pelo incentivo, companheirismo e cumplicidade.

A todos os professores que direta ou indiretamente participaram da minha formação, em especial ao professor Mardônio, por sua paciência, compreensão e confiança no meu potencial.

Àqueles que não creem em meu sucesso, por me darem um motivo a mais para vencer.

A todos que me disseram palavras de incentivo, enfim, a todos que contribuíram para minha formação.

Ao CNPq pelo financiamento da pesquisa e pelo apoio financeiro durante o mestrado.

“O homem não é nada além daquilo que a educação faz dele” (Immanuel Kant)



## RESUMO

O gás natural, cuja maior parte é constituída de metano, é um combustível que vem se expandindo no mercado energético global por possuir uma queima mais limpa que outros derivados petrolíferos e por ser mais eficiente energeticamente. No entanto, ele possui como grande desvantagem frente a outros combustíveis a dificuldade em ser armazenado devido a sua baixa densidade. Materiais microporosos vêm sendo utilizados para aumentar tal densidade por meio da adsorção. No entanto, um dos problemas encontrados na utilização desses materiais se trata da diminuição da capacidade adsortiva após ciclos de carga e descarga de tanques de armazenamento. O estudo desse problema, porém, demanda um grande número de experimentos e uma aparelhagem relativamente sofisticada. Este trabalho propôs a simulação molecular como uma metodologia válida a ser utilizada para o estudo da retenção de alcanos em carbono ativado e em oito estruturas metalorgânicas: IRMOF-1, ZIF-8, CuBTC, PCN-11, PCN-14, UiO-66, MIL-100 e MIL-101. Considerou-se o gás natural como uma mistura de metano (C1), etano (C2), propano (C3) e butano (C4) nas proporções de, respectivamente, 84,7:10:0,9:0,1. Para a validação dos modelos utilizados nas simulações, as isotermas simuladas de C1, C2, C3 e C4 foram ajustadas às experimentais obtidas da literatura para cada um dos materiais. Foram então realizadas isotermas multicomponentes e estudo de sítios de adsorção para o estudo da retenção de hidrocarbonetos e da influência de fatores composicionais e estruturais nesse fenômeno. Observou-se que as MOFs MIL-100 e ZIF-8 são as mais recomendadas para uso em tanques de GNA por critérios de capacidade, eficiência adsortiva e estabilidade. Verificou-se ainda que MOFs que apresentam sítios de adsorção pouco dispersos apresentam uma maior tendência à acumulação de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: acumulação de hidrocarbonetos, MOFs, modelagem molecular.

## ABSTRACT

Natural gas, which consists mostly of methane, is a fuel that has been expanding in the global energy market by having a cleaner burning than other petroleum derivatives and are more energy efficient. However, it has a great disadvantage compared to other fuels: it is difficult to be stored due to its low energy density. Microporous materials have been used to increase the energy density by adsorption. However, one of the problems encountered in using these materials it comes to the decrease in adsorption capacity after charge and discharge cycles of the storage tanks. The study of this problem, however, requires a large number of experiments and a relatively sophisticated equipment. This paper proposes the molecular simulation as a valid methodology to study the retention of alkanes in activated carbon, and eight metalorganic structures: IRMOF - 1, ZIF - 8, CuBTC, PCN- 11, PCN -14, UiO -66, MIL -100 and MIL- 101. We considered the natural gas as a mixture of methane (C1), ethane (C2), propane (C3) and butane (C4) in the proportions respectively 84,7:10:0,9:0,1. For the validation of the models used in the simulations, the simulated isotherms of C1, C2, C3 and C4 were adjusted to fit the experimental ones, obtained from the literature data for every material. Multicomponent isotherms were then performed, the retention of hydrocarbons were studied as well as the influence of compositional and structural factors to this phenomenon. We noticed that the MOFs MIL-100 and ZIF-8 are the most recommended to use in GNA tanks according to the criteria of capacity, adsorption efficiency and stability. We verified as well that MOFs that have adsorption sites too localized present a larger tendency to the accumulation of hydrocarbons.

Keywords: hydrocarbon accumulation, metalorganic frameworks, molecular simulation.

# LISTA DE FIGURAS

## *Capítulo II*

---

<b>Figura II. 1</b> – Representação dos tipos de isotermas que fazem parte da classificação de isotermas da IUPAC. Adaptado de Gregg e Sing (1982) .....	08
<b>Figura II. 2</b> – Aumento de porosidade por ativação no carbono ativado: (a) material precursor; (b) material após ativação. Adaptado de Marsh e Rodriguez-Reinoso, (2006) .....	14
<b>Figura II. 3</b> – Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução de duas amostras de carbono ativado, indicando camadas de grafeno com imperfeições (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006) .....	15
<b>Figura II. 4</b> – Distribuição de tamanho de poros de uma amostra de carbono ativado baseado em piche (a) obtido através do ajuste de uma isoterma de N <sub>2</sub> a 77 K em uma amostra de carbono ativado (WV-1050) (b) (adaptado de Lucena <i>et al.</i> , 2010a) .....	16
<b>Figura II. 5</b> – Algumas estruturas da série IRMOF. Adaptado de Eddaoudi <i>et al.</i> (2002) .....	19
<b>Figura II. 6</b> – Semelhança topológica entre as ZIFs e as zeólitas. À esquerda, ZIF-20 apresentando a topologia LTA e à direita Adaptado de (O’Keefe e Yaghi, 2010) .....	19
<b>Figura II. 7</b> – Estrutura cristalina da ZIF-8. Adaptado de Pérez-Pellitero <i>et al.</i> (2010) ..	20
<b>Figura II.8</b> – Componentes estruturais da MIL-100 e MIL-101. Adaptado de Llewellyn <i>et al.</i> (2008) .....	21
<b>Figura II.9</b> – Estruturas da Cu-BTC, PCN-11 e PCN-14 e de suas subunidades. Adaptado de Wu <i>et al.</i> (2010) .....	22
<b>Figura II.10</b> – Estrutura da UiO-66. À esquerda, detalhes das cavidades da UiO-66, à direita, célula unitária vista em perspectiva .....	23
<b>Figura II.11</b> – Potencial de Lennard-Jones e seus termos de atração e repulsão .....	25
<b>Figura II.12</b> – Evolução da energia por átomo durante uma simulação de Monte Carlo. Adaptado de Coutinho (2004) .....	28

### ***Capítulo III***

---

<b>Figura III. 1</b> – Representação dos adsorvatos utilizados segundo o modelo de átomo unitário .....	33
<b>Figura III. 2</b> – Representação de modelo de poros de placas paralelas. Adaptado de Lucena <i>et al.</i> (2013) .....	35
<b>Figura III.3</b> – Células unitárias das MOFs a base de zinco (a) IRMOF-1 e (b) ZIF-8 ....	39
<b>Figura III. 4</b> – Células unitárias das MOFs a base de cobre (a) Cu-BTC, (b) PCN-11 e (c) PCN-14 .....	39
<b>Figura III. 5</b> – Células unitárias primitivas das MOFs mesoporosas (a) MIL-100(Fe), (b) MIL-101(Cr) .....	40
<b>Figura III. 6</b> – Célula unitária da MOF a base de zircônio UiO-66 .....	44

### ***Capítulo IV***

---

<b>Figura IV.1</b> – PSD obtida para o carbono WV-1050 utilizando um kernel de 24 poros de placas paralelas (a). Ajuste entre uma isoterma de N <sub>2</sub> experimental a 77,4 K e a simulada obtido pela PSD proposta (Lucena <i>et al.</i> , 2013) (b) .....	46
<b>Figura IV.2</b> – Influência de potenciais intramoleculares na adsorção de butano em poros de placas paralelas de grafeno de 8,9 (a), 18,5 (b) e 27,9 Å (c) a 298 K .....	48
<b>Figura IV.3</b> – Isotermas de adsorção de alcanos puros em poros de placas paralelas com H <sub>cc</sub> (Å) de 8,9 (a), 18,5 (b) e 27,9 (c). Isotermas experimentais (símbolos abertos) e simuladas (símbolos fechados) a 298 K para a adsorção no carbono ativado WV1050	48
<b>Figura IV.4</b> – Isotermas obtidas para a mistura C1-C4 na proporção 88,4:10:0,9:0,7 nos poros de 8,9 (a), 18,5 (b) e 27,9 Å (c) a 298 K. Quantidades totais de hidrocarbonetos em cada um dos poros (q <sub>pore</sub> ) e quantidade total simulada para o carbono WV-1050 (d) .....	51

<b>Figura IV.5</b> – Comparação entre isotermas de adsorção simuladas (símbolos fechados) e experimentais (símbolos abertos) de alcanos puros a 298 K nas estruturas metalorgânicas IRMOF-1 (a), ZIF-8 (b), CuBTC (c), PCN-11 (d), PCN-14 (e), UiO-66 (f), MIL-100 (g) e MIL-101 (h) .....	55
<b>Figura IV.6</b> – Isotermas obtidas para a mistura C1-C4 na proporção 88,4:10:0,9:0,7 nas estruturas IRMOF-1 (a), ZIF-8 (b), CuBTC (c), PCN-11 (d), PCN-14 (e), UiO-66 (f), MIL-100 (g) e MIL-101 (h) a 298 K .....	57
<b>Figura IV.7</b> – Comparativos entre as estruturas metalorgânicas e o carbono WV-1050: Quantidade total de gás adsorvida (a) e parâmetro de eficiência para a acumulação de hidrocarbonetos (b) .....	60
<b>Figura IV.8</b> – Variação da eficiência simulada para a acumulação de hidrocarbonetos com a composição dos hidrocarbonetos C2, C3 e C4 na fase gasosa nas estruturas IRMOF-1 (a), ZIF-8 (b), CuBTC (c), PCN-11 (d), PCN-14 (e), UiO-66 (f), MIL-100 (g) e MIL-101 (h) a 298 K .....	62
<b>Figura IV.9</b> - Histogramas de energia nas pressões de carga (símbolos fechados) e descarga (símbolos abertos) para a adsorção à temperatura ambiente (298 K) de uma mistura de C1, C2, C3 e C4 na proporção respectiva de 88,4:10:0,9:0,7 nos poros de 8,9 Å, (a, b); 18,5 Å, (c, d); e 27,9 Å, (e, f) .....	65
<b>Figura IV.10</b> – Diagrama pictórico dos centros de maior probabilidade de acesso das moléculas de alcanos nos poros de 8,9 Å (a), 18,5 Å (b) e 27,9 Å (c) .....	66
<b>Figura IV.11</b> – Histogramas de energia nas pressões de carga (símbolos fechados) e descarga (símbolos abertos) para a adsorção à temperatura ambiente (298 K) de uma mistura de C1, C2, C3 e C4 na proporção respectiva de 88,4:10:0,9:0,7 nas estruturas IRMOF-1 (a), ZIF-8 (b), CuBTC (c), PCN-11 (d), PCN-14 (e), UiO-66 (f), MIL-100 (g) e MIL-101 (h) .....	68
<b>Figura IV.12</b> - Diagrama pictórico dos centros de maior probabilidade de acesso das moléculas de alcanos nas MOFs: IRMOF-1 (a), ZIF-8 (b), CuBTC (c), PCN-11 (d), PCN-14 (e), UiO-66 (f), MIL-100 (g) e MIL-101 (h) .....	71

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo II

<b>Tabela II. 1</b> Características da fisissorção e da quimissorção. Adaptado de Ruthven (1984) ..	06
<b>Tabela II. 2</b> – Principais modelos de isothermas de equilíbrio de adsorção para componentes puros .....	09
<b>Tabela II. 3</b> – Composição típica de reservatórios de gás natural (Mokhatab <i>et al.</i> , 2006) .....	10

### Capítulo III

<b>Tabela III. 1</b> – Parâmetros de Lennard-Jones para os hidrocarbonetos .....	33
<b>Tabela III. 2</b> – Parâmetros para o potencial harmônico para os alcanos .....	33
<b>Tabela III.3</b> – Parâmetros de Lennard-Jones para o carbono ativado .....	35
<b>Tabela III. 4</b> – Informações usadas na construção de modelos moleculares das MOFs .	36
<b>Tabela III. 5</b> – Parâmetros de Lennard-Jones para as estruturas metalorgânicas. ....	38
<b>Tabela III. 6</b> – Propriedades superficiais e volumétricas das MOFs .....	42
<b>Tabela III.7</b> – Composição de C2, C3 e C4 e frações molares correspondentes na mistura quaternária .....	44

### Capítulo IV

<b>Tabela IV. 1</b> – Referências das isothermas de adsorção experimentais e simuladas das MOFs .....	56
---	----

**Tabela IV. 2** – Quantidades de gás adsorvida a 100 e 3500 kPa para cada uma das espécies de alcanos ( $q_{C_n}$ ), quantidades totais de gás adsorvido ( $Q_{TOTAL}$ ) e eficiência simulada para cada uma das MOFs estudadas .....

64

## NOMENCLATURA

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
$\Delta G$	Varição da energia livre de Gibbs	J.mol <sup>-1</sup>
$\Delta H$	Varição da entalpia	J.mol <sup>-1</sup>
$\Delta S$	Varição da entropia	J.mol <sup>-1</sup>
T	Temperatura	K
b	Parâmetro das isotermas de Langmuir e Tóth	-
$K_{eq}$	Parâmetro das isotermas de Freundlich e BET	-
n	Parâmetro da isoterma de Freundlich	-
t	Parâmetro de heterogeneidade da equação de Tóth	-
$q_{eq,i}$	Concentração do componente i na fase adsorvida no equilíbrio	mmol.Kg <sup>-1</sup>
$q_{max}$	Quantidade máxima que pode ser adsorvida	mmol.Kg <sup>-1</sup>
P	Pressão parcial do adsorbato na fase fluida	Pa
$P_0$	Pressão de saturação do adsorbato	Pa
$P_m/P_n$	Razão de probabilidade de ocorrência de uma configuração m, frente a outra configuração n segundo a distribuição de probabilidade de Boltzmann	-
$U_i$	Energia total relacionada à uma configuração i de determinado sistema	J.mol <sup>-1</sup>
$k_b$	Constante de Boltzmann	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
T	Temperatura	K
$H_{cc}$	Distância de poros centro a centro	Å
$H_e$	Distância não acessível ao adsorbato no poro	Å
$H_{eff}$	Distância de poro efetiva	Å
$\eta$	Parâmetro de eficiência adsortiva	-
$x_m$	Proporção de contribuição de poros na PSD	-



$q_{C_n}$	Quantidade adsorvida de C1, C2, C3 ou C4	mmol.Kg <sup>-1</sup>
$q_{PORE}$	Quantidade total adsorvida em cada poro	mmol.Kg <sup>-1</sup>
$Q_{TOTAL\_3500}$	Quantidade total adsorvida a 3500 kPa	mmol.Kg <sup>-1</sup>
$Q_{TOTAL\_100}$	Quantidade total adsorvida a 100 kPa	mmol.Kg <sup>-1</sup>
$r_{ij}$	Distância interatômica	Å
$\sigma_{ij}$	Parâmetro geométrico de Lennard-Jones	Å
$\varepsilon_{ij}$	Parâmetro energético de Lennard-Jones	J.mol <sup>-1</sup>
$x$	Distância de ligação	Å
$x_0$	Distância de ligação padrão	Å
$\theta$	Ângulo de ligação	rad
$\theta_0$	Ângulo de ligação padrão	rad
$\phi$	Ângulo de torção a três átomos	rad
$k_1$	Parâmetro de energia de estiramento de ligação harmônico	J.mol <sup>-1</sup> .Å <sup>-1</sup>
$k_\theta$	Parâmetro de energia de vibração de ligação harmônico	J.mol <sup>-1</sup> .rad <sup>-2</sup>
$C_1, C_2, C_3$	Parâmetro de energia de torção a três átomos harmônico	J.mol <sup>-1</sup> .rad <sup>-1</sup>
$U$	Potencial de interação interatômico	J.mol <sup>-1</sup>
$U_{bond}$	Potencial de interação de estiramento	J.mol <sup>-1</sup>
$U_{bend}$	Potencial de interação de vibração	J.mol <sup>-1</sup>
$U_{tors}$	Potencial de interação de torção	J.mol <sup>-1</sup>
$P(E)$	Probabilidade de ocorrência de determinado valor energético em uma simulação	-

## ABREVIACOES

Abreviação	Descrição
C1	Metano
C2	Etano
C3	Propano
C4	Butano
GN	Gás Natural
GNL	Gás Natural Liquefeito
GNC	Gás Natural Comprimido
GNA	Gás Natural Adsorvido
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DOE	Departamento de Energia dos Estados Unidos
IUPAC	Uno Internacional de Química Pura e Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
PSD	Distribuição de Tamanhos de Poros ( <i>Pore Size Distribution</i> )
SBU	Unidades de Construção Secundárias ( <i>Secondary Building Units</i> )
C.U.	Célula Unitária
MOFs	Estruturas metalorgânicas ( <i>Metal Organic Frameworks</i> )
IRMOFs	Estruturas metalorgânicas isoreticulares ( <i>Isorecticular Metal Organic Frameworks</i> )
ZIFs	Estruturas zeolíticas de Imidazolato ( <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i> )
PCN	Redes Porosas de Coordenação ( <i>Porous Coordination Networks</i> )
MILs	Materiais do Instituto Lavoisier ( <i>Materials Institute Lavoisier</i> )

# SUMÁRIO

Introdução .....	1
<i>Relevância</i> .....	2
<i>Objetivos</i> .....	3
<i>Descrição do conteúdo</i> .....	3
Revisão Bibliográfica .....	6
<i>Fundamentos da adsorção de gases</i> .....	7
<i>Gás natural</i> .....	10
<i>Estruturas metalorgânicas</i> .....	14
<i>Carbono ativado</i> .....	21
<i>Fundamentos de simulação molecular</i> .....	25
Modelos e Métodos .....	31
<i>Descrição de modelos moleculares</i> .....	33
<i>Cálculo teórico de retenção de hidrocarbonetos</i> .....	42
<i>Aquisição de dados texturais de MOFs</i> .....	43
<i>Organização do trabalho</i> .....	44
Resultados e Discussões .....	47
<i>Validação da metodologia</i> .....	48
<i>Acumulação de hidrocarbonetos em MOFs</i> .....	54
<i>Estudo de sítios de adsorção</i> .....	65
Conclusões .....	77
Referências Bibliográficas .....	80



CAPÍTULO I

---

# *Introdução*

---

---

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

### I.1. Relevância

O gás natural (GN) é um dos combustíveis de maior importância na cadeia energética mundial e sua utilização possui bastante potencial de desenvolvimento em virtude tanto da dificuldade de expansão na produção de petróleo, com a dificuldade em se explorar reservas cada vez mais inóspitas, quanto pelas vantagens ambientais de sua queima, mais limpa dentre os combustíveis fósseis.

No entanto, o crescimento do consumo de gás natural é freado pelos desafios logísticos envolvidos no transporte em larga escala do gás natural das zonas produtoras para as consumidoras bem como o seu armazenamento de uma forma segura e economicamente viável.

Dentre as tecnologias existentes para tais fins, o gás natural adsorvido é uma das mais promissoras por admitir o armazenamento do gás em pressões relativamente baixas e por permitir uma boa relação entre o custo de compressão e capacidade de armazenamento (Mota *et al.*, 1997).

Por serem a base para a retenção do gás natural, os materiais utilizados nos tanques de gás natural adsorvido (GNA) para a retenção do gás são o principal alvo de estudo no aperfeiçoamento dessa tecnologia. Normalmente, muita atenção é direcionada para o desenvolvimento de novos materiais com maior capacidade de armazenamento nas condições de carga do tanque, porém, outros parâmetros também são importantes para a utilização deles em larga escala.

Um parâmetro essencial para a utilização de um material adsorvente se trata da perda do potencial de armazenamento dele após um determinado número de ciclos de carga e descarga de um tanque. Essa situação pode levar a subdimensionamento do número de tanques necessários para o armazenamento do gás natural.

Para a determinação experimental da perda da capacidade adsorviva com ciclos de carga e descarga, é necessário um aparato experimental relativamente sofisticado e um elevado número de experimentos até que seja atingido um patamar de estabilidade no padrão de retenção no tanque. Isso torna cara e trabalhosa a análise de um grande número de materiais por vias experimentais.

Este trabalho oferece uma metodologia alternativa, baseada na aplicação de técnicas de simulação molecular para a determinação da eficiência de materiais com relação ao acúmulo de componentes do gás natural. Com isso, espera-se fornecer bases que permitam um design racional de materiais que tenham tanto uma boa capacidade adsortiva quanto mantenham o desempenho operacional por longos períodos de tempo, favorecendo a consolidação da tecnologia de GNA.

## **I.2. Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar através da simulação molecular o potencial de acumulação de alcanos em sua forma adsorvida após ciclos de carga e descarga em estruturas metalorgânicas. O trabalho apresenta-se com os seguintes objetivos específicos:

- a) Estimar a eficiência de diferentes classes de estruturas metalorgânicas quanto a desativação do leito em ciclos de carga e descarga de GN.
- b) Investigar a influência da composição de etano, propano e butano na desativação.
- c) Descrição dos principais sítios de adsorção e relação deles com a retenção de hidrocarbonetos.
- d) Comparar o desempenho, quanto a desativação do leito, das estruturas metalorgânicas com um carbono ativado padrão.

## **I.3. Descrição do Conteúdo**

Neste capítulo, foram apresentadas a relevância deste estudo e os objetivos que se pretende alcançar com ele. No capítulo II serão abordados os principais fundamentos necessários para a compreensão do texto. No capítulo III serão apresentados os parâmetros e premissas empregadas nas simulações. O capítulo IV é dedicado para a apresentação dos resultados e discussão das implicações deles apreendidas, as quais servem de fundamentação para as conclusões e sugestões para trabalhos futuros apresentadas no capítulo V. Por fim, no capítulo VI são apresentadas as referências bibliográficas as quais embasam este trabalho.





CAPÍTULO II

---

*Revisão bibliográfica*

---

---

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1. Fundamentos da Adsorção de Gases

Vários processos físicos, químicos e biológicos se efetuam na fronteira entre duas fases, enquanto outros são iniciados nessa interface. A mudança de concentração de uma dada substância em uma interface se comparada às fases vizinhas é conceituada como adsorção. A depender do tipo de fases em contato, é possível classificar esse fenômeno como sistemas líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-gás. (Dabrowski, 2001).

Dentre esses sistemas, o sólido-gás é aquele que alcançou maior desenvolvimento em larga escala em processos industriais, principalmente na separação e purificação de gases (Yang, 1987). Embora a capacidade de certos sólidos adsorverem reversivelmente grandes quantidades de gases tenha sido identificada ainda no século dezoito, a aplicação prática desse fenômeno em larga escala em processos industriais de separação e purificação é relativamente recente (Ruthven, 1984).

No caso de um sistema sólido-gás, a adsorção se origina por ação de forças atrativas entre átomos de ambas as fases. Como resultado dessas interações, é formado um campo de força cujo poço de potencial energético se encontra próximo à superfície sólida – em função do desbalanço de forças próximo à tal superfície – o que leva a densidade molecular próxima a tal interface ser geralmente bem maior que aquela presente no seio da fase fluida (*bulk*). Esse princípio é a base para o estudo de adsorventes para o armazenamento de gases a pressões moderadas (Ruthven, 1984). Em pressões maiores, é preciso levar em consideração os efeitos das forças existentes entre as moléculas do fluido.

Tais forças atrativas supracitadas podem ter, basicamente, duas origens: podem ser resultado da reação química entre a fase sólida (adsorvente) e a fase fluida (adsorvato) ou pode ser resultado da atuação de forças intermoleculares. A essas interações, convencionou-se a nomenclatura de, respectivamente, quimissorção e fisissorção. Devido à grande diferença entre as suas naturezas, a quimissorção e a fisissorção apresentam características bem diferentes que podem ser resumidas conforme apresentado na Tabela II.1.

**Tabela II.1:** Características da fisissorção e da quimissorção. Adaptado de Ruthven (1984).

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Baixo calor de adsorção (2 a 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto (2 a 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não-específica	Altamente específica
Ocorre em mono ou multicamada	Ocorre somente em monocamada
Significativa apenas a baixas temperaturas	Pode ocorrer em várias faixas de temperatura
Não há transferência eletrônica	Há transferência eletrônica e ligação química com a superfície
Rápida, não ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

Sendo um processo notoriamente espontâneo, a adsorção deve ter uma variação negativa da energia livre de Gibbs ( $\Delta G < 0$ ). No entanto, percebe-se que, ao ocorrer tal fenômeno em uma superfície sólida, em função das restrições translacional e rotacional do adsorvato, há uma diminuição da entropia do sistema. Dessa forma, de acordo com a equação de Gibbs ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) para que o processo seja espontâneo, ele deve ser exotérmico, o que é verificado experimentalmente a partir de experimentos calorimétricos.

Em virtude da interferência da temperatura na adsorção, conforme pode ser visto na equação de Gibbs, uma maneira encontrada para o estudo experimental do equilíbrio de adsorção é o levantamento de isotermas de adsorção, as quais consistem em uma relação de equilíbrio entre a quantidade adsorvida de uma espécie na superfície de um material e a sua pressão parcial na fase fluida adjacente em uma dada temperatura (Do, 1998).

Foram realizadas algumas tentativas de se modelar matematicamente a adsorção de gases, sendo apontados como clássicos os modelos de Langmuir e Brunauer, Emmet e Teller (BET). Ambos apresentam restrições importantes em suas formulações, o que faz com que suas aplicações e fiabilidade sejam limitadas a condições especiais.

O modelo de Langmuir tem como hipóteses simplificadoras que todos os sítios de adsorção possuem a mesma energia, que cada sítio pode adsorver somente uma partícula de adsorvato e que a interação entre espécies adsorvidas é nula (Ruthven, 1984). A partir dessas considerações, Langmuir chegou a um modelo matemático (mostrado na Tabela II.2), o qual possui um parâmetro ajustável,  $K$ . Para baixas pressões, esse modelo se aproxima bastante de um modelo linear, de onde se verifica tal parâmetro tratar-se da constante de Henry (Harry e Rodriguez-Reinoso, 2006).

Brunauer *et al.* (1940) realizaram uma análise de isotermas de adsorventes de diferentes características texturais e apresentaram um sistema de classificação qualitativa do volume de poros de materiais (classificação BDDT) de acordo com a forma das isotermas de adsorção, as quais receberam respectivas atribuições numéricas, as quais podem ser vistas na Figura II.1. Nessa classificação foram discretizadas cinco classes de isotermas, sendo uma sexta identificada posteriormente por Sing (1982), sendo tais isotermas as representantes do atual sistema de classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

Para o entendimento desses tipos de isotermas, se faz necessário atentar para a classificação de tipos de materiais de acordo com o tamanho de seus poros. Os materiais que possuem tamanho de poros menores que 20 Å são caracterizados como microporos, aqueles com tamanho de poros entre 20 e 500 Å são definidos como mesoporos e já os que possuem tamanho de poros maiores que 500 Å são determinados como macroporos (Rouqueirol *et al.*, 1994).

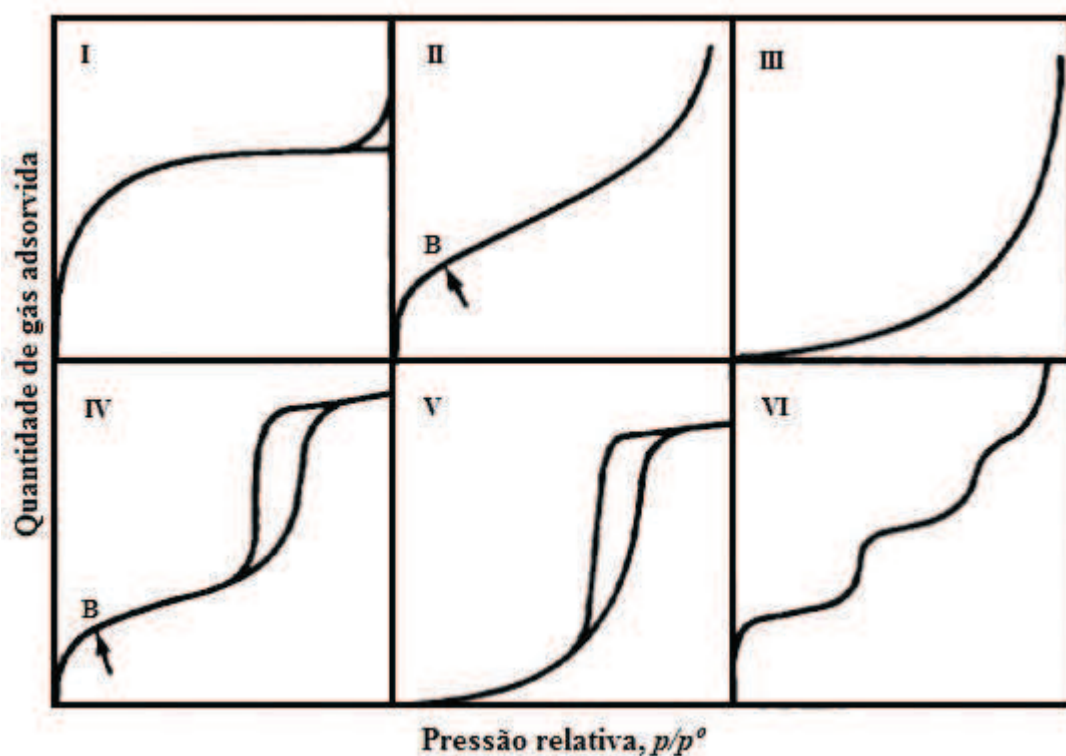
As isotermas do tipo I ocorrem em sistemas onde a adsorção se dá com a formação de poucas camadas moleculares. Tal situação é característica de adsorção em materiais microporosos, onde o pequeno tamanho dos poros permite a acomodação de poucas camadas de moléculas no adsorvato, ou de sistemas onde ocorre quimissorção.

As isotermas do tipo II e IV são resultantes da adsorção em adsorventes em que existe uma grande variação de tamanho de poros, sendo eles meso ou macroporosos. Nessas isotermas, o ponto de inflexão, ponto “B” apresentado na Figura II.1, indica o completo recobrimento da superfície do material por uma monocamada de adsorvato. Nas isotermas do tipo II, ocorre o recobrimento pela monocamada e, ao passo que o valor da pressão relativa se aproxima da unidade, ocorre o fenômeno de condensação capilar. Já nas isotermas do tipo IV, ocorre a formação de duas camadas superficiais adsorvidas. Uma camada encontrar-se-ia sobre uma superfície plana e outra nas paredes de poros cujo diâmetro molecular seria muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato. A histerese, fenômeno caracterizado pela diferença entre as isotermas de adsorção e de dessorção em um material, é observada nas isotermas do tipo IV, estando associada à condensação capilar em mesoporos. Inclinações acentuadas dessas isotermas em pequenos valores de pressão relativa seria indicativo da presença de microporos associados aos mesoporos. (Rios, 2011).

As isotermas do tipo III e V ocorrem em sistemas nos quais as interações entre as moléculas de adsorvato e superfície são mais fracas que as entre as moléculas do adsorvato. Tais isotermas são características de materiais não porosos ou macroporosos (Araújo, 2004).

Já as isotermas do tipo VI ocorrem em multicamadas de gases nobres em sólidos altamente uniformes. Cada camada é adsorvida em uma faixa de pressão relativa fixa. Nesses sistemas, cada camada adsorvida contribui positivamente na formação da camada subsequente mediante interações laterais entre as moléculas (Rios, 2011).

**Figura II.1** – Representação dos tipos de isotermas que fazem parte da classificação de isotermas da IUPAC. Adaptado de Gregg e Sing (1982).



A fim de explicar fenomenologicamente tais perfis de isotermas de adsorção – não previstos integralmente pelo modelo de Langmuir – Brunauer e colaboradores propuseram um modelo, que inclui como hipóteses simplificadoras a modelagem da superfície adsorvente como uma coleção de sítios com uma ou mais camadas de moléculas de adsorvato associadas, admitindo-se que nem todos esses sítios se encontrariam igualmente distribuídos, que a variação da quantidade adsorvida com o tempo seria nula e que não haveria interações entre as moléculas de adsorvato. A partir dessas considerações, chegou-se ao modelo conhecido como BET, apresentado na Tabela II.2.

Embora esses modelos e outros como o de Toth (Tóth, 2003) e de Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1960) sejam consolidados na literatura e apresentem aplicabilidade para vários sistemas, percebe-se por suas hipóteses simplificadoras que eles não são, rigorosamente, fisicamente representativos, além disso, tais modelos baseiam-se fortemente em ajustes empíricos de dados experimentais, não sendo existindo para eles uma fundamentação física sólida.

**Tabela II.2** – Principais modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção para componentes puros.

Modelo	Equação do Modelo
Lei de Henry	$q_{eq} = H \cdot P$
Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P}$
Freundlich	$q_{eq} = K_{eq} \cdot P^{1/n}$
BET	$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot K_{eq} \cdot (P/P_o)}{(1 - P/P_o) \cdot (1 - P/P_o + K_{eq} \cdot P/P_o)}$
Toth	$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot P}{(1 - (b \cdot P)^t)^{1/t}}$

A fim de tentar representar isotermas de adsorção de forma mais confiável e independente de ajustes diretos de curvas experimentais, a simulação molecular tem sido usada para representar o fenômeno da adsorção por meio da simulação das interações entre moléculas e superfície de forma tal que seja possível a reprodução de características do sistema macroscópico de modo suficientemente confiável.

## II.2. Gás Natural

O gás natural é uma mistura constituída predominantemente por hidrocarbonetos leves presentes em reservatórios rochosos da crosta terrestre, tanto isolado quanto dissolvido em hidrocarbonetos mais pesados ou na água.

Tal mistura é oriunda da degradação de depósitos de matéria orgânica durante milhões de anos em condições de baixa concentração de oxigênio e elevadas pressões e temperaturas. Dois mecanismos principais são responsáveis por essa degradação: o biogênico e o termogênico. O

primeiro envolve a atuação de bactérias anaeróbicas na decomposição de matéria orgânica sedimentária presente em reservatórios rasos, ao passo que o segundo trata-se da quebra de hidrocarbonetos líquidos em gasosos a temperaturas e pressões elevadas (Mokhatab *et al.*, 2006).

Os reservatórios de GN não possuem uma composição fixa, sendo ela decorrente de vários fatores envolvidos em sua formação, como a temperatura e a pressão do reservatório. Sabe-se, entretanto, que o metano se encontra em maior quantidade, seguido em quantidade relativa por outros hidrocarbonetos mais pesados e por traços de componentes inorgânicos, conforme pode ser visualizado na Tabela II.2.

**Tabela II.2** – Composição típica de reservatórios de gás natural (Mokhatab *et al.*, 2006).

Componente	Fórmula	Fração Molar (%)
Metano	CH <sub>4</sub>	> 85
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3 – 12
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1 – 2
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	< 1
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	< 1
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	1 – 2
Sulfeto de hidrogênio	H <sub>2</sub> S	< 1
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	1 – 5
Hélio	He	< 0,5

Na tentativa de se padronizar a composição do GN, bem como diminuir a concentração de sulfeto de hidrogênio – composto corrosivo e venenoso – e a quantidade de hidrocarbonetos mais pesados – constituintes de misturas de maior valor agregado como o GLP – torna-se necessário o processamento do gás natural.

Tanto o processamento quanto, principalmente, o transporte do GN tornam a exploração e o fornecimento de gás uma atividade onerosa o que faz com que a lucratividade da exploração do gás natural seja menor se comparada à de outras misturas da indústria de petróleo e gás.

### II.1.1. Transporte e Armazenamento do Gás Natural

Um dos maiores desafios da indústria de gás natural diz respeito aos elevados custos associados ao transporte desse insumo das zonas de produção para as de consumo, resultantes principalmente da baixa densidade energética (calor de combustão por unidade de volume) em condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Para minimizar os custos associados a esse transporte, recorre-se ao uso de tecnologias de transporte direto, por meio de gasodutos, ou por transformação, seja por via física, por meio de liquefação, compressão, conversão a hidratos ou adsorção; seja por via química, por meio do aumento da cadeia carbônica dos componentes do gás natural.

Dentre essas tecnologias, as mais tradicionalmente empregadas são os gasodutos, o gás natural comprimido (GNC) e o gás natural liquefeito (GNL). Os gasodutos são estruturas que demandam um elevado investimento inicial, tanto pela muitas vezes elevada distância entre a fonte e os consumidores do GN, quanto pela necessidade de estações de compressão para manter a pressão constante ao longo dos dutos. Além disso, gasodutos requerem diâmetros maiores para a movimentação da mesma quantidade de energia equivalente em petróleo (Bastos-Neto, 2005).

O GNL é usualmente armazenado à temperatura normal de ebulição do gás natural (113 K), em vasos criogênicos à pressão de 0,1 MPa. O GN armazenado em tais tanques pode atingir densidades relativas da ordem de 600 vezes daquela do GN nas CNTP, porém sua utilização implica em altos custos operacionais.

O GNC é resultante da compressão do GN em vasos sob pressões máximas da ordem de 20 MPa à temperatura ambiente. Nessas condições, a densidade do gás é de cerca de 230 vezes maior que a da CNTP, estando o GN como um fluido supercrítico. Embora os custos atrelados à compressão do GN sejam significativamente menores que para a sua liquefação, os tanques de armazenamento de GNC tendem a ser de fabricação mais custosa e possuem maior peso em virtude da maior espessura necessária para suportar pressões elevadas. Além disso, os tanques de armazenamento de GNC são recipientes de geometria restrita (geralmente cilíndricos) e de segurança questionável (Mota *et al.*, 1997, Lozano-Castelló *et al.*, 2002).

Em paralelo a essas tecnologias, o GNA apresenta-se como uma opção com menores custos operacionais e materiais. Nesse caso, o gás seria armazenado no interior de tanques



repletos de materiais adsorventes. Parte-se do pressuposto que o aumento da densidade do gás em virtude de interações com a superfície do sólido (adsorção) compensaria o volume de sólido e a densidade do gás livre. Esses materiais seriam responsáveis pelo aumento da densidade do gás em situações de pressão e temperatura relativamente brandas, o que permitiria a utilização de tanques de menor espessura e ocasionaria menores gastos com pressurização e transporte.

No entanto, para uma plena utilização dessa tecnologia, alguns obstáculos devem ser superados, tais como a dificuldade de se encontrar materiais que consigam tanto reter uma grande quantidade de gás quanto liberá-lo facilmente durante a despressurização do vaso. Outras problemas relevantes para a utilização do GNA são a demora em se atingir o potencial de adsorção devido ao aumento de temperatura do tanque durante a pressurização e a perda da capacidade adsortiva com o aumento do número de ciclos de pressurização e despressurização devido ao acúmulo de componentes do GN no interior do adsorvente.

### II.1.2. Materiais para a Tecnologia de GNA

Como os principais problemas encontrados para a utilização do GNA são intrinsicamente relacionados aos sólidos adsorventes, o desenvolvimento de materiais satisfatórios em termos de eficiência operacional e custo é uma área de pesquisa ativa.

Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), para serem viáveis economicamente, os adsorventes devem ter uma capacidade adsortiva de ao menos 180 v/v, o que entende-se como 180 unidades de volume de GN, armazenado a 298 K e 35 bar, por unidade de volume do reservatório. Outros estudos (Matranga *et al.*, 1992; Quinn e MacDonald., 1992; Menon e Komameni., 1998) também estabelecem outros critérios para um bom adsorvente de GNA.

Dentre eles, pode-se destacar que o adsorvente deve possuir uma elevada capacidade adsortiva em base volumétrica, de forma a garantir que a capacidade de armazenamento e densidade energética sejam ambas altas; elevadas taxas cinéticas de adsorção e dessorção, permitindo um rápido preenchimento dos poros do adsorvente; baixo calor de adsorção e elevado calor específico, permitindo a minimização dos efeitos de variações de temperatura do adsorvente durante o carregamento e descarregamento. Pode-se destacar ainda que o material adsorvente deve ser hidrofóbico, para que sejam evitadas perdas na capacidade adsortiva por acúmulo de água no material; e suficientemente barato de forma a permitir a sua utilização em larga escala.

Em virtude dos seus relativamente baixos preços de fabricação e alta capacidade adsorptiva, duas classes de materiais são sugeridas enquanto adsorventes de GNA: as zeólitas e o carbono ativado. Em virtude da sua elevada densidade de empacotamento, as zeólitas poderiam ser materiais promissores para essa função, no entanto, a elevada afinidade desses materiais com a água inviabiliza a sua aplicação. Já o carbono ativado não apresenta esse problema por ser um material hidrofóbico, sendo por isso o material mais tradicionalmente empregado em estudos de GNA.

No entanto, ainda não foi registrado para os carbonos ativados uma capacidade adsorptiva próximo do recomendado pelo DOE. Nesse contexto, novos materiais que detenham potencial para atingir um maior patamar de capacidade adsorptiva são investigados. Na última década, as estruturas metalorgânicas têm sido apontadas como materiais viáveis para a aplicação em tanques de GNA.

### II.3. Estruturas Metalorgânicas

As estruturas metalorgânicas, do inglês Metal Organic Frameworks (MOFs), são materiais porosos e cristalinos que são compostos por centros de óxidos metálicos (clusters) conectados a ligantes orgânicos polidentados, como carboxilatos ou azolatos (Eddaoudi *et al.*, 2001). Os ligantes orgânicos atuam como agentes estruturantes, que ligam os centros metálicos entre si. Já os centros metálicos atuam como colantes, os quais, por meio de ligações coordenadas aos ligantes orgânicos, mantêm a uniformidade dessas estruturas.

Tais materiais foram desenvolvidos recentemente e têm atraído grande interesse científico e industrial em função da grande diversidade de potenciais aplicações deles, tais como peneiras moleculares, catalisadores e sensores de moléculas especiais (Qiu e Zhu, 2009).

As MOFs possuem elevadas áreas superficiais, o que as caracteriza como materiais de interesse para a adsorção de gases, além disso, o padrão de organização desses materiais permite a criação de uma enorme quantidade de estruturas a partir da escolha de metais e seus graus de coordenação, o que permite mudar o padrão de conectividade e simetria, e de ligantes orgânicos, alterando-se sensivelmente suas características texturais (Getman *et al.*, 2012).

Em virtude dessas propriedades, diversos estudos têm analisado a aplicação desses materiais para o armazenamento de três dos gases de maior importância industrial: gás natural (Düren *et al.*, 2004; Wang, 2007; Gallo e Glossman Mitnik, 2009), hidrogênio (Frost *et al.*,

2006; Jung *et al.*, 2006; Han *et al.*, 2010; Bae e Snurr, 2010) e gás carbônico (Yang *et al.*, 2008; Sumida *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2012). Embora exista uma grande atividade científica no sentido de gerar materiais eficazes no armazenamento dos dois últimos gases, a adsorção de gás natural apresenta-se como uma aplicação mais tangível das MOFs a curto prazo (Martín-Calvo *et al.*, 2008).

Mesmo com a mencionada multitude de possíveis estruturas metalorgânicas, apenas um pequeno número desses materiais é comercializado, muito em função dos problemas de instabilidade desses compostos. Vários desses compostos têm suas estruturas colapsadas ao serem aquecidas em temperaturas moderadas ou se decompõem com facilidade ao serem expostas à umidade (Ghosh *et al.*, 2005; Greathouse e Allendorf, 2006; Subramanian e Zaworotko, 1995).

Dentre os diferentes tipos de MOFs, é possível caracterizar a presença de séries diferenciadas de acordo com a topologia, os tipos de ligantes e íons utilizados. No entanto, devido ao grande crescimento do campo de estudo das MOFs, muitas vezes são estabelecidos critérios arbitrários para a nomenclatura desses materiais, tal como a extensivamente estudada estrutura de fórmula empírica  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ , a qual pode ser identificada tanto como HKUST-1 como Cu-BTC. (Janiak e Vieth, 2010) Pode-se, no entanto, destacar as séries das IRMOFs, ZIFs, MILs como importantes para o estudo do armazenamento de metano. Além delas, MOFs a base de cobre, como a Cu-BTC, a PCN-11 e a PCN-14, e a base de zircônio, como a UiO-66, também são importantes para tal fim.

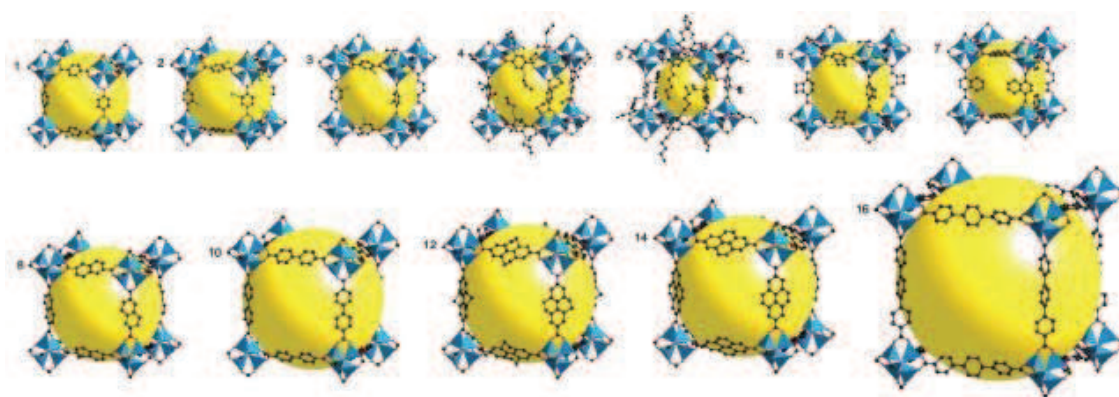
As estruturas metalorgânicas isoreticuladas (IRMOFs) foram sintetizadas ao longo da década de 90 por Eddaoudi *et al.*, 2002. A série é chamada de isoreticulada por manter a mesma estrutura cúbica para diferentes unidades orgânicas de ligação. Nessa série, observa-se a presença de tetraedros de  $[\text{ZnO}_4]^{2-}$  ligados a diferentes ligantes orgânicos carboxilados, mostrados na Figura II.4. Com isso, estruturas com tamanhos de poro entre 3,8 e 29 Å foram criadas a partir da mudança desses ligantes orgânicos, conforme mostrado na Figura II.5. A estrutura IRMOF-1 (ou MOF-5) é, de longe, a mais estudada da série em função do seu maior potencial adsorptivo para o hidrogênio, metano e gás carbônico.

Tal estrutura é constituída pela ligação entre clusters de  $[\text{ZnO}_4]^{2-}$  com o ligante 1,4-benzenodicarboxilato (BDC), possuindo poros alternados de diâmetros de 12 e 15 Å. Sua célula

unitária é cúbica de dimensões de 25,382 Å e cristaliza no subgrupo F3-3m (Eddaoudi *et al.*, 2000).

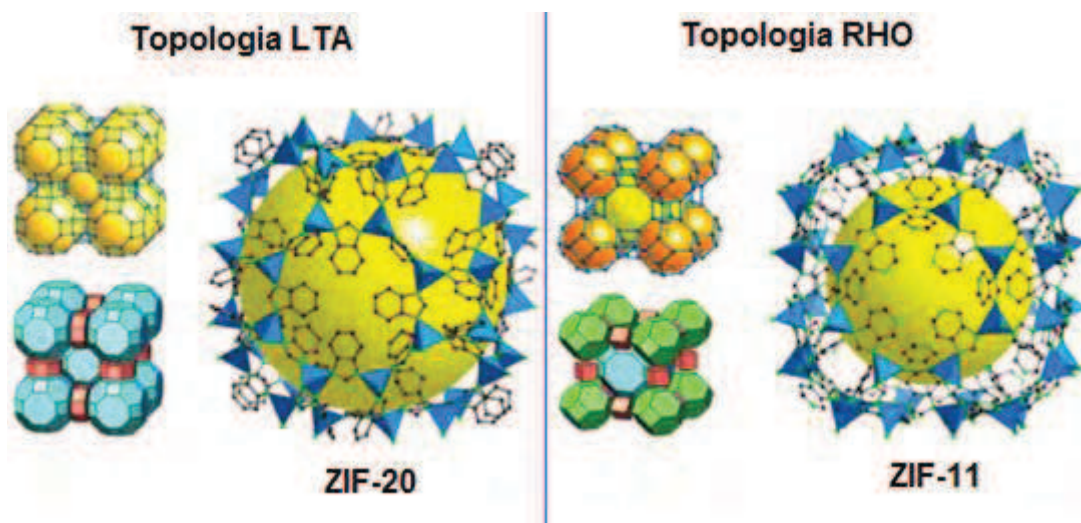
Com o intuito de achar novas aplicações para essa nova classe de materiais, um grande esforço científico foi orientado no intuito de confeccionar estruturas de diferentes topologias. Uma das estratégias adotadas foi o desenvolvimento de MOFs com topologia semelhante àquelas exibidas pelas zeólitas, a fim de reproduzir características dessas estruturas na área de catálise e de separação de moléculas. A essas estruturas convencionou-se a nomenclatura de estruturas zeolíticas de imidazolato, na sigla inglesa “Zeolitic Imidazolate Frameworks”, ou ZIFs.

**Figura II.5** – Algumas estruturas da série IRMOF. Adaptado de Eddaoudi *et al.*, 2002.



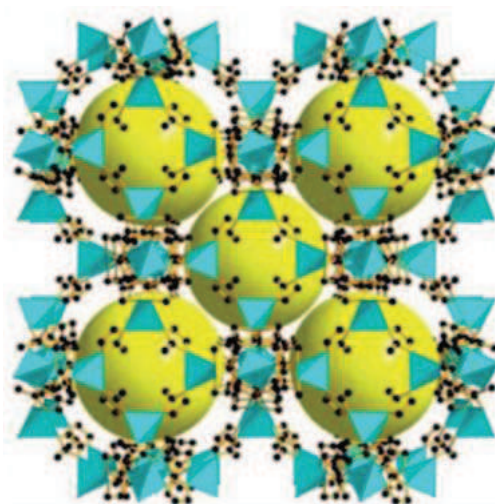
Essas estruturas possuem como principal ligante orgânico o imidazol, cujos átomos de nitrogênio podem ligar-se por coordenação ao zinco, cobre e cobalto, formando imidazolatos, cujo ângulo de ligação é próximo a 145° (semelhante ao ângulo de ligação entre silício e alumínio nas zeólitas), permitindo a formação de topologias semelhantes às das zeólitas (Park *et al.*, 2006; O’Keefe e Yaghi, 2010). De uma forma geral, as ZIFs possuem uma estabilidade térmica maior e uma menor capacidade de deformação que as IRMOFs. A Figura II.6 mostra a semelhança topológica entre essas estruturas e as zeólitas.

**Figura II.6** – Semelhança topológica entre as ZIFs e as zeólitas. À esquerda, ZIF-20 apresentando a topologia LTA e à direita Adaptado de (O’Keefee e Yaghi, 2010).



Dentre as ZIFs, a ZIF-8 é uma das que apresentam maior capacidade adsortiva para o metano. Tais estruturas apresentam cavidades sodalita diretamente conectadas a anéis de seis membros (topologia SOD), cada um deles sendo um átomo de zinco. Os diâmetros livres das aberturas desses anéis é de apenas 3,4 Å. Tal estrutura cristaliza no grupo espacial  $I\bar{3}d$  (Pérez-Pellitero *et al.*, 2010). Na Figura II.7, tem-se uma visão mais detalhada da ZIF-8.

**Figura II.7** – Estrutura cristalina da ZIF-8. Adaptado de Pérez-Pellitero *et al.* (2010).

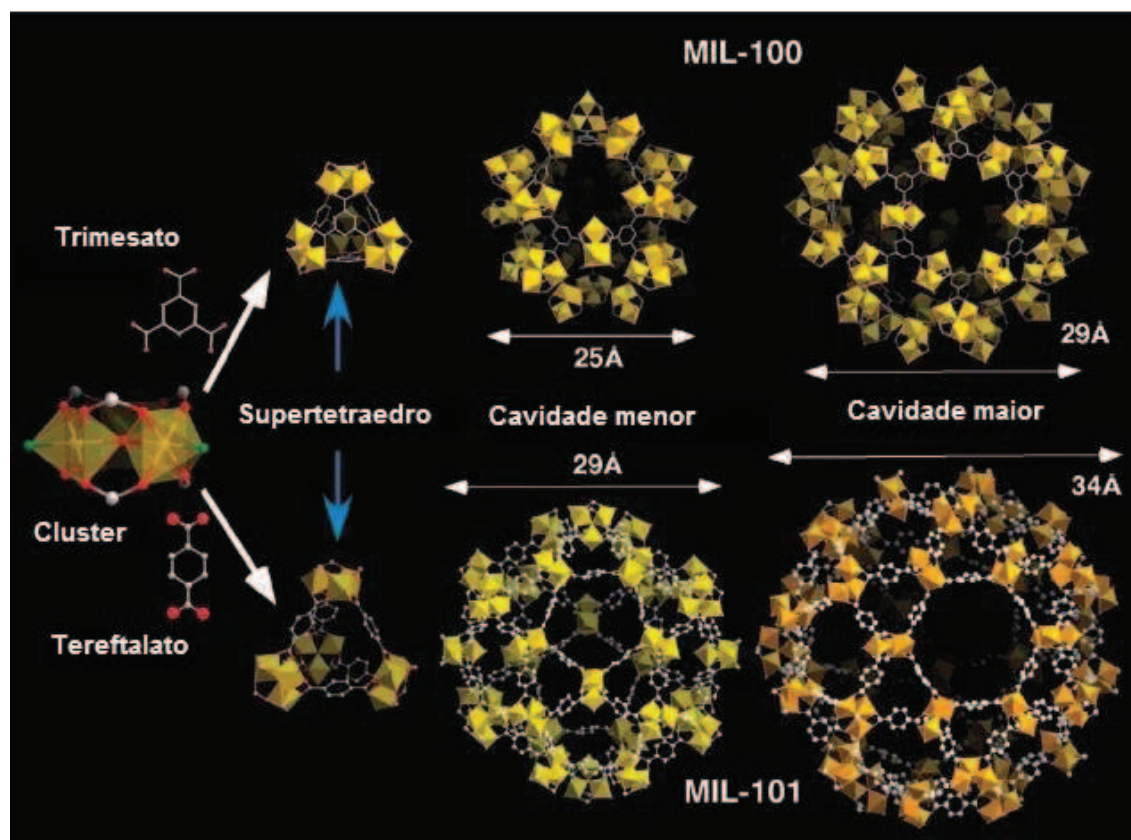


As MOFs da série MIL (sigla para Materiais do Instituto Lavoisier, indicativo do local de descoberta desses materiais) são derivadas do uso de cátions trivalentes, tais como vanádio (III), cromo (III) e ferro (III), bem como elementos químicos representativos, como o alumínio (III),

gálio (III) ou irídio (III) (Janiak e Vieth, 2010). As estruturas dessa série, assim como as ZIFs, possuem semelhança topológica com as zeólitas, porém diferem em densidade, tamanho de poros e na química de suas superfícies (Férey, 2000; Surblé *et al.*, 2006; Serre *et al.*, 2004). Como ligantes orgânicos, destacam-se o tereftalato e o trimesato, presente nas estruturas MIL-100 e MIL-101. Essas MOFs destacam-se por serem mesoporosas e por terem grande capacidade de adsorção de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (Llewellyn *et al.*, 2008).

Tanto a MIL-100 quanto a MIL-101 são construídas a partir de octaedros metálicos, mais comumente de cromo ou ferro, com ligantes terminais (H<sub>2</sub>O ou F<sup>-</sup>). A ligação desses centros (ou “clusters”) com os ligantes orgânicos geram unidades microporosas supertetraédricas. Essas unidades de organização secundárias (na sigla inglesa, SBU) são ligadas entre si formando duas cavidades mesoporosas. A menor com janelas pentaédricas e a maior com janelas hexagonais (Llewellyn *et al.*, 2008), conforme mostrado na Figura II.8. Os ligantes terminais conectados aos clusters metálicos são usualmente removidos, o que faz com que tais estruturas possuam sítios metálicos não saturados expostos.

**Figura II.8** – Componentes estruturais da MIL-100 e MIL-101. Adaptado de Llewellyn *et al.* (2008).



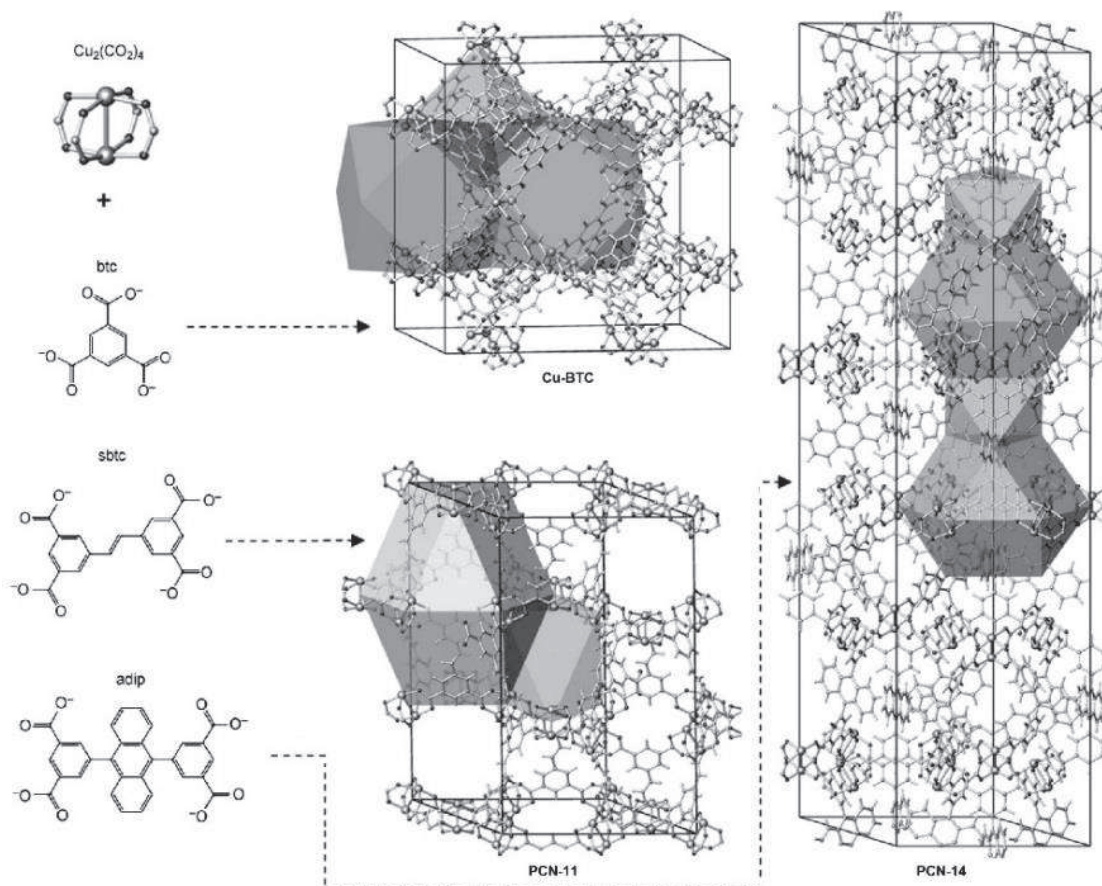
Embora não seja propriamente constituintes de subclasses de materiais como as apresentadas acima, vale ressaltar a presença de outras MOFs que são também bastante importantes para o estudo de armazenamento de metano.

Algumas MOFs que contém cobre como metal constituinte fazem parte desse grupo. Algumas das estruturas mais importantes das MOFs baseadas em cobre são a Cu-BTC, a PCN-11 e a PCN-14, as quais possuem capacidades adsorptivas em excesso para o metano a 35 bar e temperatura ambiente de 160, 170 e 220 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>, respectivamente (Wu *et al.*, 2010).

Muito estudada pela literatura, a Cu-BTC também é bastante estável térmica e mecanicamente e tem apresentado potencial para outras aplicações além do armazenamento de gases, tais como catálise (Roy *et al.*, 2012) e separação de substâncias de valor industrial (Calero *et al.*, 2013; Yang e Zhong, 2006). Os centros metálicos são organizados em uma estrutura em formato de pá de moinho (paddle wheel) ligados ao ligante orgânico trimesato, conforme indicado na Figura II.9. Nessa conformação, os átomos de cobre possuem centros de coordenação desocupados. A sua célula unitária é composta por dois tipos de cavidades em termos de formato: uma octogonal central de 9 Å de diâmetro envoltas por oito cavidades tetraédricas menores de 5 Å de diâmetro (Gutiérrez-Sevillano *et al.*, 2013).

Tal como a Cu-BTC, as PCN-11 e PCN-14 também possuem centros metálicos organizados em formato paddle wheel, porém elas apresentam como ligantes o trans-(E)-1,2-difeniletieno-3,3',5,5'-tetracarboxilato (sbtc) e 5,5'-(9,10-antraceno-diil)diisofalato (adip), respectivamente. Ao contrário da Cu-BTC, que possui simetria cúbica, elas possuem simetria romboédrica. A PCN-11 poros octaédricos pequenos de dimensão de aproximadamente 7 Å e cavidades cuboctaédricas de dimensões de 10 por 16 Å. A arquitetura da PCN-14, por sua vez, é similar à da PCN-11, porém a cavidade maior é fragmentada em três cavidades pelos anéis de antraceno: uma cavidade cuboctaédrica deformada de dimensões de 11 x 11 e 11 x 4 Å e duas outras menores de diâmetro acessível de 3 Å (Wu *et al.*, 2010). Tais estruturas podem ser vistas em detalhes na Figura II.9.

**Figura II.9** – Estruturas da Cu-BTC, PCN-11 e PCN-14 e de suas subunidades. Adaptado de Wu *et al.* (2010).



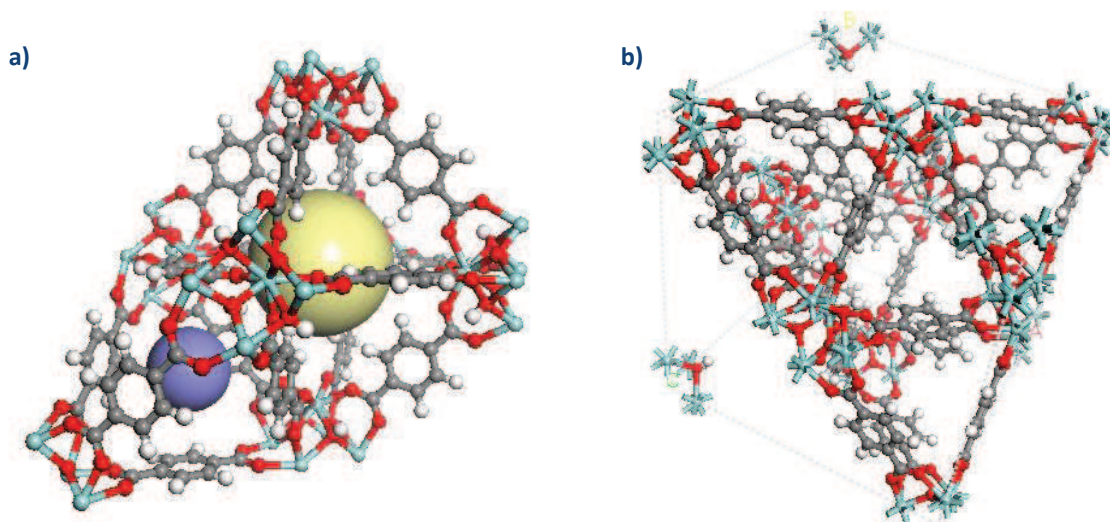
Recentemente, foram produzidas MOFs a base de Zircônio (Zr-MOFs) por pesquisadores da Universidade de Oslo (Cavka *et al.*, 2008). Tais MOFs são apontadas como de grande potencial para uso industrial na separação de substâncias orgânicas, dada a sua elevada resistência mecânica e térmica e sua eficiência enquanto peneira molecular (Bozbiyik *et al.*, 2014; Duerinck *et al.*, 2013; Chang e Yan, 2012). Embora a capacidade adsortiva para a retenção de metano não seja muito grande, cerca de  $120 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ , essas características diferenciadas dessas MOFs são interessantes de serem analisadas para misturas de vários componentes, como o gás natural.

A estrutura de mais destaque dentre as Zr-MOFs é a UiO-66, a qual é construída por clusters octaédricos de  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$  ligados a doze ligantes tereftalato (*bdc*), levando a um arranjo tridimensional de microporos, no qual uma cavidade octaédrica de diâmetro livre de 11 Å é ligada a oito cavidades tetraédricas de diâmetro livre de 8 Å por meio de janelas triangulares



de 6 Å de lado (Yang *et al.*, 2011). A estrutura cristaliza no grupo espacial (F-43m). Pode-se visualizar detalhes das cavidades da UiO-66 na Figura II.10.

**Figura II.10** – Estrutura da UiO-66. Detalhes das cavidades da UiO-66 (a) e representação da célula unitária vista em perspectiva (b).



#### II.4. Carbono Ativado

Os carbonos ativados são materiais porosos pertencentes a uma classe mais ampla denominada materiais carbonosos, juntamente com as peneiras moleculares de carbono, as fibras de carbono e os nanotubos. Os carbonos ativados possuem como principais características a presença de uma estrutura desordenada, bem como de um grande volume de poros e uma elevada área superficial, o que lhes confere uma elevada capacidade adsortiva.

Tais materiais são oriundos do tratamento térmico de determinados materiais orgânicos ricos em carbono (e.g. coco, madeira, ossos de animais ou caroços) em uma atmosfera inerte. Esse material carbonizado já possui uma estrutura porosa primária, porém pouco desenvolvida, apresentando um pequeno volume de poros, e parcialmente bloqueada. Processos de ativação são responsáveis por promover a desobstrução dos poros e a corrosão das extremidades dos cristalitos de carbono (átomos com elétrons de valência desemparelhados ou heteroátomos) o que resulta no aumento de conteúdo de carbono e no rearranjo das estruturas que compõem o material precursor (Santos, 2006).

Tais processos de ativação podem ser de natureza química ou física. Na ativação física, utilizam-se atmosfera oxidantes e temperaturas da ordem de 750 a 900 °C em presença de gases parcialmente oxidantes, tais como vapor d'água superaquecido e CO<sub>2</sub>. Na ativação química, o material precursor é misturado diretamente com uma solução aquosa de um agente ativador, usualmente ácido fosfórico ou cloreto de zinco. A mistura é então submetida a um tratamento térmico, com temperaturas variando entre 400 a 600 °C em atmosfera inerte, sendo o material carbonizado é lavado para a remoção do agente químico. Diferentemente da ativação física, o agente ativador atua sobre a estrutura do precursor durante a carbonização, não sendo possível separar essas duas etapas (Santos, 2006).

**Figura II.1.** Aumento de porosidade por ativação no carbono ativado: (a) material precursor; (b) material após ativação. Adaptado de (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).

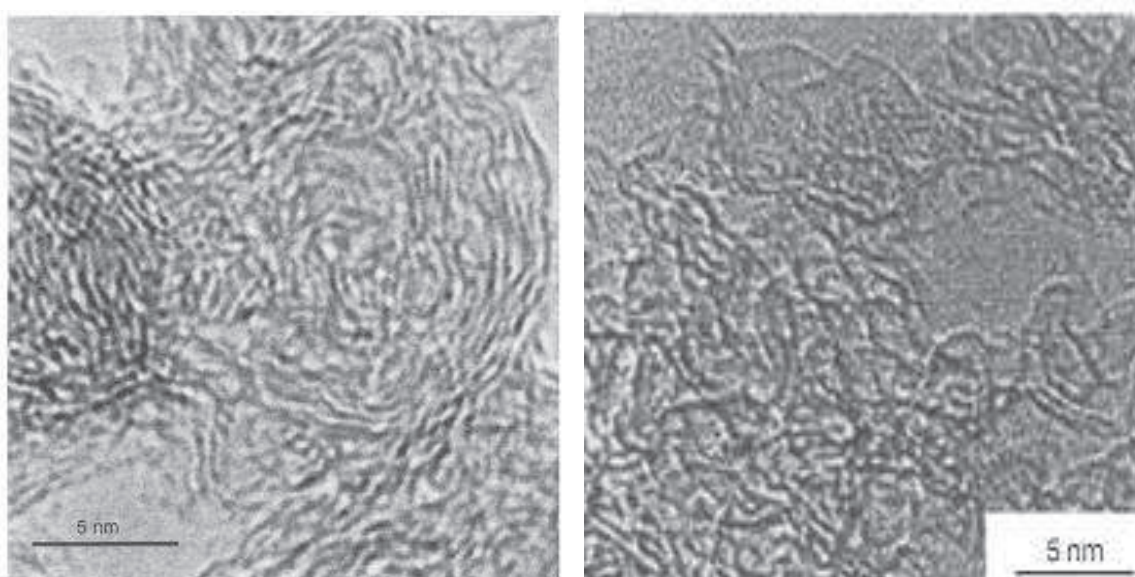


Morfologicamente, os carbonos ativados são disponibilizados em três conformações para a avaliação de seus desempenhos na armazenagem de carbono ativado: fibras, grânulos, pó, e monólitos. É também usual a utilização de materiais ligantes ou termoplásticos para a fixação do gás natural em tanques de GNA.

Estruturalmente, os carbonos ativados são tidos como espaços vazios envolvidos por uma superfície de átomos de carbono. A organização estrutural dos átomos de carbono no carbono ativado não é homogênea, havendo grande variação de acordo com os seus materiais precursores e com os vários processos de carbonização e ativação existente.

Os carbonos ativados são materiais caracterizados por não possuírem uma estrutura cristalina ordenada, como é o caso de outros materiais como zeólitas e aluminofosfatos. Dessa forma, não existe uma uniformidade de tamanhos de poros ou de características texturais como área superficial e volume de poros. Com isso, a modelagem de sua estrutura para fins de caracterização ou simulação não é trivial, não sendo possível apontar uma célula unitária para a descrição da estrutura do carbono ativado.

**Figura II.2.** Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução de duas amostras de carbono ativado, indicando camadas de grafeno com imperfeições (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).



Existe uma grande quantidade de modelos disponíveis na literatura para a descrição da estrutura do carbono ativado. Entre eles, um dos mais simples é a modelagem do carbono ativado como uma coleção de placas paralelas de grafeno, as quais possuem espaçamentos variando entre 5 e 70 Å. Evidências experimentais (micrografias) mostram que essa aproximação é condizente com a microestrutura do material, uma vez que é possível identificar um arranjo semelhante – embora mais desorganizado – em alguns tipos de carbono ativado, como se pode visualizar na Figura II.2.

Embora seja possível apontar uma coleção de poros formados pelas folhas de grafeno, como os materiais carbonosos não possuem uniformidade de tamanho de poros, a modelagem desse material necessita de uma distribuição de tamanhos de poros, do inglês *Pore Size*

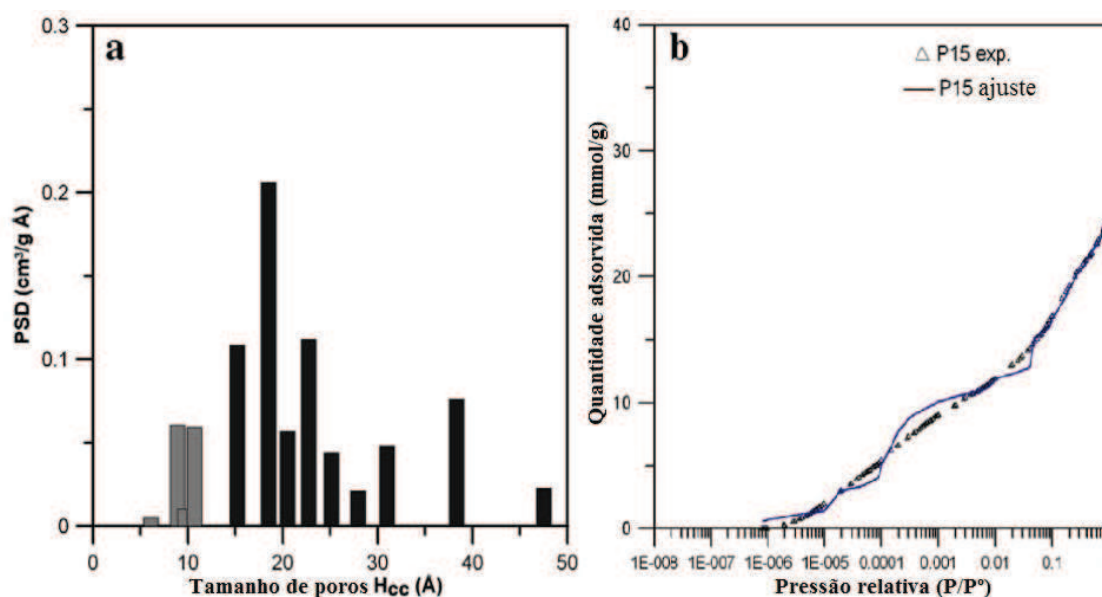
Distribution (PSD), a qual estabelece uma análise dos tamanhos de poros mais representativos no material.

De acordo com a origem do material carbonoso e do processo de ativação por ele sofrido, diferentes PSD podem ser verificadas. Para a determinação da PSD normalmente são realizadas isotermas em baixas temperaturas de gases inertes de pequeno tamanho molecular – usualmente nitrogênio, gás carbônico e argônio – que, nessas condições, são capazes de ocupar poros de tamanho aproximadamente iguais aos seus diâmetros moleculares.

A partir de uma coleção de isotermas desses gases simuladas para vários tamanhos de poros, conforme mostrado na Figura II.3 é possível aproximar a isoterma experimental do referido gás inerte a partir de uma deconvolução das contribuições de cada uma das isotermas simuladas em uma coleção de poros de forma a que a isoterma experimental seja reproduzida com o máximo de precisão como uma combinação linear das isotermas simuladas. Isso é realizado a partir de diferentes algoritmos de otimização.

Uma vez que se tenha a distribuição de tamanho de poros, é possível a obtenção de um perfil dos principais poros presentes no material. Uma vez que se dispõe de tal informação, é possível estabelecer um conjunto de poros representativos em uma determinada amostra de carbono ativado.

**Figura II.3** – Distribuição de tamanho de poros de uma amostra de carbono ativado baseado em piche (a) obtido através do ajuste de uma isoterma de N<sub>2</sub> a 77 K em uma amostra de carbono ativado (WV-1050) (b) (adaptado de Lucena *et al.*, 2010a).



## **II.5. Fundamentos de Simulação Molecular**

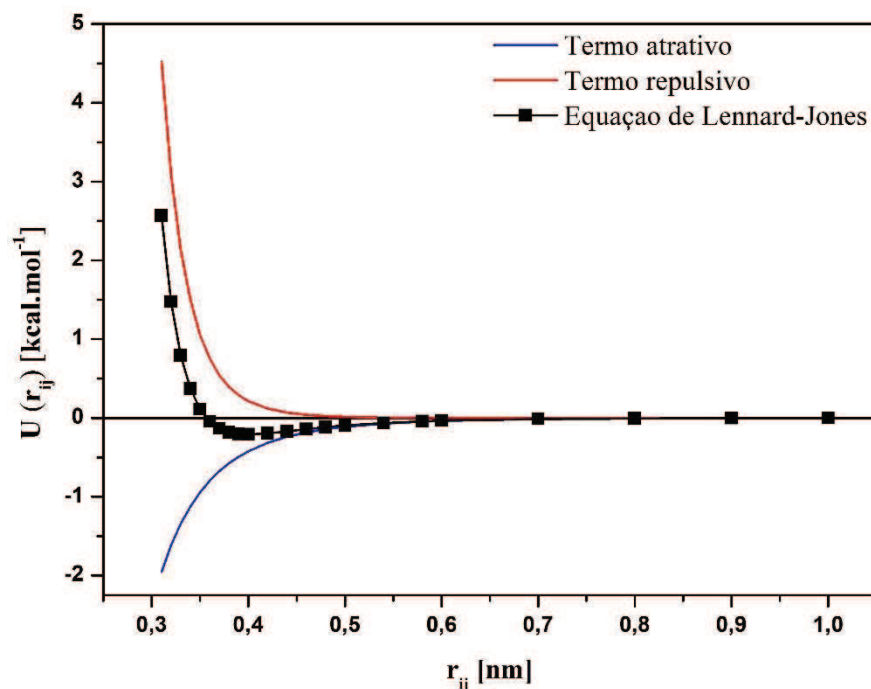
A simulação molecular é uma metodologia na qual a representação de propriedades macroscópicas é realizada a partir da modelagem de átomos e moléculas e de suas interações intra e intermoleculares.

A representação de fenômenos a nível microscópico é comumente efetuada por meio de duas abordagens fundamentais: os métodos determinísticos e os métodos estocásticos. No primeiro caso, utilizam-se as equações do movimento da mecânica clássica a fim de se determinar a evolução da energia potencial, momentum e posição dos átomos com o tempo, sendo tal abordagem conhecida como Dinâmica Molecular (Allen e Tildesley, 1991). No segundo caso, utiliza-se de métodos probabilísticos para determinar variáveis no equilíbrio, sendo adequado para sistemas de natureza intrinsecamente termodinâmica, no entanto, não é possível obter uma evolução temporal de variáveis como na Dinâmica Molecular. O principal método probabilístico empregado nas simulações moleculares é o método de Monte Carlo.

Para a implementação dessas abordagens, as quais utilizam de fórmulas de difícil resolução analítica, utilizam-se algoritmos computacionais. Dessa forma, a aplicabilidade e a exatidão dos resultados de uma dada simulação dependem da capacidade de processamento dos computadores, que vem sendo aprimorada com o desenvolvimento de processadores de alta performance.

Na adsorção, os átomos interagem entre si atrativamente até uma determinada distância, a partir da qual suas nuvens eletrônicas passam a se sobrepor, ocorrendo a partir de então fortes forças de repulsão. Em termos de potencial energético, pode-se traduzir esse fenômeno por uma zona de potencial zero entre dois átomos à uma distância infinita. Com a diminuição da distância interatômica, esse potencial passa a ser cada vez mais negativo, até que seja atingido um mínimo a partir do qual o potencial aumenta de forma brusca até valores tendendo ao infinito. A tal configuração, dá-se o nome de poço de potencial energético, o qual pode ser melhor entendido visualizando-se a Figura II.11.

Figura II.11 – Potencial de Lennard-Jones e seus termos de atração e repulsão.



As forças atrativas de natureza física podem ser classificadas enquanto forças originárias de dipolo, dispersivas ou indutivas. Ao se modelar cada uma das funções potencial geradoras dessas forças, observa-se que todas elas podem ser retratadas por funções racionais de sexta ordem (Prausnitz *et al.*, 1999). Isso sugere que é possível retratar a soma das forças atrativas de uma forma geral, independentemente de sua natureza, tendo-se parâmetros ajustáveis. Por outro lado, a modelagem do potencial repulsivo não tem uma fundamentação lógica tão estruturada. Sabe-se apenas que ele deve ser representado por uma função que tenha um crescimento brusco a partir de um determinado valor. Lennard-Jones sugeriu que tal função fosse representada por uma função racional de 12ª ordem. Para sistemas que possuam cargas, uma representação completa da função potencial deve apresentar também um termo que contabilize as interações eletrostáticas, no entanto, como neste trabalho tem-se como adsorventes moléculas que não apresentam momentos dipolares ou quadrupolares significativos, pode-se apresentar a função potencial como indicado na Equação II.1, a equação de Lennard-Jones.

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{II. 1})$$

É possível perceber que tal modelo possui dois parâmetros, sendo um deles,  $\varepsilon_{ij}$ , referente à energia de interação entre as moléculas (modulo do valor mínimo de energia potencial), e o outro,  $\sigma_{ij}$ , sendo o parâmetro geométrico da interação (distância onde o potencial é nulo). A variável independente  $r_{ij}$  diz respeito à distância entre dois átomos.

Em uma simulação molecular de Monte Carlo, atribui-se valores individuais de  $\sigma$  e  $\varepsilon$  às partículas de adsorvato (parâmetros fluido-fluido) e adsorvente (parâmetros sólido-sólido), sendo os valores efetivos desses parâmetros calculados a partir de regras de mistura, tais como as de Lorentz-Berthelot (Lorentz, 1891; Berthelot, 1898) ou de Jorgensen (Allen e Tildesley, 1991).

Além dos potenciais realizados entre duas espécies químicas diferentes, é comum também a consideração de potenciais intramoleculares, especialmente para moléculas de grande tamanho molecular. Assim, seria possível descrever interações de estiramento de ligações químicas, vibrações e torções por meio de equações de potencial energético. Existem vários tipos de equações existentes para descrever tais interações, neste trabalho será relevante o chamado potencial harmônico, cujas equações para representar energias de estiramento, vibração e torção são dadas pelas Equações II.2, II.3 e II.4, respectivamente.

$$U_{bond}(r_{ij}) = k_1(x - x_o)^2 \quad (\text{II. 2})$$

$$U_{bend}(r_{ij}) = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_o)^2 \quad (\text{II. 3})$$

$$U_{tors}(r_{ij}) = C_1[1 + \text{Cos}\phi] + C_2[1 - \text{cos}(2\phi)] + C_3[1 + \text{cos}(3\phi)] \quad (\text{II. 4})$$

### II.5.1. Método de Monte Carlo e o algoritmo de Metropolis

O método de Monte Carlo baseia-se na elaboração de um conjunto de amostras aleatórias a partir das quais se pode obter resultados numéricos a partir da média dos estados obtidos nas amostras individuais.

Pode-se melhor compreender o princípio desse método por meio de um exemplo simples de um dado não viciado. Sabe-se intuitivamente que para um dado convencional de seis faces a probabilidade de que o lançamento do dado retorne o valor de, digamos, 1 é de 1/6. No entanto, ao se fazer doze lançamentos sucessivos de um dado, é provável que não se obtenha

dois valores 1 como se previra inicialmente. Para que o valor da probabilidade seja alcançada é necessário um elevado número de conjuntos amostrais, também conhecidos como ensembles.

Para gerar uma coleção de estados acessíveis em sistemas moleculares, o método de Monte Carlo baseia-se em alguns movimentos, sendo os mais clássicos os movimentos de criação, destruição e translação das espécies químicas em um determinado espaço. Na simulação molecular, entretanto, é comum a utilização de outros movimentos como o de intercâmbio de espécies químicas.

Conforme mencionado, o método de Monte Carlo baseia-se na criação de ensembles com um grande número de estados acessíveis de modo a permitir uma média representativa de uma determinada grandeza. No entanto, para sistemas com dezenas ou até mesmo centenas de amostras, é impraticável realizar a coleção de todos os estados acessíveis possíveis no sistema amostral. Em virtude disso, é usual a utilização do método de Monte Carlo associado ao algoritmo de Metropolis, que reduz o espaço amostral a apenas estados que obedeçam a distribuição de probabilidade de Boltzmann, facilitando a aquisição de ensembles representativos.

Diferentemente do método de aquisição de probabilidades usuais, que para determinar a probabilidade de uma configuração é necessário o conhecimento da chance de ocorrência de todas as demais configurações, no algoritmo de Metropolis (Hastings, 1970) são avaliadas razões entre probabilidades e correlacionando-as à distribuição de probabilidades de Boltzmann, como indicado na Equação II.5.

$$\frac{P_m}{P_n} = \frac{\exp\left(-\frac{U_m}{k_b T}\right)}{\exp\left(-\frac{U_n}{k_b T}\right)} = \exp\left(-\frac{U_m - U_n}{k_b T}\right) \quad (\text{II. 5})$$

O algoritmo de Metropolis é então adotado de acordo com as seguintes premissas:

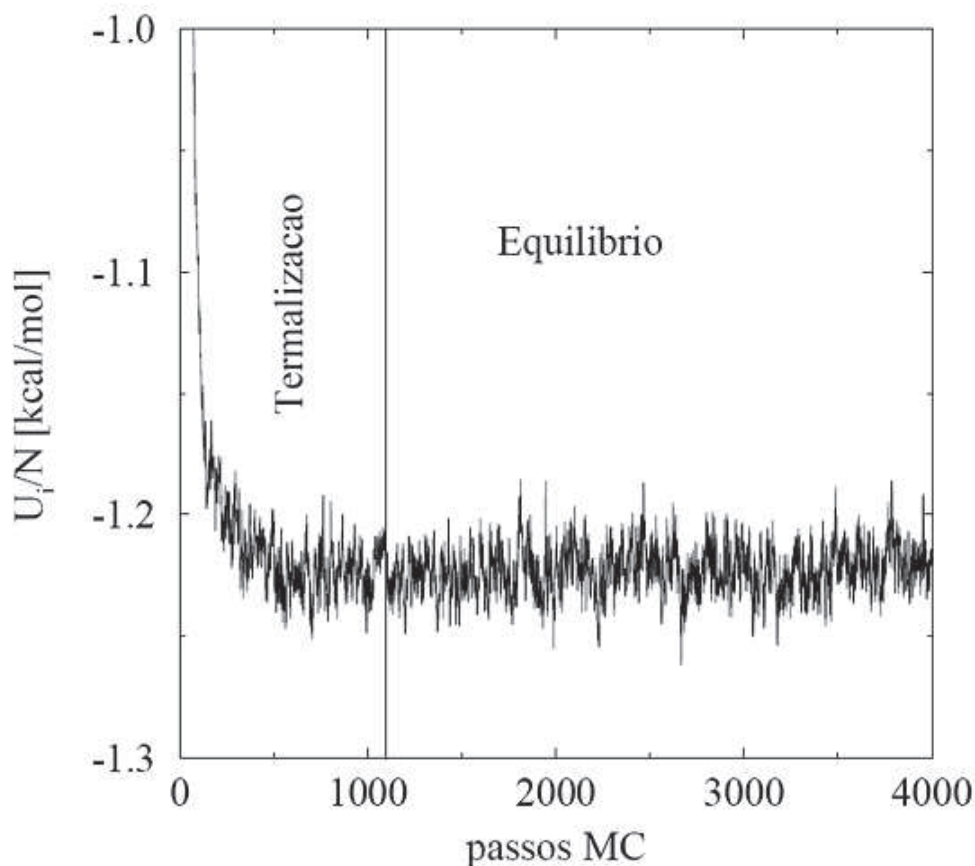
- (a) Gera-se uma configuração inicial aleatória  $m$ ;
- (b) Gera-se uma nova configuração-tentativa  $n$ , resultado da implantação de um movimento de Monte Carlo;
- (c) Se a energia da configuração  $n$  for menor que a da configuração  $m$ , inclui-se a configuração  $n$  no conjunto amostral, e se atribui a ela o índice  $m$  a partir de então. Caso contrário, realizam-se um dos passos abaixo:



- Gera-se um número aleatório entre 0 e 1;
  - Se esse número aleatório for menor que  $P_n/P_m$ , aceita-se na amostra a configuração n, e se atribui a ela o índice m. Caso contrário, o índice m permanece designando a configuração original.
- (d) Repete-se os passos (b) e (c) até que algum critério de parada seja satisfeito.

A evolução da configuração energética dos estados acessíveis gerados pelo algoritmo de Metropolis no método de Monte Carlo tem duas fases distintas, conforme pode ser observado na Figura II.12. A fase inicial, chamada termalização, é caracterizada por uma grande variação energética, a fase seguinte, denominada região de equilíbrio, tem uma pequenas variações energéticas em torno de um valor médio.

**Figura II.12** – Evolução da energia por átomo durante uma simulação de Monte Carlo.  
Adaptado de Coutinho (2004).



As simulações de Monte Carlo aplicadas a sistemas físicos são realizadas a partir da fixação de determinadas propriedades termodinâmicas, deixando outras livres para flutuação. De acordo com as variáveis escolhidas para compor uma simulação, pode-se ter diferentes

ensembles, sendo os mais comuns o microcanônico, o de Gibbs e o grande canônico. Esse último utiliza o potencial químico,  $\mu$ , o volume molar,  $V$ , e a temperatura,  $T$ , como variáveis fixas, variando a pressão,  $P$ , a energia interna,  $U$ , e o número de moléculas livres,  $N$ , para flutuação. O ensemble Grande Canônico, ou  $\mu VT$  é o mais adequado para sistemas com transferência de massa interfaciais como a adsorção e será usado nas simulações ao longo desse trabalho.

CAPÍTULO III

---

*Modelos e Métodos*

---

### **CAPÍTULO III – MODELOS E MÉTODOS**

Para a realização das simulações, é necessário o ajuste dos potenciais de interação dos adsorventes e dos adsortivos, bem como uma correta descrição dos arranjos atômicos desses dois componentes.

No caso dos adsorventes, a configuração atômica é representada pelas suas células unitárias, que são determinadas mediante informações obtidas de experimentos cristalográficos, como difração de raios-X. Existem duas metodologias para a determinação do potencial de interação. A primeira baseia-se no ajuste empírico usando de dados experimentais como isotermas de adsorção e tendo como base inicial uma coleção de parâmetros pré-determinados para vários átomos, os chamados campo de força genéricos. A segunda tem por fundamento a obtenção desses parâmetros a partir da correlação com dados energéticos obtidos a partir de cálculos ab-initio, empregando de metodologias como a Teoria de Densidade Funcional (DFT). A primeira metodologia, por ser de uso mais simples, é a mais utilizada para fins de cálculos em estruturas extensas como células unitárias de sólidos. Por isso, resolveu-se empregá-la para a determinação dos potenciais de interação dos sólidos.

Já para os adsortivos, a determinação dos arranjos atômicos e dos potenciais de interação é geralmente realizada tendo por base dados experimentais. O ajuste ao comportamento do equilíbrio líquido-vapor é uma das base empíricas mais utilizadas (e confiáveis) na literatura, sendo também comum o ajuste de outros parâmetros como densidade e viscosidade. Dessa forma, percebe-se que os parâmetros configuracionais e energéticos dos adsortivos não são sujeitos a ajustes como os dos adsorventes.

Do ponto de vista físico, é elegante que o adsorvente possua o mesmo conjunto de parâmetros de potencial de interação (campo de força) para adsortivos que sejam semelhantes, como é o caso de famílias de hidrocarbonetos lineares. Diz-se nesse caso que o campo de força do adsorvente é transferível. Essa situação também é muito desejável para sistemas em mistura, pois reduz o número de cálculos envolvidos na simulação ao se comparar com sistemas onde é feito um ajuste diferente para cada um dos adsortivos.

Ainda sob a lógica de se reduzir esforços computacionais desnecessários, é usual em simulações computacionais de sistemas multiparticulados que envolvam potenciais de interação o estabelecimento de um raio de corte a partir do qual as interações não são contabilizadas em virtude da diminuta contribuição delas para a energia do sistema como um todo. Na simulação

molecular, esse raio de corte tem como denominação *cut-off* e neste trabalho ele foi padronizado em 13 Å, ao se verificar que aumentos nesse parâmetro não ocasionam influência significativa nos resultados das simulações.

Os modelos moleculares empregados nas simulações foram construídos utilizando o software *Materials Studio*, um código comercial fechado da empresa Accelrys<sup>®</sup>. Já as simulações foram efetuadas utilizando o código MUSIC (Gupta *et al.*, 2003).

A seguir serão descritos os principais modelos moleculares utilizados nas simulações, bem como os campos de forças empregados. Será também abordada a metodologia utilizada para o cálculo teórico de retenção de hidrocarbonetos em estruturas microporosas, em seguida, uma breve descrição da organização utilizada no trabalho será mostrada.

### III.1. Descrição de modelos moleculares

#### III.1.1. Alcanos

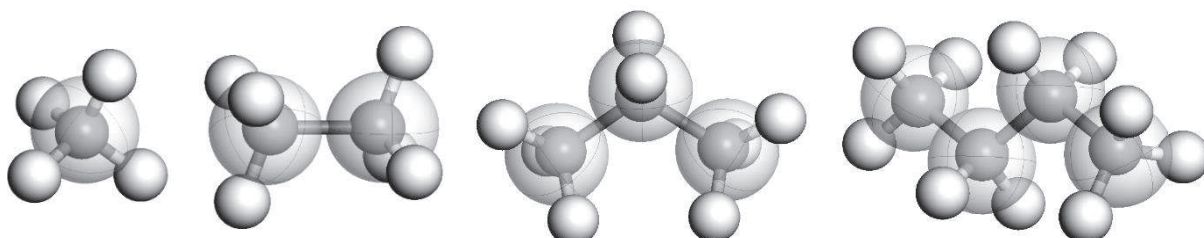
Os adsorvivos utilizados nesse trabalho foram metano, etano, propano e butano. Cada um deles foi modelado segundo o modelo de átomo unitário. Essa metodologia estabelece que determinados grupos químicos podem ser tratados como átomos individuais sem que haja perda de significância para as simulações. De fato, como os compostos químicos apresentam nuvens eletrônicas que não são de todo discretas, tal abordagem não é de todo distante da realidade. No caso, assumiu-se que os grupamentos CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e o CH<sub>4</sub> sejam tratados como átomos individuais, tal como indicado na Figura III.1.

Alguns trabalhos da literatura utilizam a descrição de átomos unitários para hidrocarbonetos (Jorgensen *et al.*, 1984; Martín e Siepmann, 1998; Dulbbadam *et al.*, 2004), mostrando a aplicabilidade dessa metodologia para descrever algumas das propriedades físicas dos alcanos.

O modelo escolhido para a descrição dos potenciais de interação dos adsorvivos foi o modelo TraPPE de Martín e Siepmann (1998), em virtude de sua simplicidade e boa reprodução de dados de equilíbrio líquido-vapor de alcanos. Foi cogitada a utilização do modelo de Dulbbadam *et al.* (2004), mais atual e baseado no ajuste para a adsorção de hidrocarbonetos em zeólitas. No entanto, conforme Mileo e Lucena (2012), esse modelo apresenta um bom ajuste para metano e etano, mas não se ajusta razoavelmente para os demais componentes. Como se deseja um campo de força que apresente uma boa transferibilidade, optou-se pela utilização em

definitivo do modelo TraPPE para a descrição dos alcanos. A Tabela III.1 mostra os valores dos parâmetros de Lennard-Jones para tal modelo.

**Figura III.1** – Representação dos adsorvatos utilizados segundo o modelo de átomo unitário.



**Tabela III.1** – Parâmetros de Lennard-Jones para os hidrocarbonetos C1-C4.

Modelo	Pseudoátomo	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k_b$ (K)
TraPPE	CH <sub>4</sub>	3,73	148
	CH <sub>3</sub>	3,75	98
	CH <sub>2</sub>	3,95	46

Esse modelo também utiliza um potencial harmônico para descrever as energias de vibração, estiramento e torção nas moléculas de alcanos. Os efeitos da consideração da validade desse tipo de potencial em moléculas de pequeno porte como os alcanos será discutida no próximo capítulo. A Tabela III.2 indica os parâmetros para o potencial harmônico empregado nas simulações, conforme proposto por van der Ploeg e Berendsen (1982).

**Tabela III.2** – Parâmetros para o potencial harmônico para os alcanos.

Estiramento		Vibração		Torção	
$b_0$	1,54 Å	$\theta_0$	114°	$C_1/k_b$	355,03 K
$k_1/k_b$	96500 K.Å <sup>-2</sup>	$k_\theta/k_b$	62500 K.rad <sup>-2</sup>	$C_2/k_b$	-68,19 K
				$C_3/k_b$	791,32 K

## III.1.2. MOFs

Neste trabalho foram utilizadas oito estruturas metalorgânicas. Para cada uma das principais classes de MOFs estudadas para a adsorção de metano, escolheu-se aquelas que apresentam uma elevada capacidade adsortiva para o metano ou que apresentam características interessantes para a avaliação da performance delas para a adsorção de um sistema multicomponente, como o gás natural. Tais estruturas são: IRMOF-1, ZIF-8, Cu-BTC, PCN-11, PCN-14, MIL-100, MIL-101 e UiO-66.

De forma a facilitar a exposição dos dados referentes à elaboração de cada uma das estruturas mencionadas, decidiu-se expor as origens dos dados cristalográficos, os campos de força utilizados, bem como as séries e os metais presentes em cada uma das MOFs estudadas na Tabela III.4. Em seguida, são apresentados na Tabela III.5 os valores dos parâmetros de campo de força utilizados. Por fim, nas Figura III.3 a III.5 são apresentadas representações das células unitárias (C.U.) de cada uma das MOFs usadas nas simulações.

**Tabela III.4** – Informações usadas na construção de modelos moleculares das MOFs.

MOF	Metal	Grupo espacial	Forma da CU	Referência cristalográfica	Campo de Força
IRMOF-1	Zn	F3-3m	Cúbica	Eddaoudi <i>et al.</i> (2002)	UFF <sup>a</sup>
ZIF-8	Zn	I-43m	Cúbica	Park <i>et al.</i> (2006)	UFF reparametrizado <sup>b</sup>
Cu-BTC	Cu	F3-3m	Cúbica	Chui <i>et al.</i> (1999)	Yang e Zhong (2006)
PCN-11	Cu	R3	Ortorrômica	Wang <i>et al.</i> (2008)	modificado <sup>c</sup>
PCN-14	Cu	R3c	Ortorrômica	Ma <i>et al.</i> (2008)	
MIL-100	Fe	Fd-3m	Cúbica	Horcajada <i>et al.</i> (2007)	UFF <sup>a</sup>
MIL-101	Cr	Fd-3m	Cúbica	Férey <i>et al.</i> (2005)	UFF <sup>a</sup>
UiO-66	Zr	F-43m	Cúbica	Cavka <i>et al.</i> (2008)	DREIDING <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Rappé *et al.* (1992), <sup>b</sup> Pérez-Pellitero *et al.* (2010), <sup>c</sup> Este trabalho, <sup>d</sup> Mayo *et al.* (1990)

Embora algumas estruturas metalorgânicas como a IRMOF-1 se deformem com o aumento da pressão (Coudert *et al.*, 2013), todas as estruturas foram consideradas rígidas nas simulações realizadas. Esse fator, juntamente com o fato de as células unitárias utilizadas nos

modelos sugerirem que a estrutura cristalina dos sólidos não apresentam defeitos ou imperfeições, como a presença de solventes ou impurezas, deve ser considerado em caso de disparidades entre resultados experimentais e simulados para as MOFs, especialmente em pressões mais elevadas.

Na modelagem da MIL-100, foram realizados bloqueios ao acesso dos adsorptivos nas suas cavidades tetraédricas da MOF. Tal bloqueio foi efetuado por meio da inserção de átomos que não interagem fisicamente com os demais, porém ocupam os espaços desses sítios (átomos *dummy*). Isso ocorre devido ao fato de que as janelas dos sítios tetraédricos são suficientemente pequenas para impedir a entrada de moléculas de diâmetro cinético da ordem daquele do metano (3,8 Å) (Gonçalves *et al.*, 2013). Como o método de Monte Carlo, em seus movimentos de criação e destruição de moléculas, posiciona os adsorptivos de forma randômica dentro da célula unitária, tais sítios devem ser bloqueados para não se tornarem estados acessíveis na simulação.

Em virtude do método de construção das MIL-100 e MIL-101, baseado na adição de unidades de construção secundárias, as células unitárias desses sólidos são deveras extensas, tendo a dimensão das células (cúbicas) valores de 72,34 e 88,88 Å respectivamente. Para agilizar as simulações em células tão extensas, ao invés das células unitárias originais, foram utilizadas estruturas primitivas com tamanho aproximado como a quarta parte da célula unitária original. Os resultados obtidos com a célula primitiva foram significativamente próximos da estrutura canônica de forma a viabilizar a sua utilização.

Na ZIF-8 ocorre uma situação parecida, onde as aberturas para o poro maior da estrutura são menores que o diâmetro cinético do metano, no entanto, essa MOF apresenta uma flexibilidade relativamente grande das ligações entre os átomos constituintes dessas aberturas, de modo que se verifica a livre passagem de hidrocarbonetos lineares e mesmo de monosubstituídos – ainda que com restrições difusionais – por essas aberturas (Peralta *et al.*, 2012; Ferreira *et al.*, 2013). Isso justifica os poros maiores não serem bloqueados como ocorre nos poros menores na célula unitária da MIL-100.

Para as estruturas IRMOF-1, MIL-100, MIL-101 e UiO-66 foram utilizados os campos de força genéricos UFF e DREIDING sem modificação. Para a ZIF-8, foi utilizado um campo de força oriundo de uma reparametrização do UFF de modo a ajustar a adsorção de metano, dióxido de carbono e nitrogênio em 3 estruturas da série ZIF (Pérez-Pellitero *et al.*, 2010).



Para as MOFs a base de cobre CuBTC, PCN-11 e PCN-14, foi realizada uma modificação do campo de força de Yang e Zhong (2006), o qual, por sua vez havia sido ajustado para a adsorção de metano em CuBTC a baixas pressões. Foi realizado um aumento de 25% nos parâmetros energéticos de Lennard-Jones de modo a favorecer um ajuste da série de hidrocarbonetos C1-C4, como será discutido em mais detalhes na seção seguinte. Esse aumento aparentemente arbitrário dos parâmetros energéticos dos átomos pode ser justificado pela atração promovida pelos átomos de cobre que não podem ser completamente descritas pelo potencial de Lennard-Jones (Fischer *et al.*, 2012 e Chen *et al.*, 2012).

**Tabela III.5** – Parâmetros de Lennard-Jones para as estruturas metalorgânicas.

Modelo	Átomo	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k_b$ (K)
UFF	Zn	2,59	62,40
	C	3,43	36,72
	H	2,57	22,14
	O	3,12	30,19
	Cr	2,69	7,54
	Fe	2,59	6,54
UFF reparametrizado	Zn	2,46	43,06
	C	3,26	25,34
	H	2,44	15,28
	O	2,96	20,83
Yang e Zhong (2006) modificado	Cu	3,11	3,147
	C	3,75	48,44
	H	2,42	18,87
	O	2,96	76,61
DREIDING	Zr*	2,78	34,72
	C	3,47	47,86
	H	2,85	7,65
	O	3,03	48,19

\*Valor obtido do campo de força UFF.

Figura III.3 – Células unitárias das MOFs a base de zinco (a) IRMOF-1 e (b) ZIF-8.

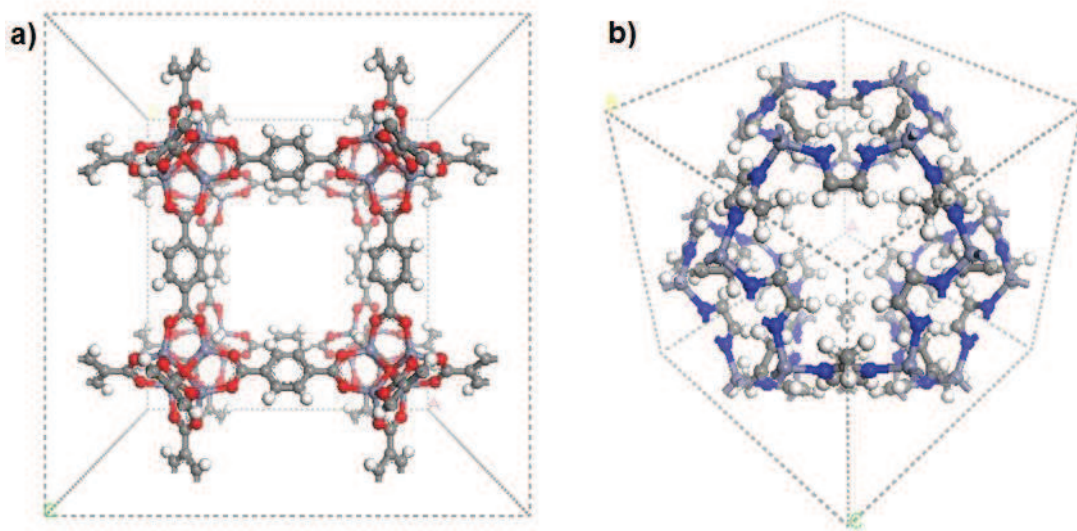
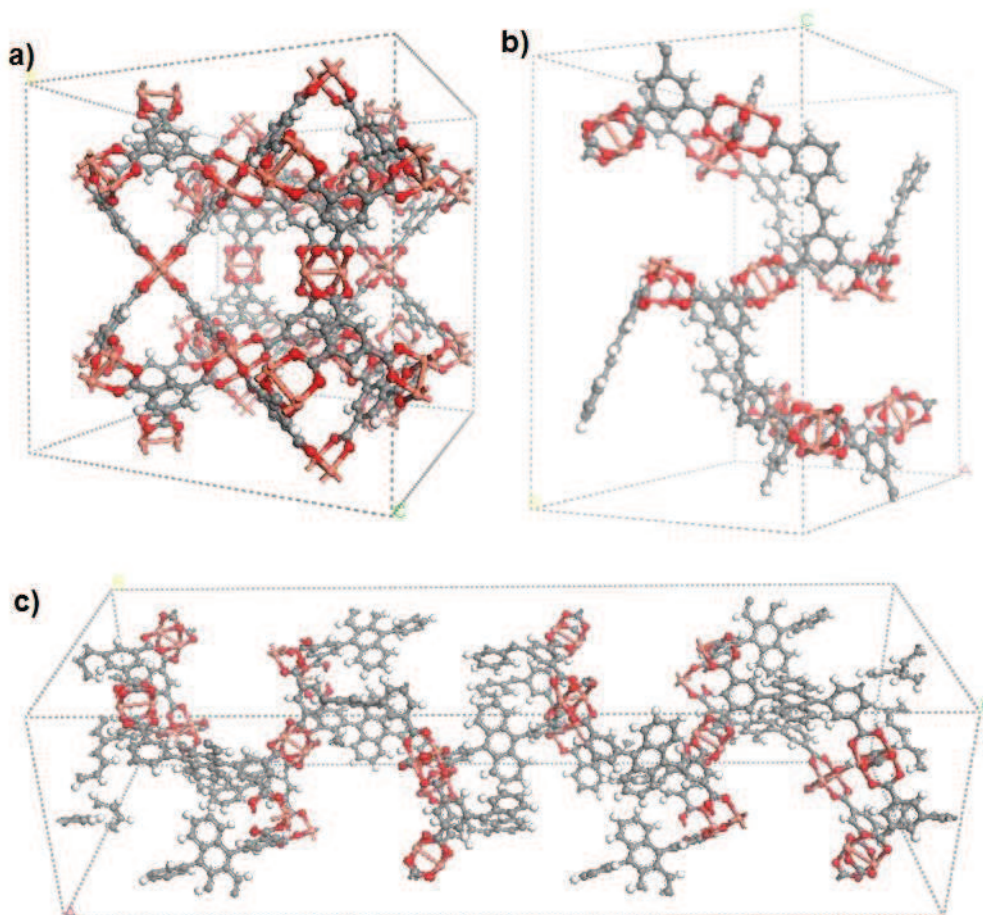
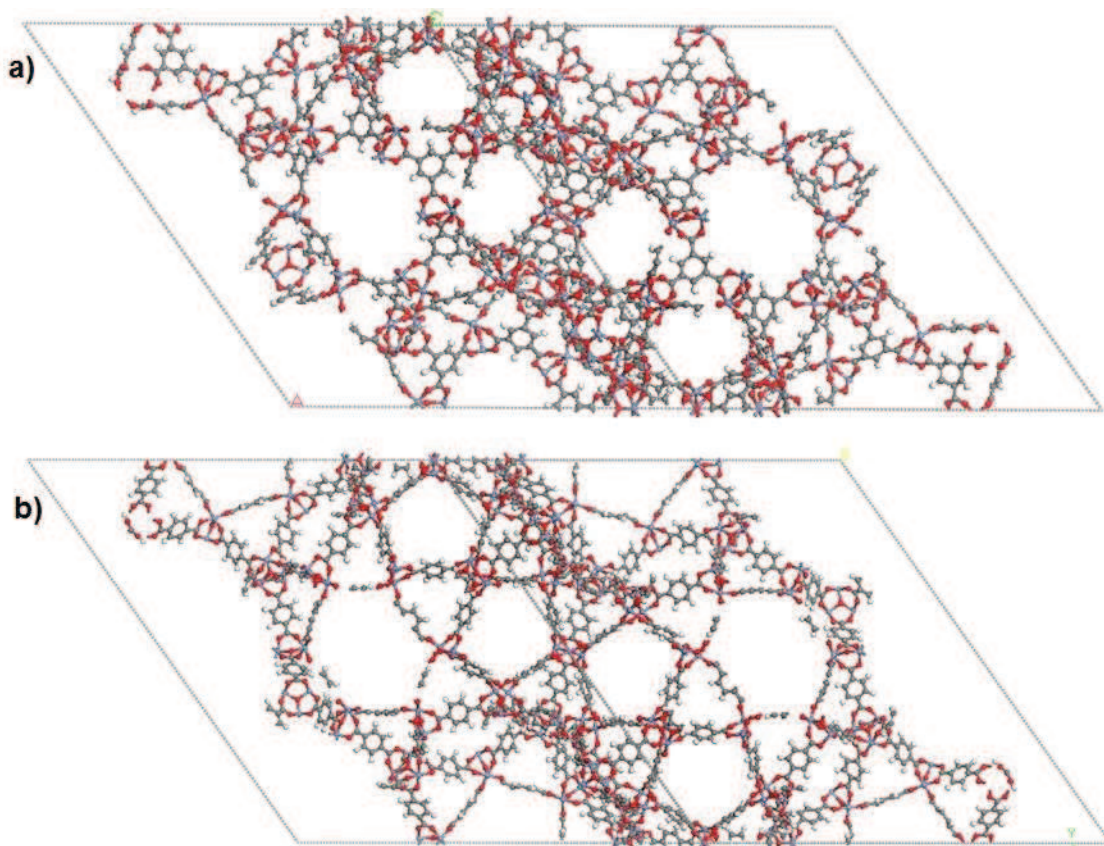


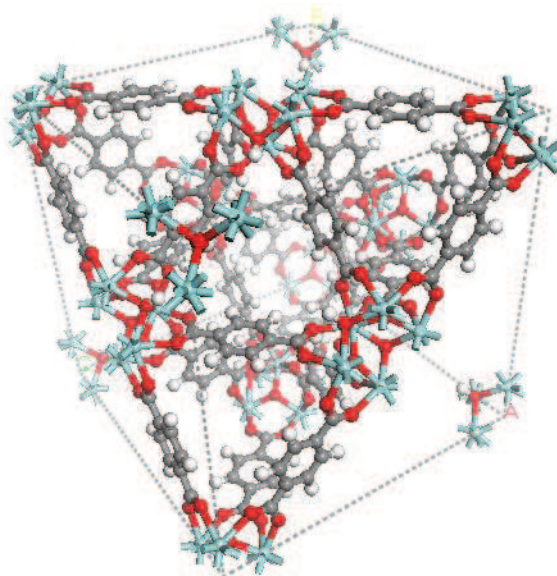
Figura III.4 – Células unitárias das MOFs a base de cobre (a) Cu-BTC, (b) PCN-11 e (c) PCN-14. Proporções entre células alteradas para fins gráficos.



**Figura III.5** – Células unitárias primitivas das MOFs mesoporosas (a) MIL-100(Fe), (b) MIL-101(Cr).



**Figura III.6** – Célula unitária da MOF a base de zircônio UiO-66.



### III.1.3. Carbono ativado

Existe uma grande variedade de modelos aplicáveis na modelagem da estrutura porosa do carbono ativado, passando desde arranjos randômicos de placas de material carbonoso até a utilização de poros de formato triangular (Azevedo *et al.*, 2010). Em grande parte, essa diversidade de modelos é resultado da dificuldade em se representar a heterogeneidade da superfície e o elevado grau de desorganização desses materiais.

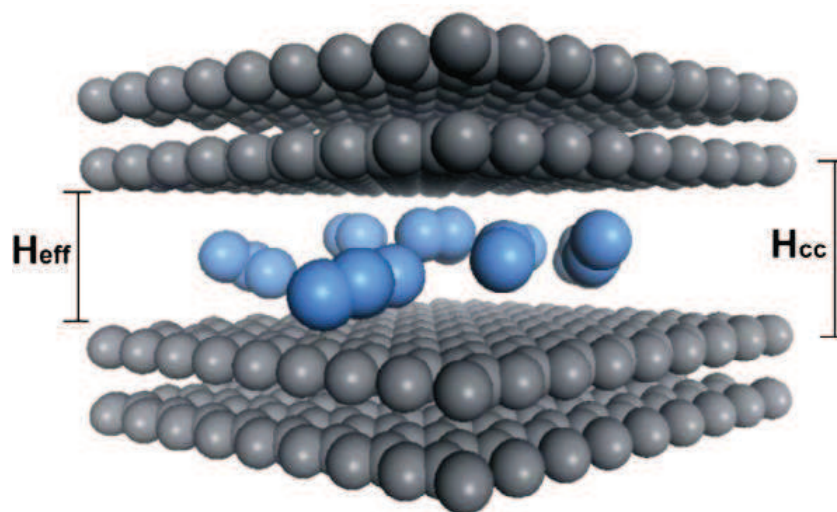
Entretanto, um desses modelos se destaca por conseguir aliar representatividade e simplicidade. Trata-se do modelo de poros de placas paralelas, proposto por Tan e Gubbins (1992). Esse modelo consiste de duplas de placas de grafeno de 40 x 40 Å (Figura III.2) separadas entre si por uma distância denominada tamanho de poro efetivo ( $H_{eff}$ ). Tal distância foi determinada a partir da expressão dada na Equação III.1, em que se desconta da distância centro a centro ( $H_{cc}$ ) entre as placas internas ao poro um valor empírico ( $H_e$ ) correspondente ao diâmetro de uma molécula de metano. O valor de  $H_e$  utilizado é o mesmo que o calculado por Lucena *et al.* (2010a), que é de 2,7 Å. De posse do valor de  $H_{eff}$ , é possível calcular o volume efetivo do poro a partir da multiplicação desse valor pela área superficial do poro.

$$H_{eff} = H_{cc} - H_e \quad (III. 1)$$

As placas mais internas das trincas representam a influência do material carbonoso não-superficial na adsorção. Foi determinado na literatura que apenas duas placas são suficientes para representar a influência do material carbonoso na adsorção de alcanos (Lucena *et al.*, 2012).

Conforme apresentado por outros autores (Lucena *et al.*, 2010a; Schindler e LeVan, 2008; Gusev e O'Brien, 1997), a adsorção de metano acontece a partir de 6 Å, sendo portanto o menor poro onde ocorre a adsorção de hidrocarbonetos. Para a caracterização textural dos carbonos ativados, são utilizadas coleções de poros de placas paralelas regular na faixa entre 6 e 70 Å, de modo a representar as várias faixas de poros micro, meso e macroporosos presentes no carbono ativado. No entanto, para o propósito deste trabalho, escolheu-se trabalhar apenas com três poros de diferentes tamanhos, os quais seriam suficientemente representativos para descrever a adsorção de alcanos em carbono ativado, sendo tais poros os de  $H_{cc}$  igual a 8,9, 18,5 e 27,9 Å.

**Figura III.2** – Representação de modelo de poros de placas paralelas. Adaptado de Lucena *et al.* (2013).



Os parâmetros de campo de força para os átomos de carbono presentes no modelo de placas paralelas foram validados a partir de uma modificação daqueles presentes no campo de força de Steele (1974) de tal forma que a isoterma em excesso simulada de CH<sub>4</sub> se adequasse à de uma experimental em uma superfície gráfitica (Sweetman e Quirke, 2001). Tal parâmetros são apresentados na Tabela III.3.

**Tabela III.3** – Parâmetros de Lennard-Jones para o carbono ativado.

Interação	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k_b$ (K)
C – C (carbono do grafeno)	3,40 <sup>a</sup>	24,6 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Steele (1974); <sup>b</sup> Lucena *et al.* (2010a)

### III.2. Cálculo teórico de retenção de hidrocarbonetos

Para avaliar o quanto o leito é aproveitado para operações de transporte de gás natural por meio de carga e descarga é usual a aplicação do parâmetro definido por Pupier *et al.* (2005) como eficiência do leito ( $\eta$ ). Esse parâmetro indica a quantidade de transportada de gás natural entre as pressões de carga e descarga comparativamente à pressão de carga. Dessa forma, assumindo uma quantidade adsorvida total em um material a uma pressão P como  $Q_{TOTAL\_P}$ , e que as pressões de carga e descarga são de respectivamente 3500 e 100 kPa, pode-se então expressar esse parâmetro pela Equação III.2.

$$\eta = \frac{(Q_{TOTAL\_3500} - Q_{TOTAL\_100})}{Q_{TOTAL\_3500}} \quad (III. 2)$$

Nota-se que, para o cálculo do parâmetro, é importante somente a quantidade total de gás em cada pressão e não a quantidade dos componentes individuais. Isso torna o método mais robusto, uma vez que incertezas oriundas da exata quantidade de cada espécie adsorvida são diluídas na soma de  $Q_{TOTAL}$  (Lucena *et al.*, 2013). Além disso, tal método diminui o impacto de discrepâncias entre isotermas simuladas e experimentais no cálculo da desativação.

No caso das estruturas metalorgânicas, o cálculo de  $Q_{TOTAL}$  é direto e depende apenas das somas das quantidades absolutas adsorvidas de cada alceno a uma determinada pressão ( $q_{C_n}$ ), de acordo com a Equação III.3.

$$Q_{TOTAL} = \sum_{n=1}^4 q_{C_n} \quad (III. 3)$$

Já para o carbono ativado, o cálculo de  $Q_{TOTAL}$  deve levar em conta a proporção de cada um dos três poros (de 8,9, 18,5 e 27,9 Å) contidos na amostra tida como referencial ( $x_m$ ), o que pode ser determinado por meio de uma PSD usando esses três poros. Com isso,  $Q_{TOTAL}$  pode ser calculado como indicado na Equação III.4.

$$Q_{TOTAL} = \sum_{m=1}^3 \left( x_m \sum_{n=1}^4 q_{C_n} \right) \quad (III. 4)$$

A retenção dos poros dos materiais pode então ser definida a partir do parâmetro de eficiência como  $(1 - \eta)$ . Essa metodologia de cálculo foi testada e validada para algumas

amostras de carbono ativado (Lucena *et al.*, 2013) e será estendida neste trabalho para estruturas metalorgânicas.

### III.3. Aquisição de dados texturais de MOFs

A aquisição de dados de simulação de adsorção é obtida em valores de números de moléculas por célula unitária. Para sistemas em que a célula unitária é uma unidade representativa de todo o sólido, como nas MOFs, é possível representar a adsorção em base mássica simplesmente pela divisão da massa dos átomos da CU. Já para o caso do carbono ativado, onde a CU representa apenas os seus poros, a descrição dos dados em base volumétrica é mais apropriada.

Para a transcrição de dados da base mássica para a volumétrica nas MOFs, são necessários os dados de densidade e de fração de volume livre (ou fração de vazios) das estruturas. Tais dados (Tabela III.6) foram obtidos a partir da metodologia de Connoly (1983). Nela, a área superficial e o volume de vazios do material são medidos a partir de moléculas-sonda dos adsorptivos que são movimentadas tangencialmente aos átomos da superfície.

Para a realização desse procedimento, é necessário um algoritmo computacional e a definição do raio de van der Waals ( $r_{VDW}$ ), definido como metade do diâmetro cinético da molécula-sonda. No caso, utilizou-se o metano como molécula-sonda, logo um raio de van der Waals de 1,4 Å e o já mencionado software Materials Studio.

**Tabela III.6** – Propriedades superficiais e volumétricas das MOFs.

MOF	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fração de vazios (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)
IRMOF-1	0,593	0,781	3170	1,324
ZIF-8	0,924	0,503	2564	0,544
CuBTC	0,879	0,694	2704	0,791
PCN-11	0,749	0,722	3073	0,960
PCN-14	0,823	0,631	3227	0,765
UiO-66	1,197	0,525	3652	0,617
MIL-100	0,697	0,713	2587	1,024
MIL-101	0,427	0,812	3342	2,339

### III.4. Organização do trabalho

Os trabalho foi dividido em três seções: a primeira tratando sobre alguns resultados obtidos para o carbono ativado, a segunda para as estruturas metalorgânicas e a terceira explicando padrões observados nas duas primeiras seções por meio da análise de sítios de adsorção em ambos os materiais. Nos dois primeiros casos, apresentou-se inicialmente a validação dos modelos utilizando como base comparativa isotermas monocomponentes de adsorção experimentais da literatura. Em seguida, são realizadas simulações de adsorção multicomponentes para os alcanos e o estudo da retenção deles nos materiais. Foi avaliado o efeito da concentração dos hidrocarbonetos presentes no gás natural na retenção dos gases nos adsorventes.

Para os sistemas multicomponentes, foi adotada uma proporção de hidrocarbonetos de referência, oriunda de uma média de estudos experimentais de retenção de hidrocarbonetos em carbono ativado (Mota, 1999; Pupier *et al.*, 2005; Walton e LeVan, 2006). Tal proporção é de 0,89:0,1:0,09:0,07 para metano, etano, propano e butano, respectivamente, em fração molar. Para se estudar o efeito da concentração dos hidrocarbonetos na adsorção, variou-se a concentração de C2, C3 e C4 com respeito à concentração de C1, de forma a se observar o impacto desses componentes na acumulação de hidrocarbonetos nos materiais. A Tabela III.7 indica os valores das concentrações de cada um dos componentes estudados, bem como as proporções correspondentes dos sistemas multicomponente.

Na terceira seção foi realizado um estudo acerca da ocupação dos principais sítios de adsorção dos poros de placas paralelas, bem como das estruturas metalorgânicas nas situações de carga e descarga por meio de histogramas de energia que contabilizam a probabilidade de cada uma das moléculas interagirem com o sólido em uma determinada faixa de energia. Com isso, pretende-se esclarecer os comportamentos observados para os materiais no tocante à retenção de hidrocarbonetos.



**Tabela III.7** – Composição de C2, C3 e C4 e frações molares correspondentes na mistura quaternária.

<b>Gás</b>	<b>Concentração (%)</b>	<b>Frações molares (C1: C2: C3: C4)</b>
C2	3	0,954: 0,03: 0,009: 0,007
	5	0,934: 0,05: 0,009: 0,007
	12	0,864: 0,12: 0,009: 0,007
C3	0,5	0,888: 0,1: 0,005: 0,007
	1	0,883: 0,1: 0,01: 0,007
	2	0,873: 0,1: 0,02: 0,007
	3	0,863: 0,1: 0,03: 0,007
C4	0,22	0,8772: 0,1: 0,009: 0,0022
	0,7	0,884: 0,1: 0,009: 0,007
	1	0,881: 0,1: 0,009: 0,01



CAPÍTULO IV

---

*Resultados e  
discussões*

---

## CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

## IV.1. Validação da metodologia

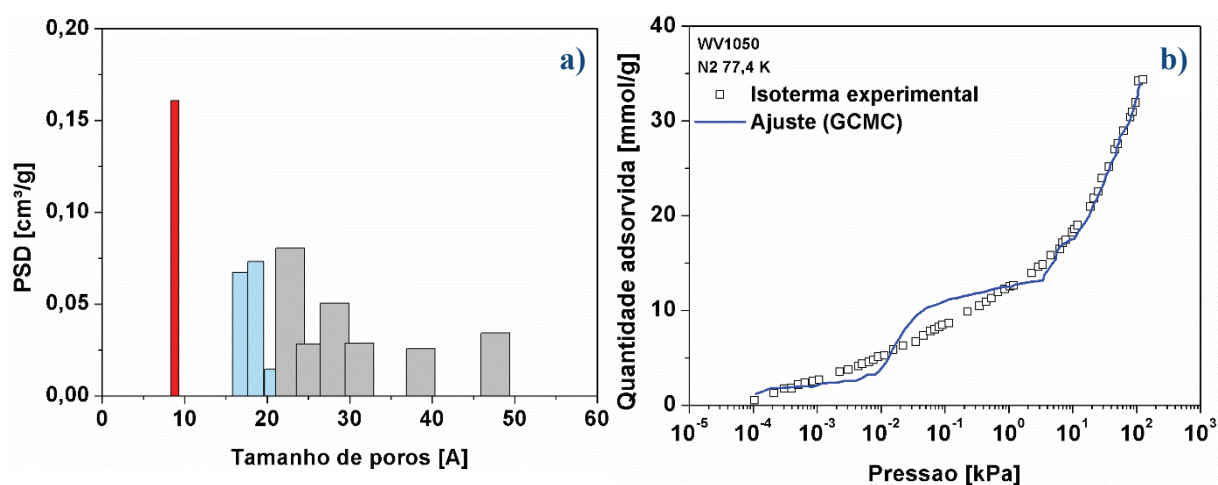
Esta seção dedica-se à validação da metodologia de cálculo teórico da acumulação de hidrocarbonetos em materiais microporosos por meio da simulação molecular. Tendo em vista a escassez de dados experimentais de retenção de hidrocarbonetos em ciclos de adsorção de gás natural, utilizou-se o carbono ativado para a validação da metodologia por ele apresentar uma maior quantidade de dados experimentais para comparação.

## IV.1.1. Ajuste de isothermas monocomponentes

A validação das isothermas monocomponentes foi feita com base na isoterma experimental do carbono WV-1050 da companhia norte-estadunidense MeadWestvaco.

Esse carbono é originário de madeira e possui um grau de ativação de médio para alto. A PSD dele foi obtida a partir de uma isoterma experimental de nitrogênio a 77,4 K, utilizando-se uma coleção (kernel) de isothermas simuladas composta por 24 poros de placas paralelas com distância centro a centro ( $H_{cc}$ ) entre 6,6 e 50 Å (Lucena *et al.*, 2010b). Na Figura IV.1 a PSD calculada e o ajuste entre a isoterma experimental e a simulada baseada nesta PSD (Lucena *et al.*, 2013).

**Figura IV.1** – PSD obtida para o carbono WV-1050 utilizando um kernel de 24 poros de placas paralelas (a). Ajuste entre uma isoterma de N<sub>2</sub> experimental a 77,4 K e a simulada obtido pela PSD proposta (Lucena *et al.*, 2013) (b).



Conforme mencionado anteriormente, a partir da análise da distribuição de tamanho de poros de diferentes amostras, o trabalho de Lucena *et al.* (2013) demonstrou que é possível emular o padrão de adsorção de metano a partir de poros de placas paralelas de três diâmetros, de modo a se representar os diferentes padrões de adsorção do metano (Lucena *et al.*, 2010a; Gusev *et al.*, 1997) sem perda de informação consideráveis. No trabalho citado (Lucena *et al.*, 2013) foram definidos poros de diâmetros de 8,9, 18,5 e 27,9 Å como os que podem acomodar uma, duas e três camadas de moléculas, respectivamente. Na Figura IV.1-a são indicados em vermelho os poros que são representados pelo poro de 8,9 Å, em azul pelo de 18,5 Å e em cinza pelo de 27,9 Å correspondendo aos volumes de 0,12, 0,28 e 0,74 cm<sup>3</sup>/g respectivamente.

Vários autores utilizam potenciais harmônicos para descrever as moléculas de alcanos leves (Martín-Calvo *et al.*, 2008; García-Pérez *et al.*, 2009), portanto, antes de tratar da validação das isotermas, é válido discutir sobre o uso de equações que contabilizam tais potenciais intramoleculares, no caso, o potencial harmônico. Na Figura IV.2 são mostrados os efeitos da consideração desses potenciais na adsorção de butano nos três poros estudados. É perceptível que a utilização de potenciais intramoleculares, em que as moléculas de hidrocarbonetos são consideradas flexíveis, impacta negativamente na adsorção do butano, especialmente a baixas pressões em todos os poros. Do ponto de vista de adequação a resultados experimentais, verificou-se que o modelo que desconsidera tais potenciais teria melhor concordância com resultados experimentais, como explicitado mais adiante. Essa discrepância observada pela introdução de potenciais intramoleculares deve-se provavelmente ao fato de que tais potenciais não seriam aplicáveis para moléculas de pequeno tamanho molecular quando sujeitas a restrições a alterações conformacionais, como já apontado por Do e Do (2005). Dessa forma, a utilização desses potenciais não é recomendada.

A partir da aproximação da PSD para os 3 poros, as isotermas monocomponente foram simuladas e comparadas com as isotermas experimentais no carbono ativado WV1050 (Figura IV.3). Levando-se em consideração que o carbono ativado é representado por um modelo relativamente simples, podemos observar que o ajuste entre isotermas simuladas e experimentais é razoável.

Figura IV.2 – Influência de potenciais intramoleculares na adsorção de butano em poros de placas paralelas de grafeno de 8,9 (a), 18,5 (b) e 27,9 Å (c) a 298 K.

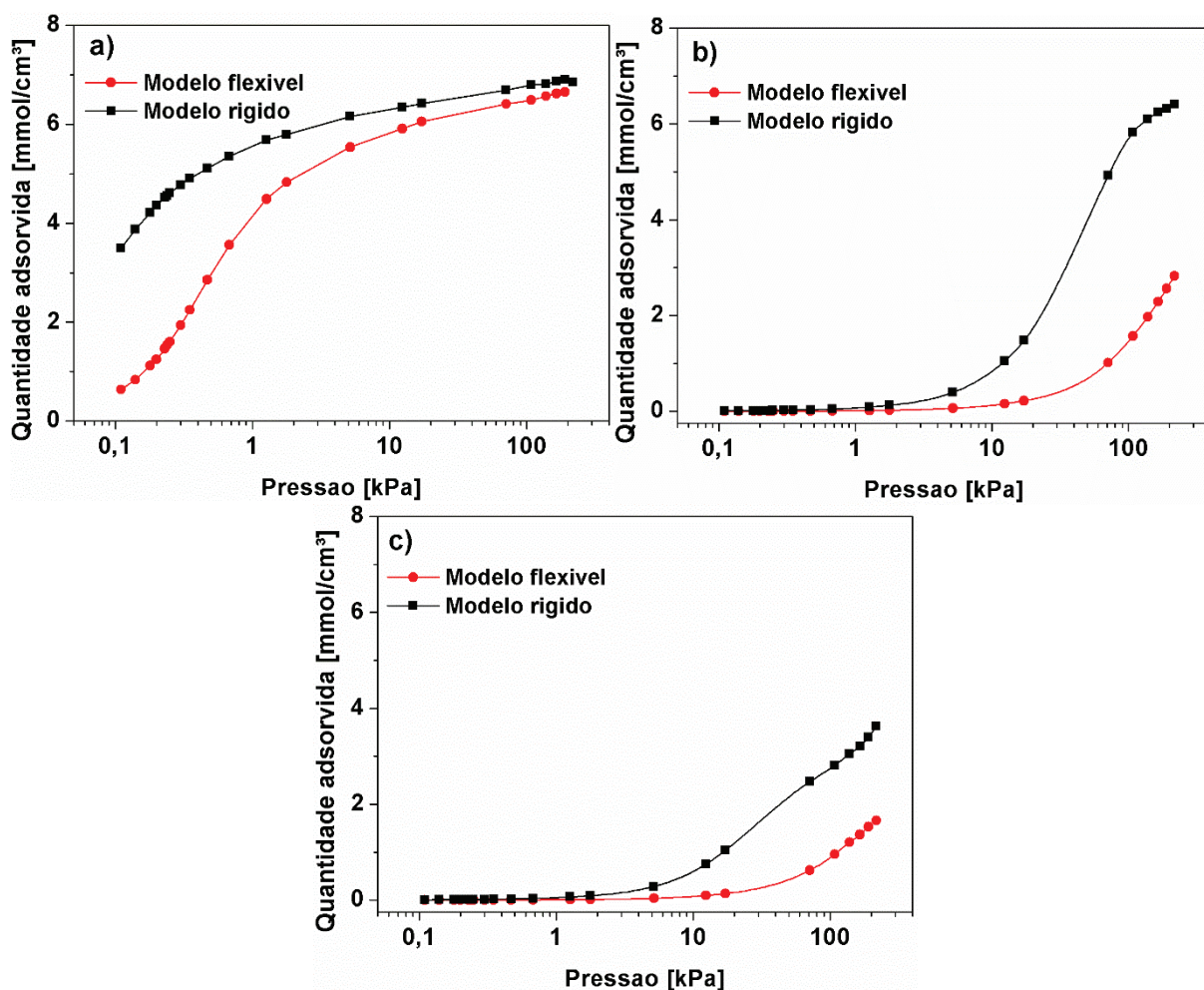
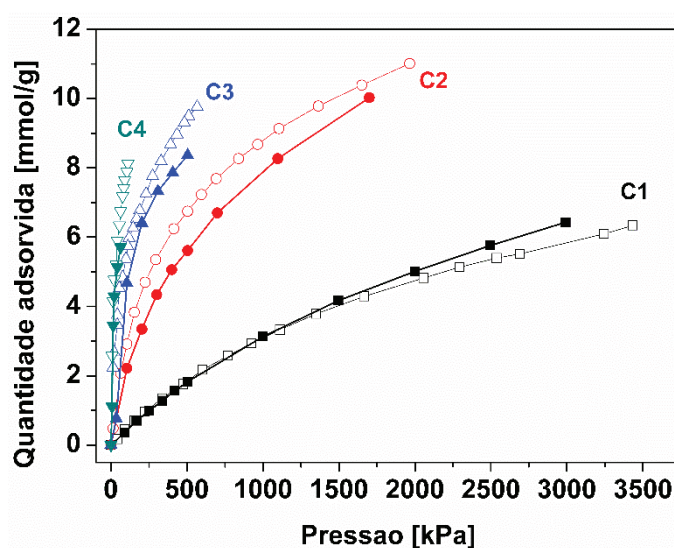


Figura IV.3 – Isothermas experimentais (símbolos abertos) e simuladas (símbolos fechados) a 298 K para a adsorção de alcanos puros no carbono ativado WV-1050 (Rios *et al.*, 2011).



Uma vez que se tem uma boa descrição do comportamento adsorptivo dos componentes puros, pode-se imaginar que exista também uma boa confiabilidade para simulações de sistemas multicomponentes. Tal premissa será testada com a comparação da retenção de gás natural por meio de ensaios experimentais e de simulação molecular na próxima seção.

#### IV.1.2. Sistemas multicomponentes

Para a validação da utilização do modelo de três poros para descrever a acumulação de alcanos no carbono ativado WV-1050, foram simuladas isotermas de adsorção de metano, etano, propano e butano em frações molares de 88,4:10:0,9:0,7 respectivamente. Como já explicado anteriormente, tal composição é oriunda de uma média das composições presentes no gás natural em estudos da literatura (Mota, 1999; Pupier *et al.*, 2005; Walton e LeVan, 2006) e também foi a mesma utilizada em ensaios experimentais de adsorção no carbono WV-1050 anteriores (Rios *et al.*, 2011).

Na Figura IV.4a-c são apresentadas isotermas de adsorção entre os limites de carga (3500 kPa) e descarga (100 kPa) para os três poros estudados. Nesse intervalo de pressões, o C4 é adsorvido preferencialmente no poro de 8,9 Å, no entanto, observa-se uma queda na quantidade adsorvida de C4 e C3 com o aumento da pressão enquanto se percebe um aumento progressivo na quantidade de C2 e, principalmente, C1 adsorvidos nesse poro. Nos demais poros, o C1 é preferencialmente adsorvido em todos o intervalo de pressões, seguido em ordem de importância pelo C2, C3 e C4.

Na Figura IV.4d são registrados as quantidades totais de hidrocarbonetos registradas nos três poros de placas paralelas, como determinado na Equação III.3. Também foi determinada a quantidade total de hidrocarbonetos adsorvidos simulada para o carbono WV-1050, utilizando a contribuição relativa de cada poro determinada pela PSD, conforme indicado pela Equação III.4.

O padrão de adsorção dos compostos pesados no poro de 8,9 Å pode ser atribuído à competição entre efeitos entrópicos e entálpicos na adsorção dos hidrocarbonetos, conforme explicado por Krishna *et al.* (2002) em um estudo de um comportamento semelhante para adsorção de misturas de alcanos na zeólitas MFI.

Para se entender tal fenômeno, deve-se levar em consideração que a adsorção enquanto um fenômeno termodinâmico, ocorre espontaneamente com a redução na energia livre de

Gibbs, a qual é dependente positivamente da entalpia e negativamente da entropia. Assim, entende-se que a adsorção é favorecida em situações em que ocorra seja uma maior variação negativa da entalpia do sistema, seja uma variação positiva da entropia<sup>1</sup>.

Em pressões menores, a adsorção é quase exclusivamente dependente da energia de interação entre o adsorvato e a superfície do sólido, em virtude do pequeno número de moléculas adsorvidas em que se pode contabilizar a existência de ligações laterais. Dessa forma, moléculas que possuem maior energia de interação com a superfície tendem a ter sua adsorção favorecida com relação a outras que possuem menor energia de interação com a superfície. No caso, moléculas como o butano e o propano, que possuem um maior número de sítios de interação, tendem a se adsorverem preferencialmente nessas faixas de pressão.

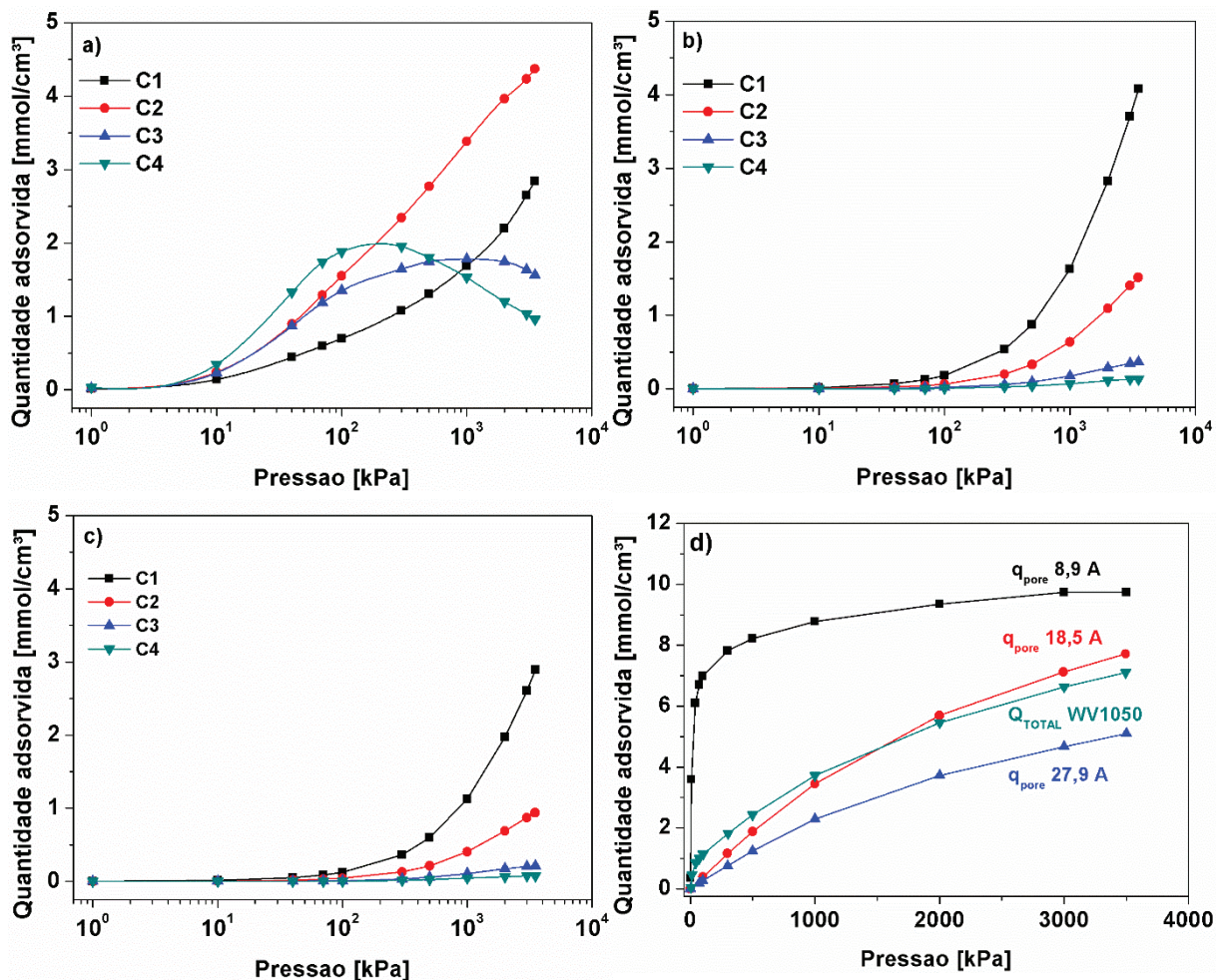
Já em pressões mais elevadas, a presença de um maior número de moléculas nos poros do adsorvente faz com que outros fatores passem a ser relevantes, tais como a presença de interações laterais e a ocorrência de efeitos entrópicos. No caso, ocorre nessas pressões o favorecimento da adsorção de moléculas menores devido ao chamado efeito de entropia de tamanho (*size entropy effects*). Esse efeito é caracterizado pelo fato de que é possível obter um sistema com maior grau de liberdade (logo, com maior entropia global) ao se ter moléculas menores ocupando espaços que não poderiam ser ocupados com a presença de moléculas maiores, as quais não conseguem ocupar tais espaços e, ao mesmo tempo, impedem a ocupação por outras moléculas.

---

<sup>1</sup> Entende-se que a variação de entropia do fluido durante a adsorção de gases é necessariamente negativa, uma vez que ocorre uma maior organização das moléculas durante tal fenômeno. No caso, ao se falar uma variação “positiva” de entropia, deve ser entendida uma variação “menos negativa” dessa grandeza.



**Figura IV.4** – Isotermas obtidas para a mistura C1-C4 na proporção 88,4:10:0,9:0,7 nos poros de 8,9 (a), 18,5 (b) e 27,9 Å (c) a 298 K. Quantidades totais de hidrocarbonetos em cada um dos poros ( $q_{\text{pore}}$ ) e quantidade total, em mmol/g, simulada para o carbono WV-1050 (d).



#### IV.1.3. Avaliação da acumulação de hidrocarbonetos

A quantidade de gás natural transportada foi avaliada a partir da diminuição da quantidade total de hidrocarbonetos presente na pressão de carga e a presente na pressão de descarga. Já a retenção de alcanos foi analisada por meio do parâmetro de eficiência ( $\eta$ ) calculado a partir da Equação III.2.

A partir da contribuição de cada poro no percentual total de poros atribuídos pela aproximação da PSD determinada para o WV-1050 a três poros, foi possível calcular a captação total dos quatro componentes ( $Q_{\text{TOTAL}}$ ) nas pressões de 100 kPa e 3500 kPa, sendo iguais a 1,14 e 6,99 mmol/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Utilizando esses valores e aplicando a Equação III.2 novamente, é possível se chegar ao valor do parâmetro de eficiência ( $\eta$ ) de 83%, o que indica

que 17% da capacidade de armazenamento do carbono é perdida, admitindo-se que o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico. Para o WV-1050, foi constatada após 30 ciclos de carga e descarga uma perda na capacidade de armazenamento de 19% (Rios *et al.*, 2011), o qual é muito próximo do valor estimado por meio da simulação molecular. O poro que mais contribui para desativação é o de 8,9 Å com  $\eta = 28,2\%$ , os poros de 18,5 e 27,9 Å possuem  $\eta$  de aproximadamente 95%.

## IV.2. Acumulação de hidrocarbonetos em MOFs

Uma vez que se possui uma validação da utilização da modelagem molecular para a previsão da acumulação de hidrocarbonetos em carbono ativado, propõe-se realizar a descrição da acumulação em estruturas metalorgânicas utilizando a mesma metodologia. Diferentemente do que fora realizado no carbono ativado, é preciso nesse caso apenas que se tenha um bom ajuste entre isotermas simuladas e experimentais.

### IV.2.1. Ajuste de isotermas monocomponentes

Por possuírem uma estrutura cristalina bem definida, as estruturas metalorgânicas são representadas a partir de uma célula unitária (C.U.). No entanto, a presença de uma maior diversidade de átomos e de centros metálicos não saturados introduz complexidades ao sistema, dificultando a descrição dos parâmetros de interações entre os adsorvivos e a superfície do sólido.

Além desse problema, sendo recente a descoberta desses materiais, é difícil se encontrar referências na literatura que indiquem a adsorção experimental dos quatro alcanos abordados neste texto em MOFs. Em geral, é mais comum se encontrar dados experimentais para a adsorção de metano em MOFs, ao passo que raramente são registradas isotermas de adsorção para outros alcanos. Dessa forma, para a validação dos modelos experimentais, procurou-se utilizar o máximo de isotermas experimentais disponíveis na literatura. No caso da estrutura Cu-BTC, foi possível a comparação das isotermas simuladas para todos os adsorvivos. Para a IRMOF-1, além de dados experimentais para a adsorção de C1, foram também utilizados a título de comparação isotermas simuladas de outros autores para os demais alcanos. Para as demais estruturas, foi realizado um comparativo parcial da adsorção simuladas dos alcanos de acordo com os dados experimentais presentes na literatura. As referências dos dados

experimentais e simulados utilizados como base de comparação com as isotermas simuladas neste trabalho são listadas na Tabela IV.1.

**Tabela IV.1** – Referências das isotermas de adsorção experimentais e simuladas das MOFs.

MOF	C1	C2	C3	C4
IRMOF-1	Zhou <i>et al.</i> (2007)	Martín-Calvo <i>et al.</i> (2008)	Jiang e Sandler (2006)	Düren e Snurr (2004)
ZIF-8	Pérez-Pellitero <i>et al.</i> (2010)	Böhme <i>et al.</i> (2013)	Böhme <i>et al.</i> (2013)	-
CuBTC	Moellmer <i>et al.</i> (2010)	Wang <i>et al.</i> (2002)	Lamia <i>et al.</i> (2009)	-
PCN-11	Wang <i>et al.</i> (2008)	-	-	-
PCN-14	Ma <i>et al.</i> (2008)	-	-	-
UiO-66	Yang <i>et al.</i> (2012)	-	-	-
MIL-100	Llewellyn <i>et al.</i> (2008)	-	-	-
MIL-101	Llewellyn <i>et al.</i> (2008)	-	-	-

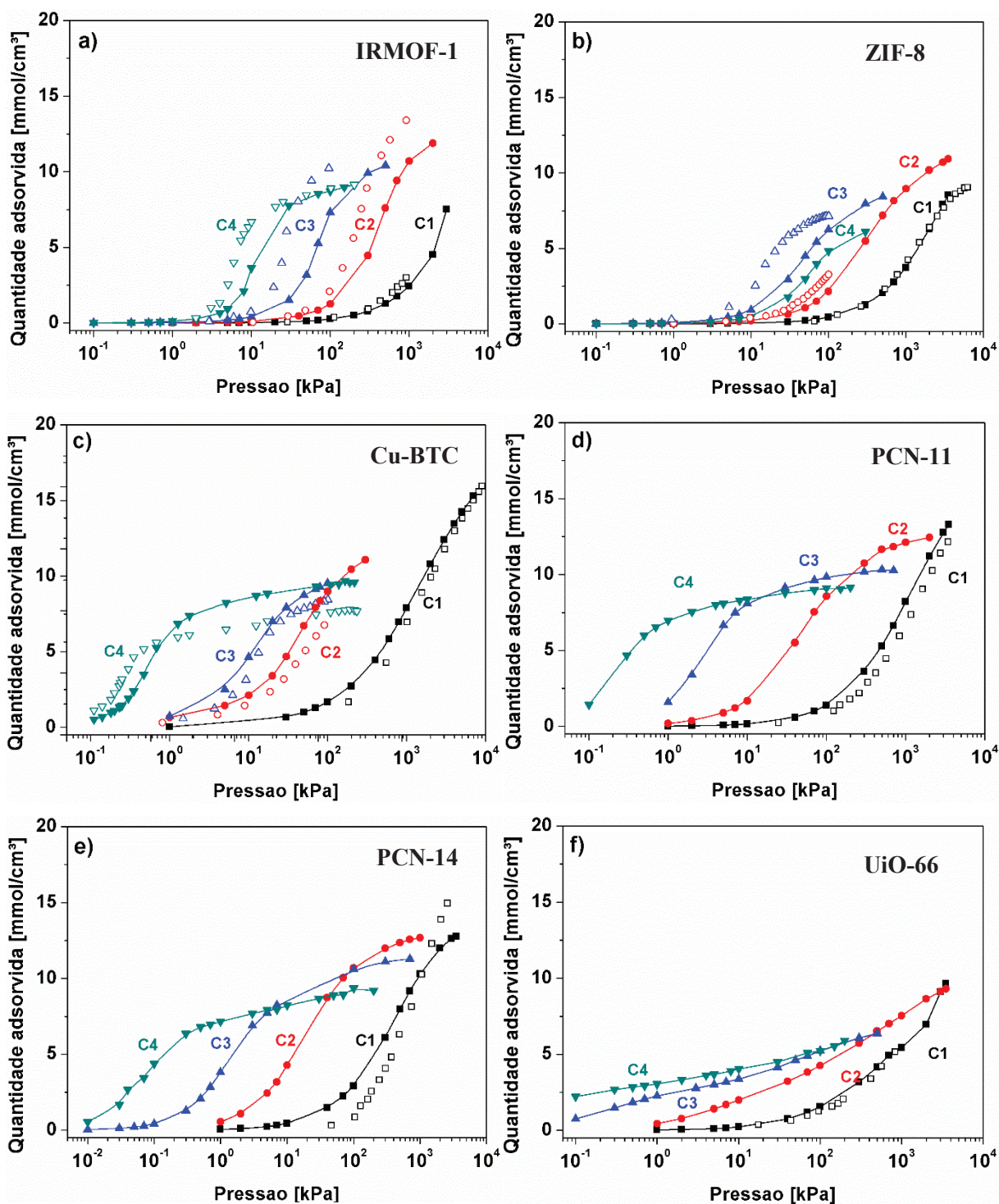
A Figura IV.5 mostra as isotermas de adsorção para os alcanos puros em cada uma das estruturas metalorgânicas estudadas. Para a IRMOF-1, percebe-se que existe uma correspondência muito boa entre resultados experimentais e simulados para o C1. No entanto, para os alcanos C2 e C3 as isotermas simuladas diferem no tocante à quantidade total adsorvida, embora o formato das isotermas seja semelhante ao apontado pelos resultados simulados por outros autores (Martín-Calvo *et al.*, 2008; Jing e Sandler, 2006). Já para o C4, notou-se uma melhor correspondência entre isotermas monocomponentes simuladas presentes na literatura (Düren e Snurr, 2004). Diante desses resultados, não é possível apontar uma validação conclusiva do modelo para a adsorção de C2, C3 e C4 para a IRMOF-1, sendo preciso para tanto uma comparação com dados experimentais. Ainda assim, é possível apontar o resultado como suficiente para uma estimativa inicial.

Para a ZIF-8, foi possível conseguir um bom ajuste entre dados experimentais e simulados para C1 e C2, ao passo que para a adsorção de C3 tal ajuste é apenas aceitável. A presença de uma quantidade adsorvida de C3 maior que a de C2 a baixas pressões indica que as moléculas de C3 de fato conseguem acessar as cavidades maiores da ZIF-8, demonstrando a flexibilidade das ligações dos átomos presentes nas janelas das cavidades da ZIF-8. Para o C4 observou-se uma menor quantidade adsorvida, como resultado da dificuldade das moléculas de C4 se acomodarem no interior das cavidades maiores da ZIF-8.

De uma forma geral, as isotermas simuladas para os alcanos em Cu-BTC apresentaram uma boa correspondência entre dados experimentais e simulados utilizando o campo de força proposto neste trabalho. O aumento de 25 % nos parâmetros energéticos da estrutura com relação aos valores propostos por Yang e Zhong (2006), embora ocasione uma sobreadsorção para C1 a baixas pressões, permite um ajuste muito bom para os demais alcanos. Além disso, esse campo de força provou-se transferível dentro de uma margem de erro aceitável para os propósitos desse trabalho para outras MOFs com igual cluster metálico: a PCN-11 e a PCN-14. Para a primeira, observou-se uma concordância exata entre valores experimentais e simulados para a adsorção de C1 e para a segunda conseguiu-se ao menos representar-se qualitativamente o perfil de adsorção de C1. De fato, a PCN-14 é uma estrutura em que se apresentam sítios de adsorção difíceis de serem descritos por parâmetros de Lennard-Jones convencionais (Lucena *et al.*, 2011), devido à ocorrência de interações entre os átomos não saturados de cobre e as moléculas de metano, não prevista em campos de forças genéricos (Fischer *et al.*, 2012, Chen *et al.*, 2012). Sendo assim, um ajuste como o visto na Figura IV.5 já é muito bom para uma aproximação inicial dentro das faixas de pressão utilizadas nas isotermas multicomponentes presentes na próxima seção.

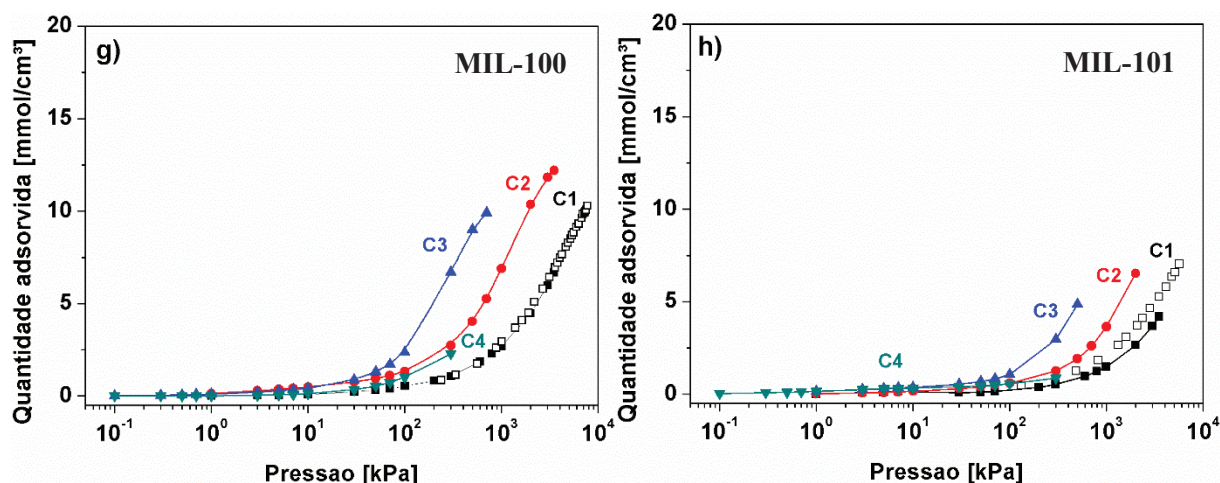
Já os valores obtidos para a UiO-66 mostram um bom ajuste para a adsorção de C1. A UiO-66 é uma estrutura que não apresenta metais não saturados e que mostra um bom ajuste para a adsorção de alcanos complexos apenas se utilizando de campos de força genéricos, como o utilizado na estrutura (DREIDING). Diante disso, assumiu-se como uma extrapolação suficientemente precisa assumir que as isotermas simuladas de C2, C3 e C4 sejam válidas. O formato apresentado para as isotermas de C3 e C4 difere bastante do presente para as demais MOFs, sendo os perfis adsorção de ambos os componentes muito próximos entre si durante todo o intervalo de pressões analisado.

Figura IV.5 – Comparação entre isotermas de adsorção simuladas (símbolos fechados) e experimentais (símbolos abertos) de alcanos puros a 298 K<sup>2</sup> nas estruturas metalorgânicas IRMOF-1 (a), ZIF-8 (b), CuBTC (c), PCN-11 (d), PCN-14 (e), UiO-66 (f), MIL-100 (g) e MIL-101 (h).



<sup>2</sup> No caso da CuBTC, as isotermas de C1, C2, C3 e C4 foram simuladas respectivamente a 303 K, 295 K, 323 K e 298 K. Para a PCN-14 e a PCN-11, as isotermas simuladas de C1 são tomadas a 290 K. Em todos os casos buscou-se adequar-se às temperaturas referentes às isotermas experimentais.

Figura IV.5 – Continuação.



#### IV.2.2. Sistemas multicomponentes

Para as MOFs mesoporosas MIL-100 e MIL-101, também se verifica a mesma escassez de dados experimentais para os alcanos mais pesados que as demais MOFs. Verificou-se que a redução da célula unitária a uma estrutura primitiva com cerca de um quarto do tamanho da célula unitária original não trouxe prejuízos significativos à descrição da adsorção de C1 nessas estruturas. Percebe-se também com o bom ajuste obtido para o C1 em ambas as estruturas que foi válido o impedimento da adsorção nos supertetraedros, assumido durante a modelagem das células unitárias de ambas as MOFs.

Uma vez que se tem as isothermas monocomponentes ajustadas (total ou parcialmente) para cada um dos alcanos nas MOFs, passa-se a estudar o comportamento das isothermas multicomponentes desses compostos, adotando-se inicialmente a mesma proporção de 88,4:10:0,9:0,7 utilizada nos estudos anteriores envolvendo carbono ativado para a análise da acumulação de hidrocarbonetos em cada uma das MOFs selecionadas. Logo em seguida, a composição dos alcanos é variada para se verificar a influência do C2, C3 e C4 nesse fenômeno.

#### IV.2.2. Sistemas multicomponentes

A Figura IV.6 mostra as isothermas multicomponentes dos alcanos para cada uma das MOFs. À semelhança do que foi verificado para os poros representativos do carbono ativado na Figura IV.4, nos materiais que apresentam poros menores, como a PCN-11 e a PCN-14, a adsorção dos hidrocarbonetos mais pesados é favorecida frente à dos mais leves. Já em materiais com poros maiores, como as MOFs mesoporosas MIL-100 e MIL-10, a influência dos componentes mais pesados é bem menor.

Nas Figuras IV.6a-f é possível perceber que a quantidade adsorvida de C4 aumenta até atingir um valor máximo e logo após é gradualmente reduzida com o aumento da pressão. Efeito semelhante ao observado para o poro de 8,9 Å no carbono ativado.

O formato das isotermas obtidas nas Figuras IV.6a-b se assemelha qualitativamente aos resultados obtidos por Martín-Calvo *et al.* (2008), que simularam a adsorção de uma mistura dos hidrocarbonetos C1, C2 e C3, gás carbônico e nitrogênio (proporção de 95:2,0:1,5:1,0:0,5) em IRMOF-1 e CuBTC. A principais diferenças observadas são relativas ao maior teor de C2 contido na proporção utilizada neste trabalho, o que implica em uma maior adsorção desse componente, e à presença do C4 na mistura.

**Figura IV.6** – Isotermas obtidas para a mistura C1-C4 na proporção 88,4:10:0,9:0,7 nas estruturas IRMOF-1 (a), ZIF-8 (b), CuBTC (c), PCN-11 (d), PCN-14 (e), UiO-66 (f), MIL-100 (g) e MIL-101 (h) a 298 K.

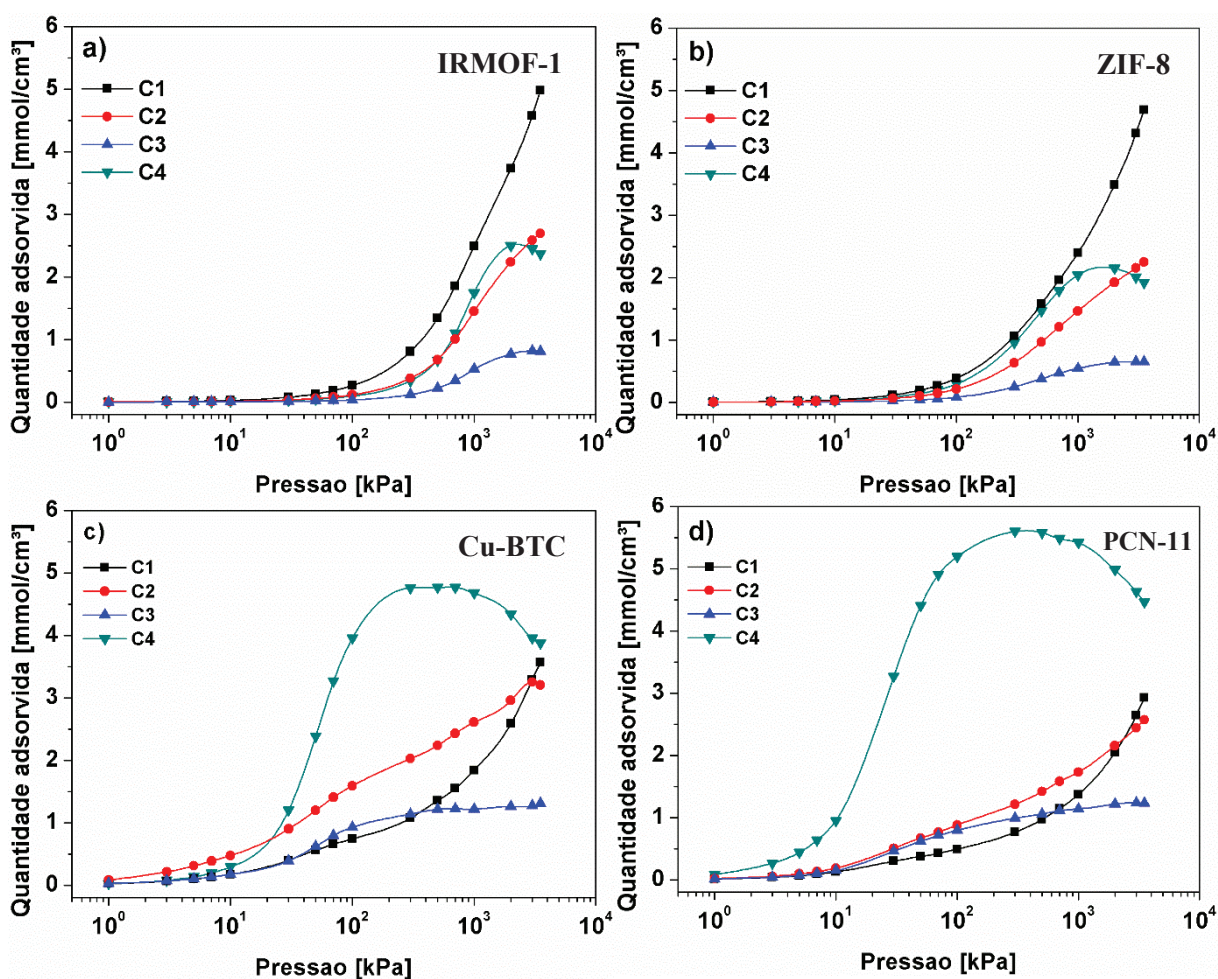
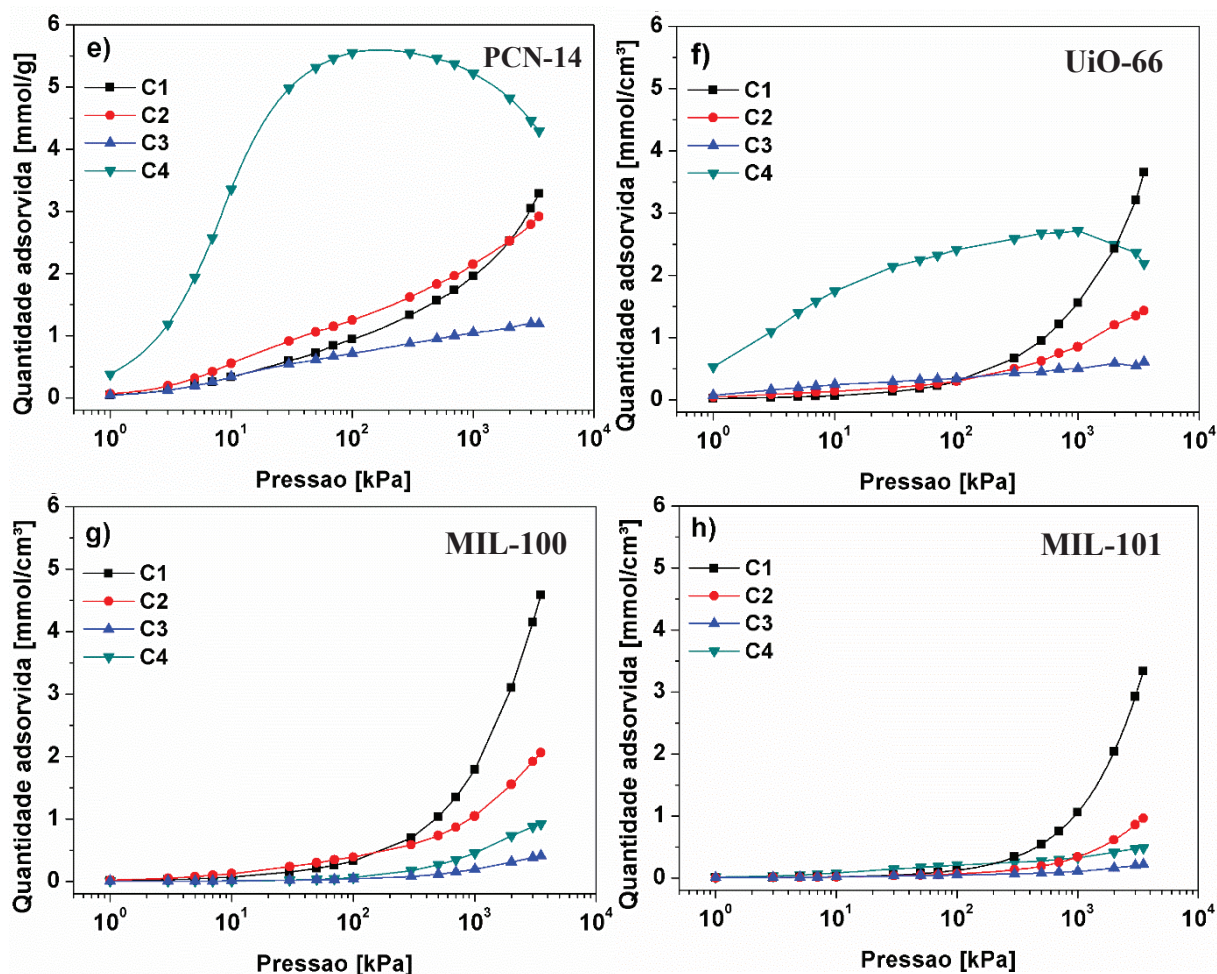


Figura IV.6 – Continuação.



#### IV.2.3. Estimativa da acumulação de hidrocarbonetos em MOFs

Espera-se que estruturas com tamanhos de poros menores, como nas MOFs a base de cobre, a acumulação de hidrocarbonetos seja também elevada. De fato, esse comportamento foi verificado nas MOFs, conforme apresentado na Tabela IV.2, sendo que em alguns desses materiais a eficiência atinge valores muito baixos como é o caso da PCN-14 ( $\eta = 27,9\%$ ), comparáveis aos valores simulados para o poro de  $8,9 \text{ \AA}$  do carbono ativado ( $\eta = 28,2\%$ ).

Observou-se também que a acumulação de hidrocarbonetos nas estruturas metalorgânicas é influenciada primordialmente pela quantidade total de butano que é adsorvido por elas na pressão de descarga, ainda que tais estruturas adsorvam uma grande quantidade de gás na pressão de carga, como observado na Figura IV.7a.

Verificou-se também que as estruturas com poros maiores IRMOF-1, MIL-100, MIL-101 e ZIF-8 apresentaram um patamar de eficiência mais elevado, sendo que a IRMOF-1 o



apresentou bastante próximo dos 100%. Já a UiO-66 apresentou um comportamento intermediário para a retenção de hidrocarbonetos, atingindo 57,5% para o parâmetro de eficiência. Isso se deve provavelmente ao fato de que tal estrutura apresenta cavidades de tamanho bastante distinto interconectadas. Nas cavidades menores tetraédricas, os compostos pesados seriam adsorvidos em pressões menores, ao passo que nas cavidades maiores octaédricas, tais compostos seriam retidos com uma maior dificuldade. Com isso, obtém-se um comportamento híbrido entre as MOFs microporosas (CuBTC, PCN-11, PCN-14) e as MOFs mesoporosas (MIL-100, MIL-101, IRMOF-1).

Analisando sob o ponto de vista da aplicabilidade das estruturas metalorgânicas para o armazenamento de GN frente ao carbono ativado, material mais tradicionalmente utilizado na tecnologia de GNA, é desejável que as MOFs apresentem tanto uma maior capacidade de retenção de gás em base volumétrica na pressão de carregamento quanto uma menor acumulação de alcanos na superfície do adsorvente.

Na Figura IV.7a, percebe-se que as MOFs CuBTC, PCN-14, PCN-11, IRMOF-1, ZIF-8 e MIL-100 apresentam uma maior capacidade adsortiva que o carbono ativado utilizado como referência nesse trabalho, o WV-1050. Já na Figura IV.7b, é possível perceber que apenas a IRMOF-1, ZIF-8 e MIL-100 apresentam uma maior eficiência para a acumulação de hidrocarbonetos que o carbono ativado. Sabendo que as MOFs isoreticuladas sofrem de sérios problemas de estabilidade e tendem a facilmente colapsarem em presença de humidade ou de pressões elevadas, não se aconselha a utilização da IRMOF-1 como um adsorvente para o armazenamento de GN. Por outro lado, a ZIF-8 e a MIL-100 poderiam servir a tal fim.

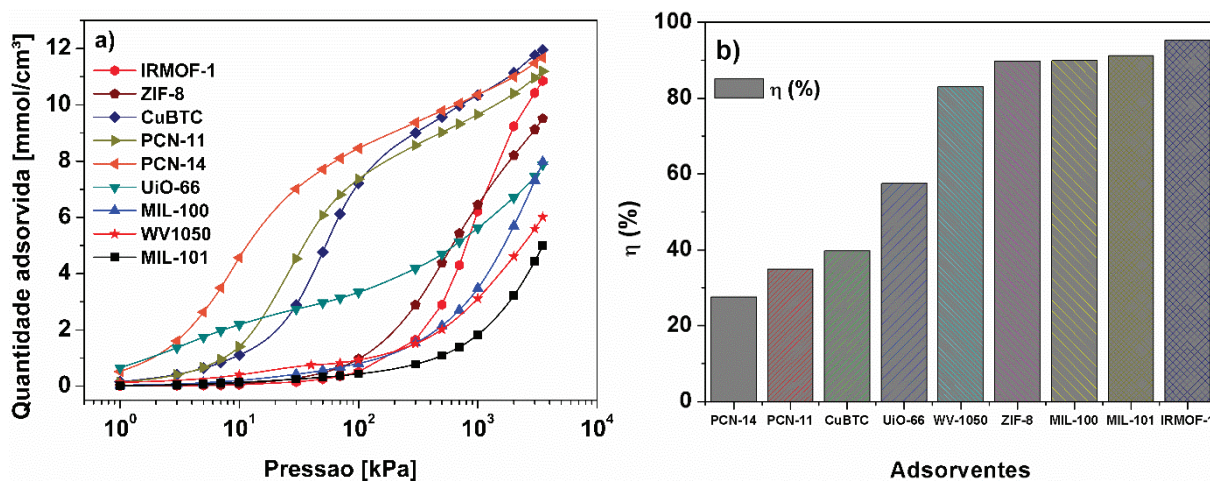
**Tabela IV.2** - Quantidades de gás adsorvida a 100 e 3500 kPa para cada uma das espécies de alcanos ( $q_{C_n}$ ), quantidades totais de gás adsorvido ( $Q_{TOTAL}$ ) e eficiência simulada para cada uma das MOFs estudadas.

$q_{C_n}$ (100 kPa) (mmol/cm <sup>3</sup> )	MOFs							
	IRMOF-1	ZIF-8	CuBTC	PCN-11	PCN-14	UiO-66	MIL-100	MIL-101
$q_{C_1}$	0,262	0,385	0,743	0,494	0,938	0,292	0,322	0,123
$q_{C_2}$	0,116	0,213	1,589	0,878	1,247	0,296	0,388	0,064
$q_{C_3}$	0,035	0,080	0,926	0,793	0,714	0,337	0,038	0,047
$q_{C_4}$	0,094	0,294	3,956	5,194	5,551	2,415	0,062	0,204
$Q_{TOTAL}$	0,508	0,971	7,213	7,360	8,451	3,341	0,810	0,437

$q_{C_n}$ (3500 kPa) (mmol/cm <sup>3</sup> )	MOFs							
	IRMOF-1	ZIF-8	CuBTC	PCN-11	PCN-14	UiO-66	MIL-100	MIL-101
$q_{C_1}$	4,982	4,693	3,568	2,929	3,280	3,649	4,590	3,335
$q_{C_2}$	2,693	2,247	3,205	2,570	2,916	1,427	2,061	0,958
$q_{C_3}$	0,811	0,649	1,306	1,230	1,185	0,604	0,409	0,217
$q_{C_4}$	2,370	1,919	3,877	4,468	4,288	2,189	0,917	0,485
$Q_{TOTAL}$	10,857	9,508	11,956	11,197	11,670	7,869	7,977	4,997
Eficiência ( $\eta$ )	95,3%	89,8 %	39,7%	34,9%	27,6%	57,5 %	89,9%	91,2%

**Figura IV.7** – Comparativos entre as estruturas metalorgânicas e o carbono WV-1050: Quantidade total de gás adsorvida (a) e parâmetro de eficiência para a acumulação de hidrocarbonetos (b).



#### IV.2.4. Influência da concentração do GN na retenção em MOFs

Tendo em vista a variabilidade existente no teor dos componentes do gás natural, a análise do efeito da variação da concentração de cada um dos alcanos na eficiência no armazenamento de gases se faz importante em operações industriais que utilizem adsorventes.

É possível observar a partir da Figura IV.8 que, à exceção das estruturas MIL-100 e MIL-101, o perfil de variação da eficiência com a composição dos hidrocarbonetos é similar para cada uma das diversas MOFs estudadas. Em geral, percebe-se que a concentração de C4 atua mais fortemente na redução da eficiência adsorptiva das MOFs, seguida pela concentração de C3.

Observa-se que a concentração de C2 tem efeitos muito leves na eficiência adsorptiva. É possível perceber que com o aumento na concentração de C2, existe uma redução da eficiência principalmente em estruturas que apresentem poros maiores, como a MIL-100, a IRMOF-1 e a ZIF-8, ao passo que em estruturas que apresentem poros menores acessíveis ao C2, como na MIL-101, o mesmo aumento acarreta em uma redução na retenção de hidrocarbonetos.

Na Figura IV.8 percebe-se que a influência da concentração dos componentes do GN na eficiência adsorptiva é dependente do tamanho dos poros das MOFs. Com isso, quanto menor o tamanho dos poros das MOFs, maior seria a influência das concentrações de C2, C3 e C4. Assim, para as estruturas CuBTC, PCN-11 e PCN-14 a concentração dos hidrocarbonetos pesados, em especial o C4, impacta fortemente no parâmetro de eficiência, ao passo que nas MOFs MIL-100, MIL-101, ZIF-8 e IRMOF-1, tal impacto é bem menor.

Notou-se também que as MOFs que possuem cobre como metal apresentam as maiores variações de eficiência com a concentração dentre todas as MOFs estudadas. Como uma base de cálculo, analisa-se a influência do composto responsável pela maior variação de eficiência, o C4. Para uma variação na concentração de C4 de 0,1% a 1%, a eficiência cai de 67,5% para apenas 34,6% na CuBTC. Para PCN-11 e PCN-14 nas mesmas composições de C4, vê-se que ocorre uma queda de eficiência de 57% a 27% e de 37,9% a 25,2%, respectivamente.

**Figura IV.8** - Variação da eficiência simulada para a acumulação de hidrocarbonetos com a composição dos hidrocarbonetos C2, C3 e C4 na fase gasosa nas estruturas IRMOF-1 (a), ZIF-8 (b), CuBTC (c), PCN-11 (d), PCN-14 (e), UiO-66 (f), MIL-100 (g) e MIL-101 (h) a 298 K.

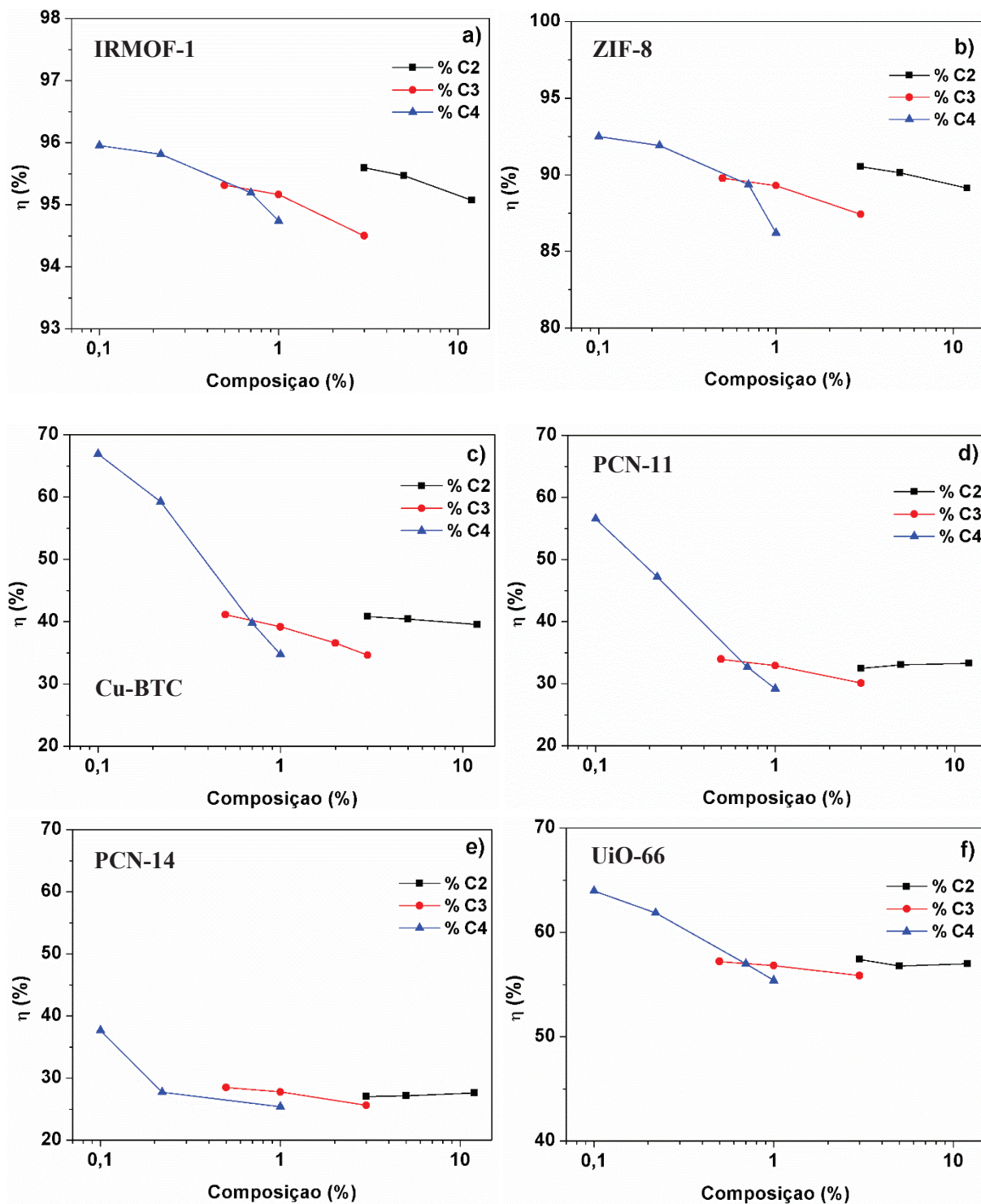
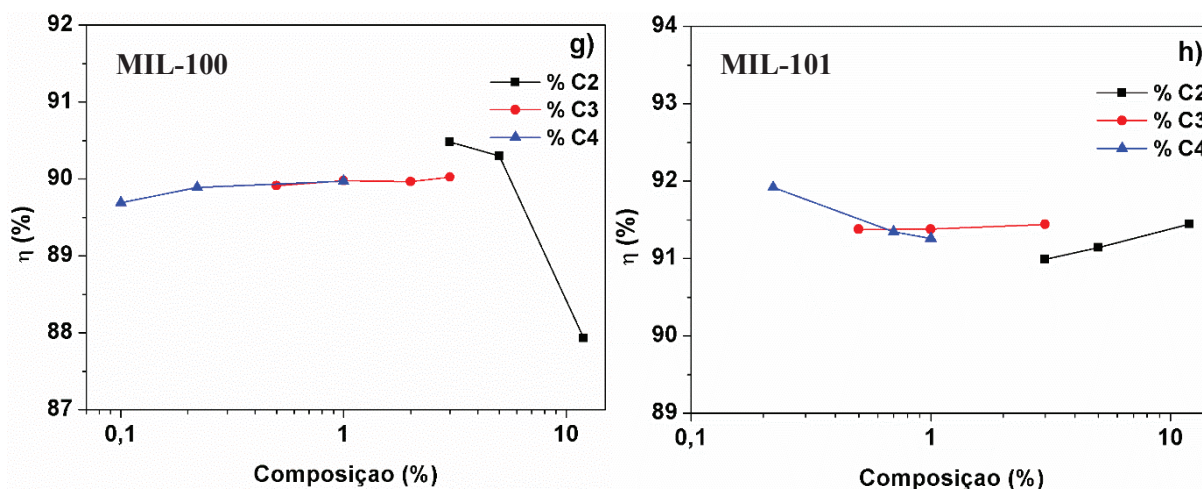


Figura IV.8 – Continuação.



Embora seja possível se especular os motivos pelos quais se observa os padrões de acumulação das MOFs, somente com uma análise dos sítios de adsorção desses compostos, pode-se ter uma melhor compreensão da adsorção da mistura. Para que seja possível um melhor entendimento acerca das diferenças observadas para os padrões de acumulação nas MOFs e no carbono ativado, serão analisados na próxima seção os sítios de adsorção mais relevantes desses materiais e as diferenças de ocupação desses sítios nas pressões de carga e descarga.

### IV.3. Estudo de sítios de adsorção

#### IV.3.1. Descrição dos sítios de adsorção

O estudo nos poros de grafeno por meio de histogramas energéticos, indicados na Figura IV.9, mostra que no poro de 8,9 Å, devido ao reduzido tamanho do poro, a ocupação se dá apenas em uma camada para o metano, etano, propano e butano. Tal volume é disputado entre as quatro moléculas durante a adsorção. Como os componentes mais pesados possuem maior energia de interação com a superfície, a adsorção deles tende a ser maior comparativamente à dos compostos mais leves para pressões menores, quando a adsorção tende a ser controlada por fenômenos entálpicos. Para pressões maiores, a distribuição de ocupação de sítios se mantém praticamente inalterada, o que ratifica que, nesse poro, o aumento na adsorção de compostos leves com o aumento da pressão se deve majoritariamente a fenômenos entrópicos.

Já no poro de 18,5 Å, existe espaço para a adsorção de uma segunda camada de moléculas no seu interior. Esta segunda camada que possui menor valor absoluto de energia, é acessível

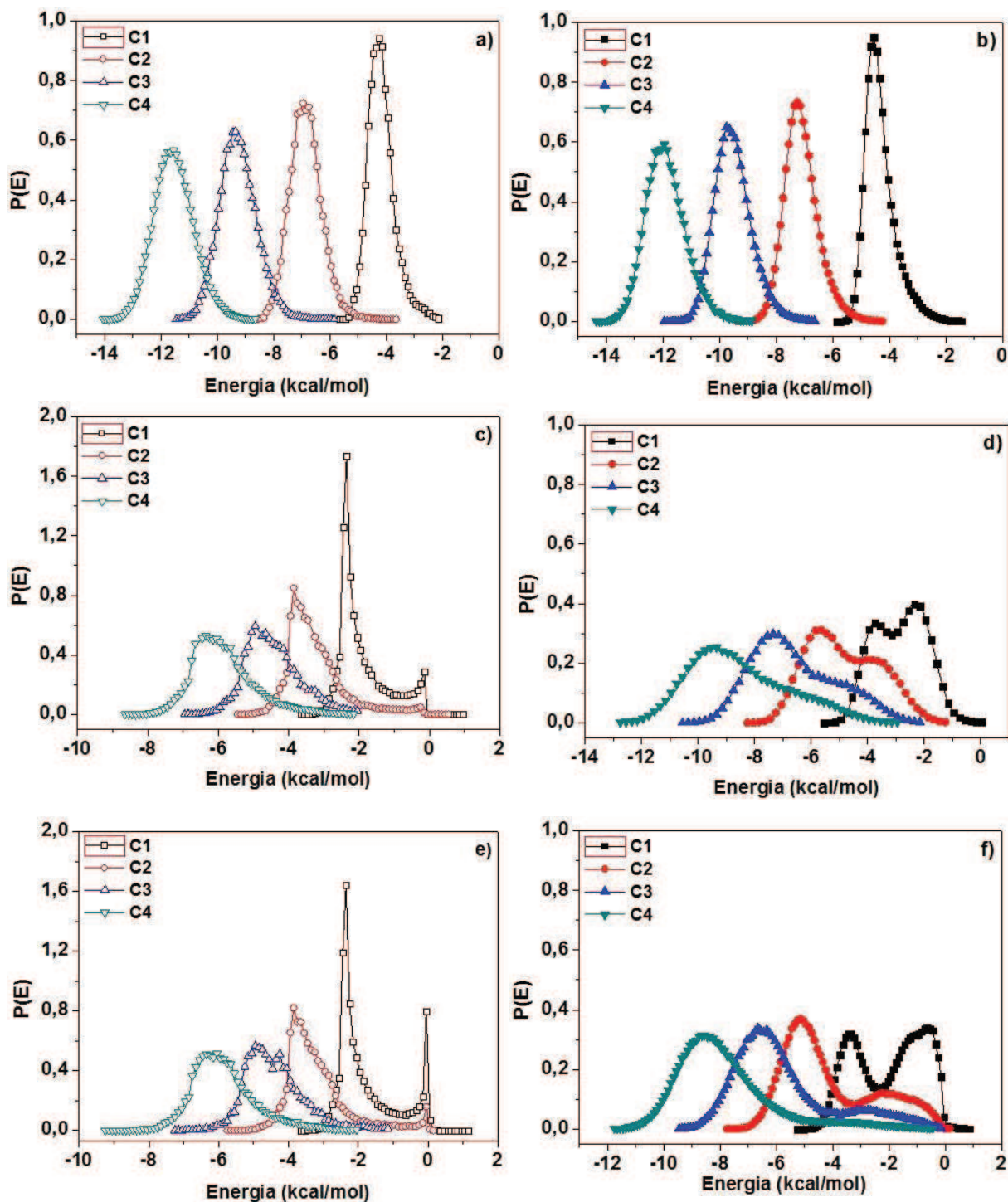
principalmente aos componentes mais leves, conforme pode ser observado na Figura IV.9. Conforme a pressão é elevada, percebe-se que tal camada passa a ser ainda mais ocupada, timidamente pelos compostos mais pesados e mais efetivamente pelos compostos mais leves. Com isso, percebe-se que, com o aumento da pressão, a adsorção de compostos leves nesse poro é favorecida tanto por fatores energéticos quanto entrópicos.

No poro de 27,9 Å ocorre uma situação semelhante à do poro de 18,5 Å, sendo que é observada uma menor acessibilidade de moléculas maiores na camada de menor energia, a qual pode ser oriunda de uma menor sobreposição dos potenciais de adsorção das duas placas paralelas, decorrente do maior tamanho do poro.

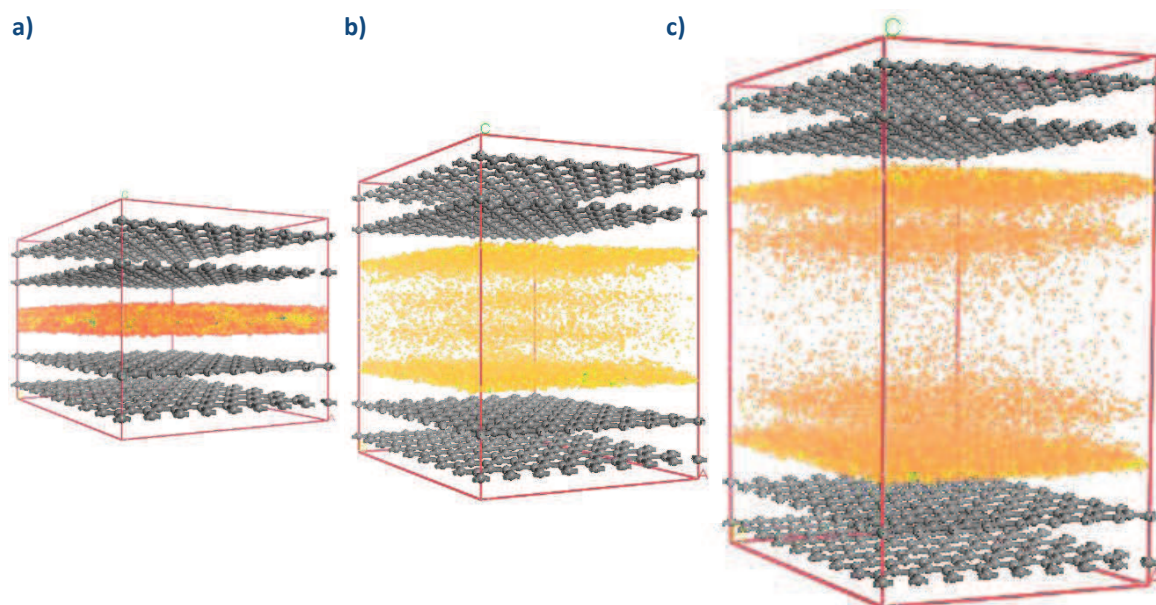
A ocupação das camadas pode ser visualizada a partir de diagramas que mostram as localidades com maior probabilidade de acesso pelas moléculas de hidrocarbonetos nas células unitárias dos poros de 8,9 Å, 18,5 Å e 27,9 Å, representados na Figura IV.9.

Nas MOFs, por outro lado, a maior diversidade de poros de organização definida em uma mesma estrutura favorece a ocorrência de diversos sítios de adsorção. Esses sítios são identificados em estudos de simulação ou experimentais em condições de pressão ou temperatura reduzidas, sendo eles geralmente atribuídos a regiões como janelas de cavidades, o interior de poros ou as cercanias dos átomos metálicos. Com isso, é esperado que sejam geradas configurações energéticas mais complexas nessas estruturas.

**Figura IV.9** - Histogramas de energia nas pressões de carga (símbolos fechados) e descarga (símbolos abertos) para a adsorção à temperatura ambiente (298 K) de uma mistura de C1, C2, C3 e C4 na proporção respectiva de 88,4:10:0,9:0,7 nos poros de 8,9 Å, (a, b); 18,5 Å, (c, d); e 27,9 Å, (e, f).



**Figura IV.10** – Diagrama pictórico dos centros de maior probabilidade de acesso das moléculas de alcanos nos poros de 8,9 Å (a), 18,5 Å (b) e 27,9 Å (c). Colorações mais próximas de azul, indicam energias de interações maiores, ao passo que colorações mais próximas de vermelho indicam energias de interação menores.



No entanto, alguns desses diferentes sítios possuem energias suficientemente próximas entre si de forma tal que, com o nível de energia cinética das moléculas nas condições de pressão e temperatura estudadas nesse trabalho, alguns deles acabam por se sobrepor formando regiões energeticamente favoráveis à adsorção, as quais são associadas a um determinado tipo de poro presente nas estruturas.

Um exemplo claro da mencionada sobreposição de sítios ocorre na IRMOF-1, em que percebe-se a presença de um pico energético para cada um dos componentes, sendo que tais picos abrangem uma faixa relativamente grande de valores energéticos. Na literatura (Dubeldam *et al.*, 2007) foram detectados cinco sítios para a adsorção de gases nessa MOF: um nas lateral dos ligantes orgânicos, um no centro do poro da MOF e outros três nas proximidades do cluster de zinco e oxigênio. As regiões energeticamente favoráveis registradas para a adsorção de hidrocarbonetos são resultado da fusão desses três sítios, conforme pode ser visto na Figura IV.12a.

Para a ZIF-8, Assfour *et al.* (2010) reportaram a existência de dois sítios de adsorção para a adsorção de hidrogênio molecular: um nas proximidades das ligações C = C nos anéis de imidazolato e outro no canal de entrada dos poros. Nas simulações dos sistemas de



hidrocarbonetos, entretanto, observa-se somente um pico energético, acessível a todos os hidrocarbonetos estudados. Esse sítio é correlacionado ao canal que liga à região interna às janelas dos poros, conforme pode ser identificado na Figura IV.12b.

Na CuBTC, García-Pérez *et al.* (2009) identificaram quatro sítios de adsorção na CuBTC, sendo que neste trabalho, observa-se que apenas duas regiões são energeticamente favoráveis para a adsorção de hidrocarbonetos nas condições de carga e descarga: uma de maior energia, relativa ao centro dos oito poros tetraédricos laterais da estrutura e outra de menor energia, relativa às janelas entre esses poros e a cavidade octaédrica, conforme mostrado na Figura IV.12c. Percebe-se pelos dois picos ocupados a 100 kPa que nessa pressão são mais acessados os sítios dos poros octaédricos e das janelas entre poros. Nota-se também que o C4 não acessa os poros tetraédricos da estrutura e que o C3 pouco os acessa, o que ocorre devido ao tamanho dessas moléculas não permitir uma acomodação efetiva no interior desses poros. A 3500 kPa, pela acomodação mais eficiente do C1, se percebe uma significativa redução do acesso do C2 e C3 aos sítios mais energéticos e uma substituição na ocupação desses sítios pelo C1.

Na PCN-11, observa-se a formação de dois sítios de igual energia, relativo à interação dos hidrocarbonetos com as cercanias dos clusters metálicos nas porções inferiores e superiores da cavidade cuboctaédrica. Na PCN-11, os clusters metálicos se ligam de maneira a originar uma estrutura em forma de cesta com os ligantes orgânicos. O sítio observado localiza-se no interior e acima dessa cesta. Aconselha-se a visualização da Figura IV.12d para a identificação dos sítios.

Já na PCN-14, observa-se um sítio acessível a todas as quatro moléculas e outro acessível apenas às moléculas de metano e etano. O sítio acessível a todas as moléculas seria um semelhante ao presente na PCN-11, nas cercanias dos clusters metálicos. Já o segundo sítio ocorreria nas cavidades maiores da MOF, possuindo uma energia de interação maior. Para acessar tal sítio, no entanto, é necessário que as moléculas se ajustem no espaço entre os clusters metálicos, como mostrado na Figura IV.12e. Esse espaço seria portanto acessível apenas para as moléculas de etano e metano por impedimento estérico. A uma pressão de 3500 kPa, percebe-se que existe uma maior ocupação das moléculas leves no segundo sítio, em especial o C1. Nota-se que, com o campo de força utilizado, não foi possível a detecção de um sítio de alto valor energético identificado por Lucena *et al.* (2011), que seria acessível para o metano. A ausência desse sítio poderia ser o motivo para a ausência de uma total adequação da isoterma experimental de metano à isoterma simulada, conforme verificado na Figura IV.5e.

Para a UiO-66, percebe-se que existe o acesso das moléculas de C1, C2, C3 e C4 nas duas cavidades da MOF (Figura IV.12f). Na pressão de 100 kPa, de acordo com critérios energéticos, percebe-se que tanto maior o peso das moléculas de adsorvivo, maior a probabilidade de acesso ao sítio relacionado à cavidade tetraédrica, o qual possui maior energia. Na pressão de 3500 kPa, ocorre o inverso, com as moléculas mais leves ocupando preferencialmente os sítios mais energéticos à custa do desfavorecimento do acesso dos compostos mais pesados a esses sítios.

Nas MOFs mesoporosas, verifica-se a partir dos histogramas de energia das Figuras IV.11k-n que nas pressões analisadas e na temperatura ambiente existe a formação de três principais sítios de adsorção ordenados em ordem crescente de energia: um localizado nas cavidades de janelas hexaédricas, outro nas cavidades de janelas pentaédricas e outro localizado no interior dos poros tetraédricos. Na MIL-100, conforme já discutido anteriormente, os sítios tetraédricos não são acessíveis a nenhuma das moléculas dos adsorvivos. Na MIL-101 a 100 kPa é possível identificar a ocupação pelo metano e etano das cavidades tetraédricas (ver Figura IV.12h). A 3500 kPa, tais picos são menos acessados e a adsorção se concentra principalmente nas cavidades de janelas pentaédricas. Infelizmente, não é possível representar com absoluta fidelidade a localização desses sítios nas células unitárias.

**Figura IV.11** – Histogramas de energia nas pressões de carga (símbolos fechados) e descarga (símbolos abertos) para a adsorção à temperatura ambiente (298 K) de uma mistura de C1, C2, C3 e C4 na proporção respectiva de 88,4:10,9:0,7 nas estruturas IRMOF-1 (a, b), ZIF-8 (c, d), CuBTC (e, f), PCN-11 (g), PCN-14 (h), UiO-66 (i, j), MIL-100 (k, l) e MIL-101 (m, n).

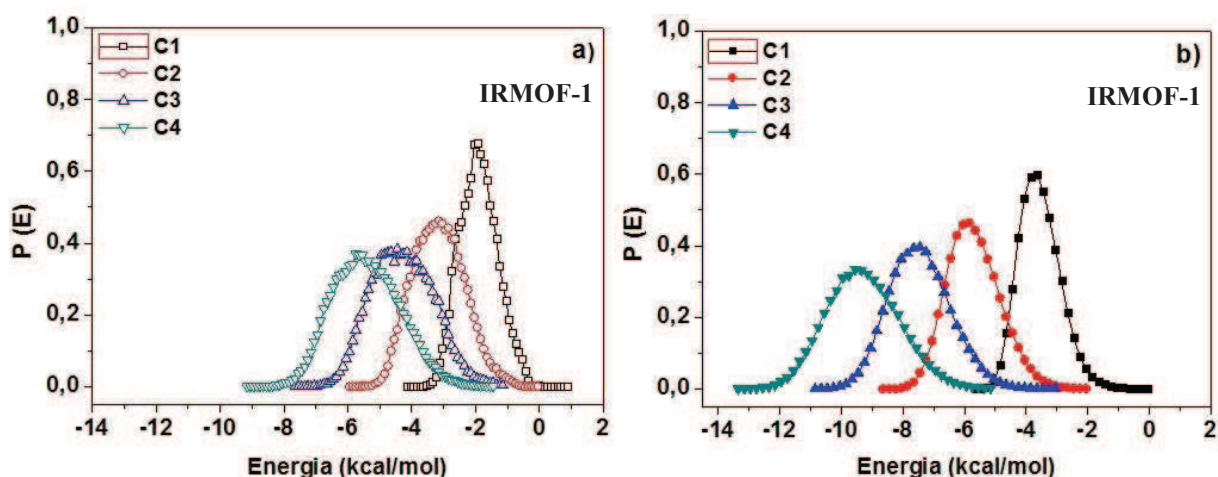


Figura IV.11 – Continuação

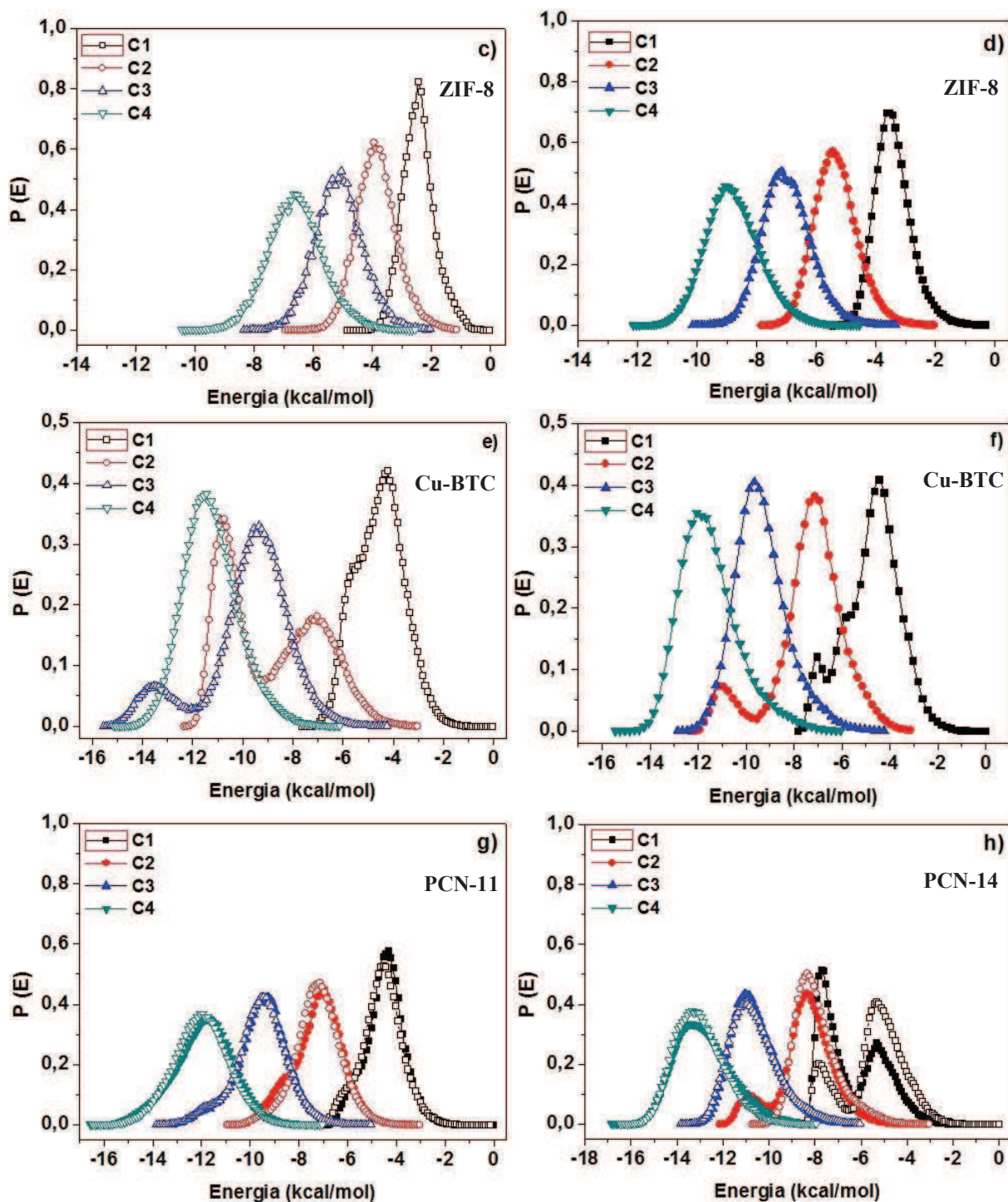
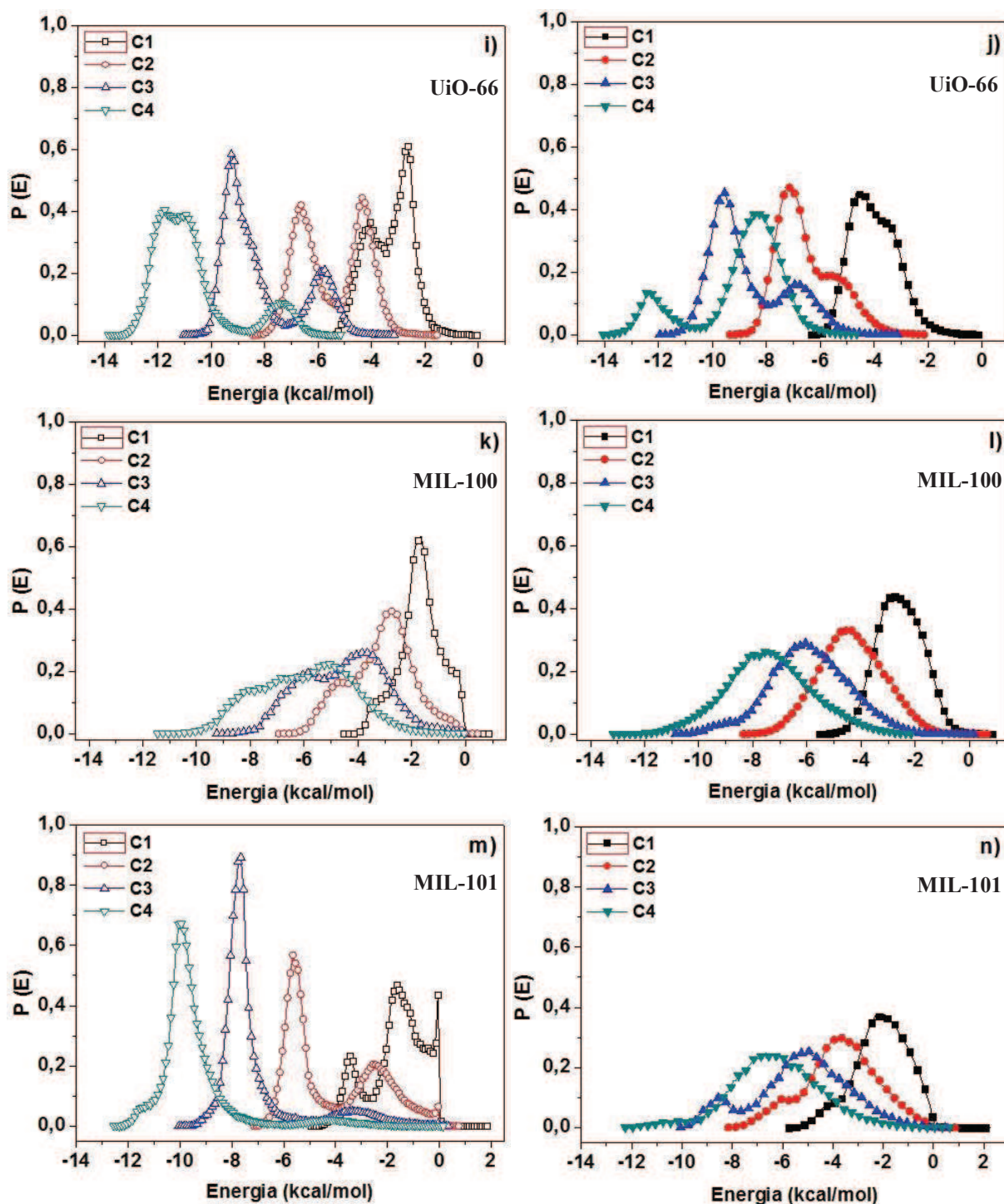


Figura IV.11 – Continuação.



**Figura IV.12** - Diagrama pictórico dos centros de maior probabilidade de acesso das moléculas de alcanos nas MOFs: IRMOF-1 (a), ZIF-8 (b), CuBTC (c), PCN-11 (d), PCN-14 (e), UiO-66 (f), MIL-100 (g) e MIL-101 (h). Colorações mais próximas de azul, indicam energias de interações maiores, ao passo que colorações mais próximas de vermelho indicam energias de interação menores.

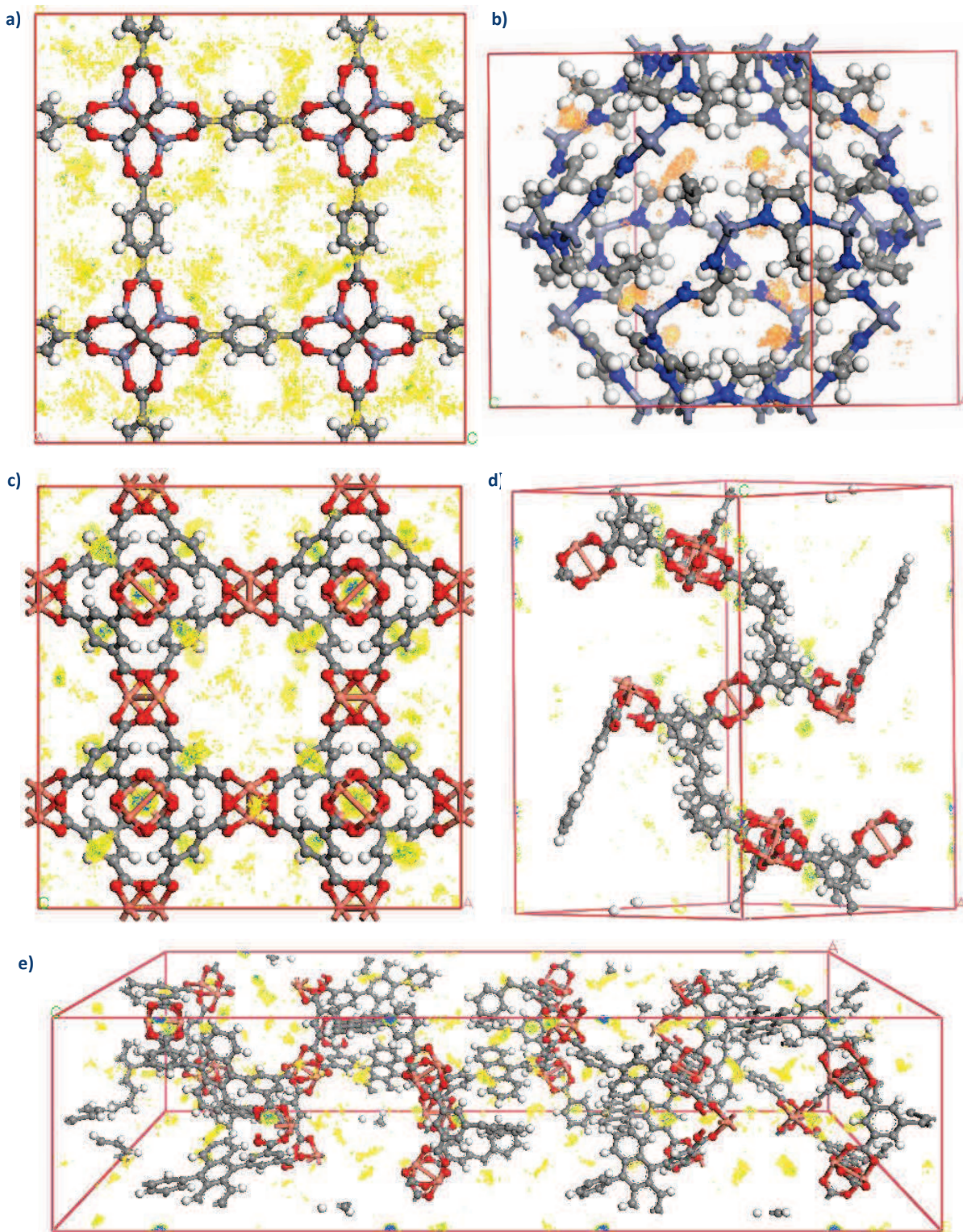
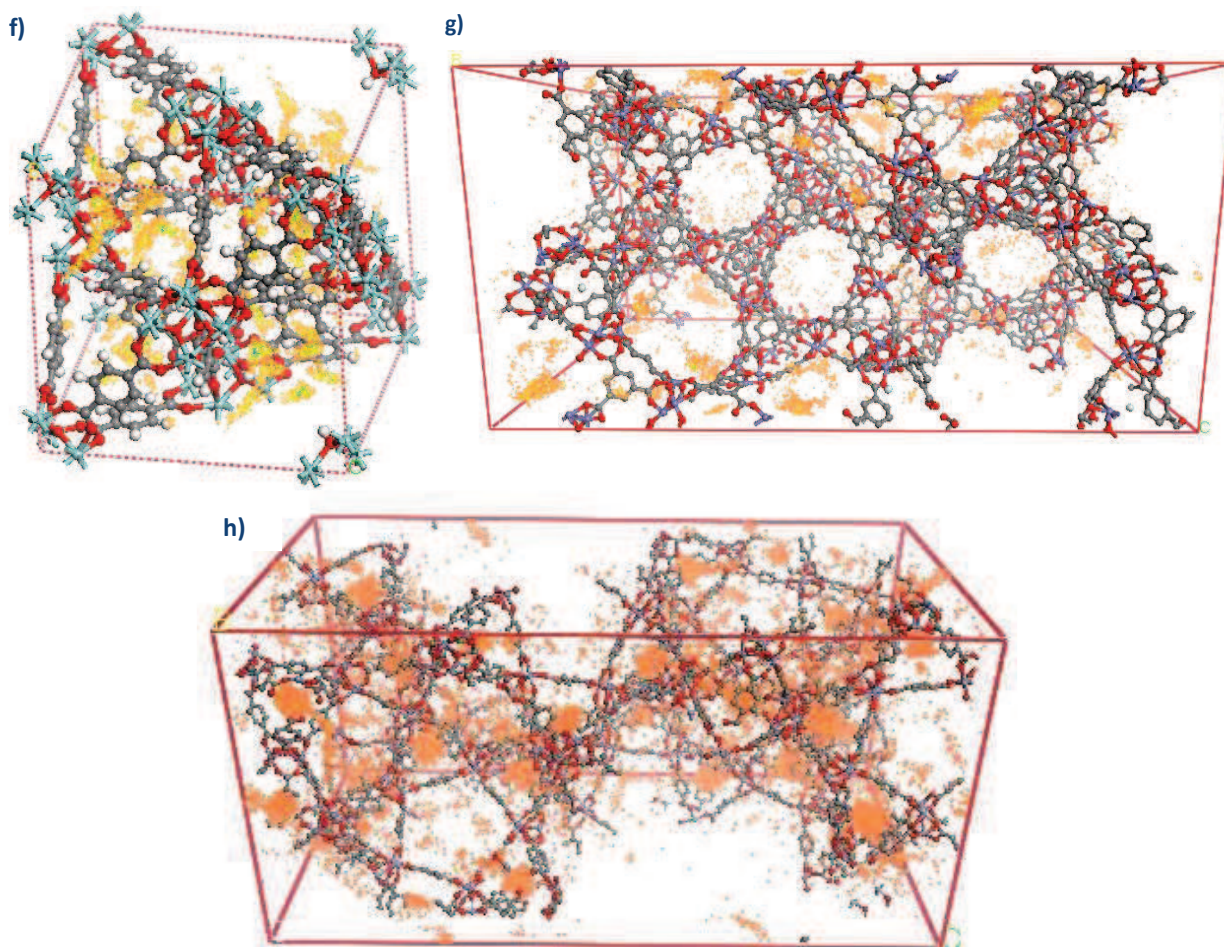


Figura IV.12 – Continuação.



#### IV.3.2. Influência da configuração dos sítios de adsorção na retenção de hidrocarbonetos

Um exemplo que permitiria ilustrar a influência dos sítios de adsorção na retenção de hidrocarbonetos seria a comparação entre os sítios verificados na IRMOF-1 e na PCN-11. Sabe-se por meio das simulações mostradas na Seção IV.2.3, que a retenção simulada para a IRMOF-1 na proporção respectiva da série de C1 a C4 em 0,84:0,1:0,09:0,07 é bem menor que a observada para a PCN-11. No entanto, observando-se a Figura IV.11 vê-se que os histogramas energéticos nas pressões de descarga desses materiais são relativamente semelhantes. As principais distinções estariam na menor diferença entre as energias de interação dos compostos mais pesados para os mais leves (4 kcal/mol de diferença entre a energia relativa ao C1 e ao C4 na IRMOF-1 e 8 kcal/mol para a PCN-11) e na localização dos sítios. Na IRMOF-1, os sítios se encontram mais dispersos, ocorrendo uma menor competição entre os compostos pesados e leves, conforme ocorre em sítios pontualmente localizados como os da PCN-11.

Conforme apontado anteriormente, é importante notar que em poros muito reduzidos, como as placas de 8,9 Å do carbono ativado ou nas estruturas PCN-11 e PCN-14, a retenção ocorre em maior intensidade em virtude do favorecimento energético da adsorção dos componentes mais pesados na pressão de descarga do leito.

Por fim, é possível apontar como relevante a geometria dos poros na adsorção. No caso da CuBTC, os poros maiores da célula unitária possuem diâmetro livre de aproximadamente 9 Å, muito próximo do observado para o poro de 8,9 Å de carbono ativado. Entretanto, devido à diferença de geometria entre esses dois poros (octaédrica na CuBTC e planar no poro de carbono ativado), é mais difícil a acomodação de moléculas de C<sub>4</sub> nos poros da CuBTC, o que não ocorre para os poros de carbono ativado. Esse seria um dos aspectos que permite que a retenção das moléculas pesadas ser bem menor na referida MOF que no carbono ativado.





CAPÍTULO V

---

# *Conclusões*

---

## **CAPÍTULO V – CONCLUSÕES**

Com o intuito de se estudar os padrões de retenção de hidrocarbonetos após ciclos de carga e descarga em estruturas metalorgânicas, foram realizadas simulações moleculares para a adsorção da série de hidrocarbonetos metano, etano, propano e butano nesses materiais.

Verificou-se que a metodologia de simulação molecular é válida para a predição de acumulação de hidrocarbonetos devido à concordância entre dados simulados e experimentais para a retenção de hidrocarbonetos em um carbono ativado padrão.

A partir da aplicação dessa metodologia em oito MOFs selecionadas, foi possível prever padrões de retenção de hidrocarbonetos. Percebeu-se que nessas estruturas é difícil aliar uma alta capacidade adsorptiva a uma pequena acumulação de hidrocarbonetos em ciclos de carga e descarga. Dentre as oito estruturas estudadas, apenas as MIL-100, ZIF-8 e IRMOF-1 apresentaram resultados melhores que o carbono ativado WV1050 para ambos os parâmetros. Levando em conta que apenas as duas primeiras estruturas são relativamente estáveis termicamente e não se colapsam em presença de umidade, tais estruturas seriam as mais aconselhadas para a utilização em tanques de adsorção.

Analisando a influência das concentrações dos hidrocarbonetos na eficiência dos ciclos de carga e descarga nas MOFs, verificou-se que os compostos mais pesados influenciam mais fortemente na diminuição da eficiência de adsorção e que em estruturas com poros menores há uma maior variação na eficiência adsorptiva. Tais resultados são consistentes com resultados simulados para poros de diferentes tamanhos no carbono ativado WV1050.

Assim, percebe-se que materiais com poros muito reduzidos, embora tenham uma grande capacidade adsorptiva, apresentam ao mesmo tempo menores valores e maiores variações na eficiência de adsorção de hidrocarbonetos. Como ambos os resultados são inconvenientes para o uso em operações cíclicas de adsorção, infere-se que seria aconselhável o uso de adsorventes que apresentem poros de valores intermediários para esse fim.

Um estudo mais detalhado dos fatores que influenciam na eficiência de adsorção foi realizada a partir da descrição dos principais sítios de adsorção em poros de carbono ativado e nas estruturas metalorgânicas, sendo constatada a relação deles com a retenção de hidrocarbonetos em ambos os materiais.

Percebeu-se que o grau de dispersão dos sítios energéticos influencia negativamente na retenção de hidrocarbonetos nas MOFs, isto é, tanto mais pontualmente localizado um sítio de adsorção, maior a retenção.

Verificou-se também a influência de critérios geométricos na retenção. Poros de geometria mais compacta acomodam com maior dificuldade moléculas maiores. Com isso, a acumulação de hidrocarbonetos neles é menor.

A partir dos dados obtidos nesse trabalho, espera-se contribuir para o melhor conhecimento das estruturas metalorgânicas para o fim de adsorção de gás natural e fornecer parâmetros que auxiliem na elaboração de novos materiais que visem ao armazenamento de gás natural por meio da adsorção.

CAPÍTULO IV

---

*Referências  
bibliográficas*

---

---

**CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ACCELRY, INC. Materials Studio, v. 5.0, San Diego, 2006.

ALLEN, M.P.; TILDESLEY, D.J. Computer Simulation of Liquids, Ed. Oxford University Press, 1967.

ARAÚJO, J. C. S. Levantamento Experimental e Modelagem da Adsorção de Gás Natural em Materiais Porosos, Dissertação de Mestrado, DEQ-UFC, Fortaleza-CE, 2004.

ASSFOUR, B; LEONI, S.; SEIFERT, G. Hydrogen Adsorption Sites in Zeolite Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-11. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 13381-13384, 2010.

AZEVEDO, D.C.S.; RIOS, R.B.; LÓPEZ, R.H.; TORRES, A.E.B.; CAVALCANTE, C.L.; TOSO, J.P.; ZGRABILICH, G. Characterization of PSD of Activated Carbons by Using Slit and Triangular Pore Geometries. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5191-5197, 2010.

BERTHELOT, D. Sur le Mélange des Gaz. **Comptes Rendus Hébdomadaire des Séances de l'Académie des Sciences**, v. 126, p. 1703-1855, 1898.

BÖHME, U.; PAULA, C.; MARTHALA, V. R. R.; CARO, J.; HATMANN, M. Ungeöhnliche Adsorptions- und Trenneigenschaften des Molekularsiebs ZIF-8. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 85, p. 1707-1713, 2013.

BOZBIYIK, B.; DUERINCK, T.; LANNOEYE, J.; DE VOS, D.E.; BARON, G. V.; DENAYER, J. F. M. Adsorption and Separation of n-hexane and cyclohexane on the UiO-66 Metal-Organic Framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 183, p. 143-149, 2014.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CALERO, S.; GUTIÉRREZ-SEVILLANO, J.G.; GARCÍA-PÉREZ, E. Effects of the Molecular Interactions on the Separation of Nonpolar Mixtures using Cu-BTC Metal-Organic Framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 79-83, 2013.

CAVKA, J. H.; JAKOBSEN, S.; OLSBYE, U.; GUILLOU, N.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 13850-13851, 2008.

CHANG, N.; YAN, X. Exploring Reverse Shape Selectivity and Molecular Sieving Effect of Metal-Organic Framework UiO-66 Coated Capillary Column for Gas Chromatographic Separation, **Journal of Chromatography A**, v. 1257, p. 116-124, 2012.

CHEN, L.; MORRISON, C. A.; DÜREN, T. Improving Predictions of Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks with Coordinatively Unsaturated Metal Sites: Model potentials, Ab Initio Parametrization and GCMC Simulations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 18899-18909, 2012.

CHUI, S. S. Y.; LO, S. M. F.; CHARMANT, J. P. H.; ORPEN, A. G.; WILLIAMS, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . **Science**, v. 283, p. 1148-1150, 1999.

CONNOLLY, M. L. Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids. **Science**, v. 221, p.709-713, 1983.

COUDERT, F.; BOUTIN, A.; FUCHS, A. H.; NEIMARK, A. V. Adsorption Deformation and Structural Transitions in Metal-Organic Frameworks: From the Unit Cell to the Crystal. **The Journal of Physical Letters**, v. 4, p. 3198-3205, 2013.

COUTINHO, K. Método de Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos. In: SBF. (Org.). Anais da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. Primeira Edição, v.1, p. 48-73, 2000.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering. Vol. 2, Imperial College Press, London, 1998.

DO, D. D.; DO, H. D. Adsorption of Flexible n-Alkane on Graphitized Thermal Carbon Black: Analysis of Adsorption Isotherm by Means of GCMC Simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 1877-1986, 2005.

DO, D. D.; NICHOLSON, D.; DO, H. D. Heat of Adsorption and Density Distribution in Slit Pore with Walls: GCMC Simulation Studies and Comparison with Experimental Data. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5580–5586, 2007.

DRABOWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; VLUGT, T.J.H.; KRISHNA, R.; MAESEN, T.L.M.; SMIT, B. United Atom Force Field for Alkanes in Nanoporous Materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 12301-12313, 2004.

DUBBELDAM, D.; HOUSTON, F.; WALTON, K. S.; SNURR, R. Q. Molecular Simulation of Adsorption Sites of Light Gases in the Metal-Organic Framework IRMOF-1. **Fluid Phase Equilibra**, v. 261, p. 152-161, 2007.

DUBININ, M. M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapours for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. **Chemical Reviews**, v. 60, p. 235-241, 1960.

DUERINCK, T.; BUENO-PEREZ, R.; VERMOORTELE, F.; DE VOS, D. E.; CALERO, S.; BARON, G. V.; DENAYER, J. F. M. Understanding Hydrocarbon Adsorption in the UiO-66 Metal-Organic Framework: Separation of (Un)saturated Linear, Branched, Cyclic Adsorbates, Including Stereoisomers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 12567-12578, 2013.

DÜREN, T.; SNURR, R. Q. Assessment of Isoreticular Metal-Organic Frameworks for Adsorption Separations: A Molecular Simulation Study of Methane/n-Butane Mixtures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, 15703-15708, 2004.

EDDAOUDI, M.; KIM, J.; ROSI, N.; VODAK, D.; WACHTER, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and their Application in Methane Storage, **Science**, v. 295, p. 469-472, 2002.

EDDAOUDI, M.; LI, H. I.; YAGHI, O. M. Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 1391-1397, 2000.

EDDAOUDI, M.; MOLIER, D. B.; LI, H.; CHEN, B.; REINEKE, T. M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p. 319-330, 2001

FÉREY, G. Building Units design and Scale Chemistry, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 152, p. 37-48, 2000.

FÉREY, G.; MELLOTT-DRAZNIIEKS, C.; SERRE, C.; MILLANGE, F.; DUTOUR, J.; SURBLÉ, S.; MARGIOLAK, I. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. **Science**, v. 309, p. 2040-2042, 2005.

FERREIRA, A. F. P.; MITTELMIJER-HAZELEGER, M.; GRANATO, M. A.; MARTINS, V. F. D.; RODRIGUES, A. E.; ROTHENBERG, G. Sieving di-Branched from mono-Branched and Linear alkanes Using ZIF-8: Experimental Proof and Theoretical Explanation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 8795-8904, 2013.

FISCHER, M.; GOMES, J. R. B.; FRÖBA, M.; JORGE, M. Modeling Adsorption in Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Propane/Propylene Separations. **Langmuir**, v. 28, p. 8537-8549, 2012.

GARCÍA-PÉREZ, E.; GASCÓN, J.; MORALES-FLOREZ, V.; CASTILLO, J. M.; KAPTEIJN, F.; CALERO, S. Identification of Adsorption Sites in Cu-BTC by Experimentation and Molecular Simulation. **Langmuir**, v. 25, p. 1725-1731, 2009.

GASS, S. I. Linear Programming: Methods and Applications. Dover Books on Computer Science, 5<sup>th</sup> ed, New York, 2003.

GETMAN, R. B.; BAE, Y.; WILMER, C. E.; SNURR, R. Q. Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen and Acetylene Storage in Metal-Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 703-723, 2012.

GHOSH, S. K.; RIBAS, J.; BHARADWAJ, P. K. Characterization of 3-D Metal-Organic Frameworks Formed through Hydrogen Bonding Interactions of 2-D Networks with Rectangular Voids by Co II- and Ni II-Pyridine-2,6-dicarboxylate and 4,4'-Bipyridine or 1,2-Di(pyridyl)ethylene. **Crystal Growth & Design**, v. 5, p. 623-629, 2005.

GONÇALVES, D. V.; SILVINO, P. F. G.; LUCENA, S. M. P. Adsorption Equilibrium Properties of CO<sub>2</sub> and Methane in MIL-100(Fe) Predicted by Monte Carlo Simulation. 13<sup>th</sup> AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, USA, 2013.

GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 10678-10679, 2006.



GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, 1982.

GUPTA, A.; CHEMPATH, S.; SANBORN, M.J.; CLARCK, L.A.; SNURR, R.Q. Objected-Oriented Programming Paradigms for Molecular Modeling. **Molecular Simulation**, v. 29, p. 29-46, 2003.

GUSEV, V. Y.; O'BRIEN J. A.; SEATON, N. A. A Self-Consistent Method for Characterization of Activated Carbons Using Supercritical Adsorption and Grand Canonical Monte Carlo Simulations. **Langmuir**, v. 13, p. 2815–2821, 1997.

GUTIÉRREZ-SEVILLANO, J.J.; VICENT-LUNA, J.M.; DUBBELDAM, D.; CALERO, S. Molecular Mechanisms for Adsorption in Cu-BTC Metal Organic Framework. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 11357-11366, 2013.

HARRY, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon. Elsevier, London, 2006.

HASTINGS, W. K. Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications. **Biometrika**, v. 57, p. 97-109, 1970.

HORCAJADA, P.; SURBLÉ, S.; SERRE, C.; HONG, D.; SEO, Y.; CHANG, J.; GRENÈCHE, J.; MARGIOLAKI, I.; FÉREY, G. Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100(Fe), an Iron(III) Carboxylate with Large Pores. **Chemical Communications**, p. 2820-2822, 2007.

JANIAK, C.; VIETH, J. K. MOFs, MILs and More: Concepts, Properties and Applications for Porous Coordination Networks (PCNs). **New Journal of Chemistry**, v. 34, p. 2337-2684, 2010.

JIANG, J.; SANDLER, S. I. Monte Carlo Simulation for the Adsorption and Separation of Linear and Branched Alkanes in IRMOF-1. **Langmuir**, v. 22, p. 5702-5707, 2006.

JORGENSEN, W.L.; MADURA, J.D.; SWENSON, C.J. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, p. 6638-6646, 1984.

KRISHNA, R.; CALERO, S.; SMIT, B. Investigation of Entropy Effects During Sorption of Mixtures of Alkanes in MFI Zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 88, p. 81-94, 2002.

LAMIA, N.; JORGE, M.; GRANATO, M. A.; PAZ, F. A. A.; CHEVREAU, H. Adsorption of Propane, Propylene and Isobutane on a Metalorganic Framework: Molecular Simulation and Experiment. **Chemical Engineering Science B**, v. 64, p. 3246-3259, 2009.

LIU, J.; THELLAPALLY, P. K.; MCGRAIL, B. P.; BROWN, D. R.; LIU, J. Progress in Adsorption-Based CO<sub>2</sub> Capture by Metal-Organic Frameworks, **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 2308-2322, 2012.

LLEWELLYN, P.L.; BOURRELLY, S.; SERRE, C.; VIMONT, A.; DATURI, M.; HAMON, L.; WEIRELD, G. D.; CHANG, J.; HONG, D.; HWANG, Y.K.; JHUNG, S.H.; FÉREY, G. High Uptakes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, **Langmuir**, v. 24, p. 7245-7250, 2008.

LORENTZ, H.A. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der Kinetischen Theorie der Gase. **Annalen der Physics**, v. 12, p. 127-136, 1881.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; ALCAÑIZ-MONGE, J.; DE LA CASA-LILLO, M.A.; CARZOLA-AMARÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Advances in the study of Methane Storage in Porous Carbonaceous, **Fuel**, v. 81, p. 1777-1803, 2002.

LUCENA, S. M. P.; PAIVA, C. A. S.; SILVINO, P. F. G.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L. The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. **Carbon**, v. 48, p. 2554–2565, 2010b.

LUCENA, S.M.P.; FRUTUOSO, L.F.A.; SILVINO, P.F.G.; AZEVEDO, D.C.S.; TOSO, J.P.; ZGRABLICH, G.; CALVACANTE JR, C.L. Molecular Simulation of Collection of Methane Isotherms in Carbon Material using All-Atom and United Atom Models. **Colloids and Surfaces A**, v. 357, p. 53–60, 2010a.

LUCENA, S.M.P.; GOMES, V.A.; GONÇALVES, D.V.; MILEO, P.G.M.; SILVINO, P.F.G. Molecular Simulation of the Accumulation of Alkanes from Natural Gas in Carbonaceous Materials. **Carbon**, v. 61, p. 624-632, 2013.

LUCENA, S.M.P.; GONÇALVES, D.V.; MILEO, P.G.M.; CAVALCANTE, C.L. Pore Wall Thickness and Interpore Influence on Adsorption of Alkanes in Carbons Using Explicit Pore Models. **Adsorption**, v. 18, p. 113-119, 2012.

- MA, S.; SUN, D.; SIMMONS, J.M.; COLLIER, C.D.; YUAN, D.; ZHOU, H. Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 1012-1016, 2008.
- MARTÍN, M.G.; SIEPMANN, I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of *n*-Alkanes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 2569-2577, 1998.
- MARTÍN-CALVO, A.; GARCÍA-PÉREZ, E.; CASTILLO, J. M.; CALERO, S. Molecular Simulations for Adsorption of Natural Gas in IRMOF-1 and Cu-BTC Metal-Organic Frameworks, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 7085-7091, 2008.
- MATRANGA, K. R.; MYERS, A. L.; GLANDT, E. D. Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 47, p. 1569–1579, 1992.
- MATRANGA, K.R.; MYERS, A.L.; GLANDT, E. D. Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon, **Chemical Engineering Science**, v. 47, p. 1569-1579, 1992.
- MAYO, S.L.; OLAFSON, B.D.; GODDARD III, W.A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 8897-8909, 1990.
- MENON, V.C.; KORMANENI, S. Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review. **Journal of Porous Materials**, v. 5, p. 43-58, 1998.
- MILEO, P. G. M.; LUCENA, S. M. P. Transferibilidade de Campos de Força na Adsorção de Alcanos Simples em Cu-BTC. 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção e 1º Simpósio Íbero-Americano sobre Adsorção, Recife, Brasil, 2012.
- MOELLMER, J.; DREISBACH, F.; GLAESER, R.; STAUDT, R. High Pressure Adsorption of Hydrogen, Nitrogen, Carbon and Methane on the Methane on the Metal-Organic Framework HKUST-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.138, p. 140-148, 2011.
- MOKHATAB, S.; POE, W. A.; SPEIGHT, J. G. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing, Ed. Gulf Professional Publishing, Burlington, 2006.
- MOTA, J. P. B. Impact of Gas Composition on Natural Gas storage by Adsorption. **AIChE Journal**, v. 45, p. 986–996, 1999.

MOTA, J. P. B.; RODRIGUES, A.E.; SAATDJIAN, E.; TONDEUR, D. Dynamics of Natural Gas Adsorption Storage Systems Employing Activated Carbon, **Carbon**, v. 35, p. 1259-12770, 1997.

O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. New Microporous Materials: MOFs, COFs and ZIFs, American Crystallographic Association Annual Meeting, Chicago, 2010.

PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTÉ, A.P.; CHOI, J.Y.; HUANG, R.; URIBE-ROME, F. J.; CHAE, H. K.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolite Imidazolate Frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, p. 10186-10191, 2006.

PERALTA, D.; CHAPLAIS, G.; SIMON-MASSERON, A.; BARTHELET, K.; PIRNGRUBER, G. D. Separation of C6 Paraffins Using Zeolitic Imidazolate Frameworks: Comparison with Zeolite 5A. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 4692-4702, 2012.

PÉREZ-PELLITERO, J.; AMROUCHE, H.; SIPERSTEIN, F. R.; PIRNGRUBER, G.; NIETO-DRAGHI, C.; CHAPLAIS, G.; SIMON-MASSERON, A.; BAZER-BACHI, D.; PERALTA, D.; BATS, N. Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> on Zeolitic Imidazolate Frameworks: Experiments and Simulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 16, p. 1560-1571, 2010.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHAULER, R.N.; AZEVEDO, E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.

PUPIER, O.; GOETZ, V.; FISCAL, R. Effect of Cycling Operations on an Adsorbed Natural Gas Storage. **Chemical Engineering Processing: Process Intensification**, v. 44, p. 71–79, 2005.

QIU, S.; ZHU, G. Molecular Engineering for Synthesizing Novel Structures of Metal-Organic Frameworks with Multifunctional Properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 2891-2911, 2009.

QUINN, D. F.; MACDONALD, J. A. Natural Gas Storage. **Carbon**, v. 30, p. 1097-1103, 1992.

RAPPÉ, A.K.; CASEWIT, C.J.; COLWELL, K.S.; GODDARD III, W.A.; SKIFF, W.M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10024-10035, 1992.

RIOS, R. B. Estudos em Adsorção de Gás Natural: Armazenamento, Transporte e Purificação. Dissertação de Mestrado, DEQ-UFC, Fortaleza-CE, 2011.

RIOS, R. B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA, M. R.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L. Experimental Analysis of the Efficiency on Charge/Discharge Cycles in Natural Gas Storage by Adsorption. **Fuel**, v. 90, p. 113–119, 2011.

RIOS, R. B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA, M. R.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L. Experimental Analysis of the Efficiency on Charge/Discharge Cycles in Natural Gas Storage by Adsorption. **Fuel**, v. 90, p. 113–119, 2011.

ROUQUEIROL, J.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

ROY, A.; SRIVASTAVA, A.K.; SINGH, B.; MAHATO, T.H.; SHAH, D.; HALVE, A.K. Degradation of Sulfur Mustard and 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide on Cu-BTC Metal Organic Framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 162, p. 207-212, 2012.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1984.

SANTOS, M. M. Síntese e Caracterização de Discos de Carbono Ativados com Aplicação no Armazenamento de Gás Natural, Dissertação de Mestrado, Brasília-DF (2006).

SERRE, C.; MILLANGE, F.; SURBLÉ, S.; FÉREY, G. A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 43, p. 6285-6289, 2004.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMINIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

STEELE, W.A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford: Pergamon Press, Oxford, 1974.

SUBRAMANIAN, S.; ZAWOROTKO, M. J. Porous Solids by Design:  $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{SiF}_6)]_n \cdot x\text{DMF}$ , a Single Framework Octahedral Coordination Polymer with Large Square Channels. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 34, p. 2127-2129, 1995.

SUMIDA, K.; ROGOW, D. L.; MASON, J. A.; MCDONALD, T. M.; BLOCH, E. D.; HERM, Z. R.; BAE, T.; LONG, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 724-781, 2012.

SURBLÉ, S.; MILLANGE, F.; SERRE, C.; FÉREY, G.; WALTON, R.I. An EXAFS Study on the Formation of a Nanoporous Metal-Organic Framework: Evidence for the Retention of the Secondary Building Units during Synthesis. **Chemical Communications**, p. 1518-1520, 2006.

SWEATMAN, M.B.; QUIRKE, N. Modeling Gas Adsorption in Slit Pores using Monte Carlo Simulation. **Molecular Simulation**, v. 27, p. 295–321, 2001.

TAN, Z.; GUBBINS, K.E.J. Selective Adsorption of Simple Mixtures in Slit Pores: A Model Methane-Ethane Mixtures in Carbon. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 845-854, 1992.

TÓTH, J. On Thermodynamical Inconsistency of Isotherm Equations: Gibbs's Thermodynamics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 262, p. 25-31, 2003.

VAN DER PLOEG, P.; BERENDSEN, H.J.C. Molecular Dynamics Simulation of a Bilayer Membrane. **Journal of Chemical Physics**, v. 76, p. 3271-3276, 1982.

WALTON, K. S.; LEVAN, M. D. Natural Gas Storage Cycles: Influence of Nonisothermal Effects and Heavy Alkanes. **Adsorption**, v. 12, p. 227–35, 2006.

WANG, Q. M., SHEN, D.; BÜLLOW, M.; LAU, M. L.; DENG, S.; FITCH, F. R.; LEMCOFF, N. O.; SEMANSCIN, J. Metallo-Organic Molecular Sieve for Gas Separation and Purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.55, p. 217-230, 2002.

WANG, X.; MA, S.; RAUCH, K.; SIMMONS, J.M.; YUAN, D.; WANG, X.; YILDIRIM, T.; COLE, W.C.; LÓPEZ, J.J.; MEIJERE, A.; ZHOU, H. Metal-Organic Frameworks Based on Double-Bond-Coupled Di-Isophthalete Linkers with High Hydrogen and Methane Uptakes. **Chemical Materials**, v. 20, p. 3145-3152, 2008.

WU, H.; SIMMONS, J.M.; LIU, Y.; BROWN, C.M; WANG, X.; MA, S.; PETERSON, V.K.; SOUTHOUN, P.D.; KEPERT, C.J.; ZHOU, H.; YILDIRIM, T.; ZHOU, W. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Methane Uptake: Where and How is Methane Stored. **Chemistry – A European Journal**, v. 16, p. 5205-5214, 2010.

YANG, Q.; GUILLERM, V.; RAGON, F.; WIERSUM, A. D.; LLEWELLYN, P. L.; ZHONG, C.; DEVIC, T.; SERRE, C.; MAURIN, G. CH<sub>4</sub> Storage and CO<sub>2</sub> Capture in Highly Porous Zirconium Oxide Based Metal-Organic Frameworks. **Chemical Communications**, v. 48, p. 9831-9833, 2012.

YANG, Q.; WIERSUM, A.D.; LLWELLYN, P.L.; GUILLERM, V.; SERRE, C.; MAURIN, G. Functionalizing Porous Zirconium Terephthalate UiO-66(Zr) for Natural Gas Upgrading: A Computational Exploration. **Chemical Communications**, v. 47, p. 9603-9605, 2011.

YANG, Q.; ZHONG, C. Molecular Simulation of Carbon Dioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in Metal-Organic Frameworks. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 17776-17783, 2006.

YANG, Q.; ZHONG, C. Molecular simulation of carbon dioxide/methane/hydrogen mixture adsorption in metal-organic frameworks. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 17776–17783, 2006.

YANG, Q.; ZHONG, C.; CHEN, J. Computational Study of CO<sub>2</sub> Storage in Metal-Organic Frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 1562-1569, 2008.

YANG, R. T. Gas Separation by Adsorption Processes, v.1, Butterwoths, Boston, 1987.

ZHOU, W.; WU, H.; HARTMAN, M. R.; YILDIRIM, T. Hydrogen and Methane adsorption in Metal Organic Frameworks: A High Pressure Volumetric Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 16131–16137, 2007.