



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**VICTOR AIAS MARTINS GOMES**

**CAMPOS DE FORÇA PARA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO EM FAUJASITAS:  
METODOLOGIA EMPÍRICA.**

**FORTALEZA**

**2015**

VICTOR AIAS MARTINS GOMES

CAMPOS DE FORÇA PARA A PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO EM FAUJASITAS:  
METODOLOGIA EMPÍRICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Departamento de 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: Simulação Molecular.

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

FORTALEZA

2015

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

- 
- G618c Gomes, Victor Aias Martins.  
Campos de força para predição da adsorção em Faujasitas: metodologia empírica / Victor Aias Martins Gomes. – 2015.  
112 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2015.  
Área de Concentração: Modelagem Molecular, Sistemas de Separação.  
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
1. Engenharia Química. 2. Métodos de simulação. 3. Campo de força. I. Título.

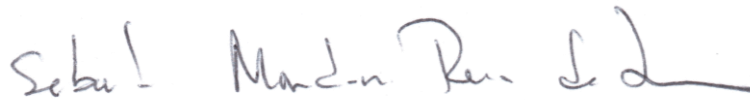
VICTOR AIAS MARTINS GOMES

CAMPOS DE FORÇA PARA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO EM FAUJASITAS:  
METODOLOGIA EMPÍRICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Departamento de 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: Simulação Molecular.

Aprovado em: 26/02/2015.

BANCA EXAMINADORA



---

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

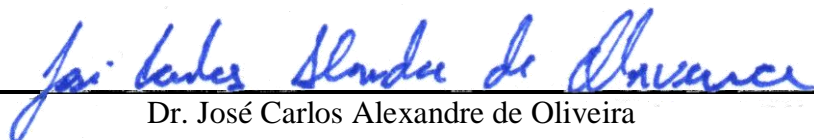
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto

Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira

A Deus.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelas bênçãos, oportunidades e paz nos dias de dificuldade.

Aos meus pais, Landelino Aias e Maria de Lourdes, e ao meu irmão, Abrahão, pelo apoio e paciência em todos os momentos, e por nunca deixaram de acreditar no meu sucesso.

A minha noiva, Fernanda, pelo amor incondicional, apoio e compreensão em todos os momentos dessa caminhada.

Ao professor Mardônio, pela confiança depositada, paciência, e ensinamentos, que construíram os pilares da minha formação durante toda minha caminhada acadêmica.

Aos meus amigos, Nathan Sombra, Caio Braga, Hugo Rocha, Pedro Felipe, Daniel Vasconcelos, Sílvio, Artur Colares e Adriano Erique que sempre estiveram ao meu lado durante essa trajetória.

A todos os professores que compartilharam seus conhecimentos e experiências, contribuindo para minha formação acadêmica e humana.

A todos que integram o GPSA, por me integrarem nessa grande família.

## RESUMO

A captura, estocagem e separação de gases em processos de combustão é considerado um passo importante no desenvolvimento e consolidação de novas tecnologias, devido as necessidades ambientais e ao grande interesse econômico envolvido. A separação de gases ácidos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) é uma etapa de fundamental importância para reduzir impactos ambientais e atender as especificações de segurança e mercado. A adsorção em faujasitas se apresenta como uma alternativa economicamente atraente em processos industriais, mas o elevado número de processos e condições de temperatura e pressão onde pode ser utilizada, torna um estudo experimental impraticável. Outro fator relevante são as condições de segurança impostas durante o manuseio do ácido sulfídrico, necessitando de maior investimento em equipamentos, manutenção e sistemas de segurança. Diante disso a simulação molecular pode ser utilizada para obter propriedades imprescindíveis para o dimensionamento e implantação de PSAs. A base da utilização da simulação molecular é a determinação do campo de força. Nesse trabalho um conjunto de parâmetros de campo força, baseados em campos de força clássicos (UFF), foi proposto para  $\text{CO}_2$  em faujasitas sódicas. Em seguida a mesma metodologia de parametrização foi utilizada para  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Os resultados obtidos a baixa pressão foram comparados com estudos experimentais e outros modelos propostos pela literatura, obtendo excelente concordância em diferentes temperaturas e razões Si/Al, permitindo determinar o posicionamento dos sítios e do calor de adsorção. Outros cátions de compensação foram testados para prever a adsorção de nitrogênio em faujasitas. As isotermas para os cátions monovalentes obtiveram elevada precisão, para bivalentes os resultados representaram o padrão de adsorção experimental, embora com isotermas de menor precisão. Por fim, a adsorção da mistura  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  foi estudada apresentado boa concordância com dados experimentais, demonstrando a eficiência do método como uma alternativa para determinação de propriedades de misturas industriais.

**Palavras-Chave:** Simulação molecular; faujasitas; campo de força.

## ABSTRACT

The environmental needs and the great economic interest involved. The capture, storage and separation of gases in combustion processes is considered an important step in the development and consolidation of new technology, The separation of acidic gases ( $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$ ) is an important step to reduce environmental impacts and meet safety specifications and market. The adsorption on faujasites presents itself as an economically attractive alternative in industrial processes, but the high number of processes and temperature and pressure conditions where it can be used, makes an experimental study impractical. Another relevant factor are security conditions imposed during the handling of hydrogen sulphide, necessitating greater investment in equipment, maintenance and safety systems. On said the molecular simulation can be used to obtain indispensable properties for the design and deployment of PSAs. The molecular simulation basis is the force field determination. In this work a set of force field parameters, based on classical force fields (UFF), has been proposed for  $\text{CO}_2$  in sodium faujasites. The same methodology was used for  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{CH}_4$  parameterization. The results obtained at low pressure were compared with experimental studies and other models proposed by literature, obtaining excellent concordance in different temperatures and Si/Al ratios, allowing determining the placement of adsorption sites and the heat. Other balancing cations were tested to predict nitrogen adsorption. The isotherms for the monovalent cations obtained high precision, to the bivalent results represented the standard experimental adsorption isotherms, albeit with less precision. Finally, the adsorption of mixture  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  was studied presented good agreement with experimental data, demonstrating the efficiency of the method as an alternative for determination of industrial properties of mixtures.

**Keywords:** Molecular simulation; faujasites; Force field.



## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 2

---

<b>Figura 2.1</b> – Estruturas básicas de formação das faujasitas. ....	28
<b>Figura 2.2</b> – Sítios de posicionamento dos cátions de compensação. ....	29
<b>Figura 2.3</b> – Gráfico de evolução de Simulação de Monte Carlo. ....	34
<b>Figura 2.4</b> – Ajuste da equação de Lennard-Jones para argônio. ....	35

### Capítulo 3

---

<b>Figura 3.1</b> – Diagrama dos passos básicos da simulação molecular. ....	43
<b>Figura 3.2</b> – Estrutura das faujasitas. (a) USY, (b) NaY e (c) NaX. Si – amarelo, Al – rosa, O – vermelho, Na <sub>I</sub> – laranja, Na <sub>II</sub> – rosa e Na <sub>III</sub> – verde. ....	47
<b>Figura 3.3</b> – Modelo molecular para o CO <sub>2</sub> . Oxigênio – Vermelho e Carbono – Cinza. ....	51
<b>Figura 3.4</b> – Modelos para H <sub>2</sub> S: (a) Jorgensen e (b) Kristof e Liszi. S – Amarelo, H – Branco e A – Rosa. ....	52
<b>Figura 3.5</b> – Modelos de N <sub>2</sub> . Nitrogênio – Azul e Cinza – Cargas  q . ....	53
<b>Figura 3.6</b> – Modelo do O <sub>2</sub> . Oxigênio – Vermelho e Carga – Cinza. ....	54
<b>Figura 3.7</b> – Modelos de CH <sub>4</sub> . Carbono – Cinza e Hidrogênio – Branco. ....	55

### Capítulo 4

---

<b>Figura 4.1</b> – Isotermas de CO <sub>2</sub> em NaX. Walton <i>et al.</i> (–■–), Hyun e Danner (–●–), Cavenati <i>et al.</i> (–▲–) e Simulada (–□–). ....	58
<b>Figura 4.2</b> – Comparação entre isotermas de adsorção experimental em NaX (–▲–) e NaY (–■–), com NaX (–Δ–) e NaY (–□–) simuladas a 298 K. ....	59
<b>Figura 4.3</b> – Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> em USY a 298 K. Experimental (–■–) e Simulada (–●–). ....	60
<b>Figura 4.4</b> – Sítios de adsorção para CO <sub>2</sub> em NaX (a), NaY (b) e USY (c) a 200 K. (Átomos de Bloqueio – Esferas brancas).....	61
<b>Figura 4.5</b> – Distribuição de energia para CO <sub>2</sub> em NaX (–Azul–), NaY (–Preto–) e USY (–Vermelho–) a 300 K. ....	62

<b>Figura 4.6</b> – Isotermas simuladas em NaX com variação de temperatura. Isotermas a <b>298 K</b> : Walton <i>et al.</i> (–■–) e Simulada (–☆–). Isotermas a <b>313 K</b> : Kim <i>et al.</i> (–●–), Cavenati <i>et al.</i> (–▲–) e simulada (–☆–). Isotermas a <b>328 K</b> : Kim <i>et al.</i> (–●–), Cavenati <i>et al.</i> (–▲–) e simulada (–☆–). .....	63
<b>Figura 4.7</b> – Comparação entre isotermas simuladas pelo campo de força de Maurin <i>et al.</i> com isotermas experimentais de Walton <i>et al.</i> Experimentais: NaY (–■–) e NaX (–●–). Simuladas: NaY (–□–) e NaX (–○–). .....	64
<b>Figura 4.8</b> – Comparação entre isotermas simuladas utilizando o modelo Garcia-Sanchez <i>et al.</i> (2009) com isotermas experimentais de Walton <i>et al.</i> Experimentais: NaY (–■–) e NaX (–●–). Simuladas: NaY (–□–) e NaX (–○–). .....	64
<b>Figura 4.9</b> – Comparação entre isotermas simuladas pelo modelo de Fang <i>et al.</i> (2013) com isotermas experimentais de Walton <i>et al.</i> Experimentais: Experimentais: NaY (–■–) e NaX (–●–). Simuladas: NaY (–□–) e NaX (–○–). .....	65
<b>Figura 4.10</b> – Isotermas de adsorção de H <sub>2</sub> S em NaY (2,31) a 298 K. Kristof (–○–), Jorgensen (–Δ–) e Experimental (–■–). .....	66
<b>Figura 4.11</b> – Isotermas de adsorção de H <sub>2</sub> S em NaX (1,23). Kristof (–○–), Jorgensen (–Δ–) e Experimental (–■–). .....	67
<b>Figura 4.12</b> – Isotermas de adsorção de H <sub>2</sub> S em NaX e NaY a 298 K. Experimental: NaX (–▲–) e NaY (–■–). Simuladas: NaX(1,23) (–▲–), NaX(1,49) (–Δ–) e NaY (2,31) (–□–) simuladas. ....	68
<b>Figura 4.13</b> – Isotermas de adsorção de H <sub>2</sub> S em NaX e NaY a 298 K com campo e força ajustado. Experimentais: NaX (–■–) e NaY (–●–). Simuladas: NaX (–□–) e NaY (–○–). .....	69
<b>Figura 4.14</b> – Isotermas de H <sub>2</sub> S em USY a 298 K. Sodalita Bloqueada (–□–) e não bloqueada (–Δ–). .....	70
<b>Figura 4.15</b> – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de H <sub>2</sub> S em NaX (a), NaY (b) e USY (c) a 200 K. (Átomos de Bloqueio – Esferas brancas) .....	71
<b>Figura 4.16</b> – Distribuição de energia para H <sub>2</sub> S em NaX (–Azul–), NaY (–Preto–) e USY (–Vermelho–) a 300 K. ....	72
<b>Figura 4.17</b> – Isotermas experimentais de N <sub>2</sub> em NaX (1,23). Jayaraman <i>et al.</i> (–■–), Cavenati <i>et al.</i> (–●–) e Llewellyn <i>et al.</i> (–▲–). .....	73
<b>Figura 4.18</b> – Teste dos modelos moleculares de nitrogênio de Ravikovitch <i>et al.</i> (–○–), Murthy <i>et al.</i> (–☆–) e Kaneco <i>et al.</i> (–▽–) comparado com isoterma experimental (–■–) a 295 K. ....	74

<b>Figura 4.19</b> – Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> em NaX a 295 K. Experimental (–■–) e simulada (–□–).....	75
<b>Figura 4.20</b> – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de N <sub>2</sub> em NaX a 200 K. (Átomos de Bloqueio – Esferas brancas) (esquerda), e Distribuição de energia (–Azul–) a 300 K (direita).....	76
<b>Figura 4.21</b> – Isotermas simuladas de N <sub>2</sub> em NaX com variação de temperatura. Isotermas a 295 K: Jayaraman <i>et al.</i> (–■–) e Simulada (–□–). Isotermas a 313 K: Kim <i>et al.</i> (–●–) e simulada (–○–). Isotermas a 323 K: Kim <i>et al.</i> (–▲–) e simulada (–△–). Isotermas a 328 K: Kim <i>et al.</i> (–★–) e simulada (–☆–). .....	77
<b>Figura 4.22</b> – Isotermas de adsorção de O <sub>2</sub> em NaX a 295 K. Experimental (■) e simulada (–□–). .....	78
<b>Figura 4.23</b> – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de O <sub>2</sub> em NaX a 200 K. (Átomos de Bloqueio – Esferas brancas) (esquerda), e Distribuição de energia (–Azul–) a 300 K (direita).....	79
<b>Figura 4.24</b> – Isotermas experimentais de CH <sub>4</sub> em NaX (1,2,3). Cavenati <i>et al.</i> (–■–), Pillai <i>et al.</i> (–●–), Silva <i>et al.</i> (–▲–). .....	80
<b>Figura 4.25</b> – Avaliação dos modelos moleculares para CH <sub>4</sub> e isoterma experimental (–■–) a 298 K. United Atom (–○–) e All Atom (–△–). .....	81
<b>Figura 4.26</b> – Isotermas de adsorção de CH <sub>4</sub> em NaX a 298 K. Experimental (–■–) e simulada (–□–).....	82
<b>Figura 4.27</b> – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de CH <sub>4</sub> em NaX a 200 K (esquerda). Distribuição de energia (–Azul–) a 300 K (direita).....	83
<b>Figura 4.28</b> – Isotermas simuladas de CH <sub>4</sub> em NaX com variação de temperatura. Isotermas a 298 K: Cavenati <i>et al.</i> (–■–) e Simulada (–□–). Isotermas a 308 K: Cavenati <i>et al.</i> (–●–) e simulada (–○–). Isotermas a 323 K: Cavenati <i>et al.</i> (–▲–) e simulada (–△–). .....	84
<b>Figura 4.29</b> – Isotermas de mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . CO <sub>2</sub> : Kim <i>et al.</i> (–■–) e simulada (–□–). N <sub>2</sub> : Kim <i>et al.</i> (–●–) e simulada (–○–). .....	85
<b>Figura 4.30</b> – Isotermas experimentais de N <sub>2</sub> em NaX (1) a 300 K. Experimental (–■–), Maurin <i>et al.</i> (–●–) e UFF (–▼–).....	87
<b>Figura 4.31</b> – Isotermas experimentais de N <sub>2</sub> em LiX(1) a 300 K. Experimental (–■–), Maurin <i>et al.</i> (–●–), regra empírica (–▲–) e UFF (–▼–).....	88
<b>Figura 4.32</b> – Isotermas experimentais de N <sub>2</sub> em KX(1) a 300 K. Experimental (–■–), Maurin <i>et al.</i> (–●–), regra empírica (–▲–) e UFF (–▼–).....	88

<b>Figura 4.33</b> – Isotermas experimentais de N <sub>2</sub> em CaX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin <i>et al.</i> (—●—), regra empírica (—▲—) e UFF (—▼—).....	89
<b>Figura 4.34</b> – Isotermas experimentais de N <sub>2</sub> em BaX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin <i>et al.</i> (—●—), regra empírica (—▲—) e UFF (—▼—).....	90
<b>Figura 4.35</b> – Isotermas experimentais de N <sub>2</sub> em MnX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin <i>et al.</i> (—●—), regra empírica (—▲—) e UFF (—▼—).....	90
<b>Figura 4.36</b> – Isotermas experimentais de N <sub>2</sub> em SrX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin <i>et al.</i> (—●—), regra empírica (—▲—) e UFF (—▼—).....	91

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 2

---

---

<b>Tabela 2.1</b> – Propriedades dos principais combustíveis.....	19
<b>Tabela 2.2</b> – Especificação do gás natural comercial. ....	21
<b>Tabela 2.3</b> – Tecnologias de separação dos gases ácidos.....	23
<b>Tabela 2.4</b> – Comparação entre adsorção física e química .....	26
<b>Tabela 2.5</b> – Estudos da literatura sobre adsorção em faujasitas.....	41

### Capítulo 3

---

---

<b>Tabela 3.1</b> – Distribuição dos cátions de compensação nos modelos utilizados. ....	48
<b>Tabela 3.2</b> – Campo de força de referência. ....	49
<b>Tabela 3.3</b> – Campo de força ajustado para CO <sub>2</sub> (Modelo proposto). ....	50
<b>Tabela 3.4</b> – Parâmetros do modelo EPM2. ....	50
<b>Tabela 3.5</b> – Parâmetros para os modelos de H <sub>2</sub> S. ....	51
<b>Tabela 3.6</b> – Parâmetros de campo de força para os modelos de N <sub>2</sub> . ....	53
<b>Tabela 3.7</b> – Parâmetros de campo de força para O <sub>2</sub> .....	53
<b>Tabela 3.8</b> – Campo de força para os modelos de metano. ....	54

### Capítulo 4

---

---

<b>Tabela 4.1</b> – Parâmetros de transferibilidade de cátions. ....	86
--	----

## LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CVFF	Consistence Valence Forcefield
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DM	Dinâmica Molecular
ENIAC	<i>Computador Eletrônico de Integração Numérica</i>
FAU	Faujasita
GCE	<i>Grand Canonical Emsemble</i>
MC	Monte Carlo
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
PCFF	<i>Polymer Consistent Force-field</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
UFF	<i>Universal Force Field</i>

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE SIGLAS</b> .....	<b>14</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>15</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 – Gases dos Processos de Combustão</b> .....	<b>19</b>
2.1.1 – <i>Gás natural</i> .....	20
2.1.2 – <i>Impactos Ambientais</i> .....	21
2.1.3 – <i>Processos de separação e purificação</i> .....	23
2.1.3.1 – <i>Gases ácidos</i> .....	23
2.1.3.2 – <i>Processos de separação de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar</i> .....	25
<b>2.2 – Fundamentos de Adsorção</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3 – Faujasitas</b> .....	<b>27</b>
<b>2.4 – Simulação Molecular</b> .....	<b>30</b>
2.4.1 – <i>Simulação de Monte Carlo</i> .....	31
2.4.1.1 – <i>Simulação de Monte Carlo no Ensemble grande canônico</i> .....	32
2.4.1.2 – <i>Potencial de Lennard-Jones</i> .....	34
2.4.1.3 – <i>Campos de força da literatura e metodologias de ajuste de parâmetros</i> .....	36
2.4.1.4 – <i>Simulação molecular em Faujasitas. Breve histórico</i> .....	39
<b>3 – METODOLOGIA E MODELOS</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1 – Metodologia</b> .....	<b>43</b>
3.1.1 – <i>Considerações e Hipóteses do modelo</i> .....	44
3.1.2 – <i>Detalhes Computacionais</i> .....	45
<b>3.2 – Modelos</b> .....	<b>46</b>
3.2.1 – <i>Adsorventes</i> .....	46
3.2.1.1 – <i>Estrutura da Faujasita</i> .....	46
3.2.1.2 – <i>Cargas</i> .....	48

3.2.1.3 – <i>Parâmetros de Lennard Jones</i> .....	49
<b>3.2.2 – <i>Adsorbatos</i></b> .....	<b>50</b>
3.2.2.1 – <i>CO<sub>2</sub></i> .....	50
3.2.2.2 – <i>H<sub>2</sub>S</i> .....	51
3.2.2.3 – <i>N<sub>2</sub></i> .....	52
3.2.2.4 – <i>O<sub>2</sub></i> .....	53
3.2.2.5 – <i>CH<sub>4</sub></i> .....	54
<b>4 – <i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i></b> .....	<b>56</b>
<b>4.1 – <i>Estudo da Adsorção de CO<sub>2</sub></i></b> .....	<b>57</b>
4.1.1 – <i>Seleção do modelo experimental para CO<sub>2</sub></i> .....	57
4.1.2 – <i>Simulação de CO<sub>2</sub> em NaX e NaY</i> .....	58
4.1.3 – <i>Sítios de adsorção para o CO<sub>2</sub></i> .....	60
4.1.4 – <i>Análise da variação de temperatura no modelo de CO<sub>2</sub></i> .....	62
4.1.5 – <i>Simulação molecular de CO<sub>2</sub> em faujasitas. Outros campos de força</i> .....	63
<b>4.2 – <i>Estudo da Adsorção de H<sub>2</sub>S</i></b> .....	<b>65</b>
4.2.1 – <i>Seleção do modelo experimental para H<sub>2</sub>S</i> .....	65
4.2.2 – <i>Avaliação dos modelos de H<sub>2</sub>S</i> .....	65
4.2.3 – <i>Estudo e Parametrização</i> .....	67
4.2.4 – <i>Adsorção de H<sub>2</sub>S na Sodalita?</i> .....	69
4.2.5 – <i>Sítios de Adsorção para o H<sub>2</sub>S</i> .....	71
<b>4.3 – <i>Estudo da Adsorção de N<sub>2</sub></i></b> .....	<b>72</b>
4.3.1 – <i>Seleção do modelo experimental para N<sub>2</sub></i> .....	72
4.3.2 – <i>Avaliação dos modelos moleculares da literatura</i> .....	73
4.3.3 – <i>Estudo e parametrização para N<sub>2</sub></i> .....	74
4.3.4 – <i>Sítios de adsorção para N<sub>2</sub></i> .....	75
4.3.5 – <i>Estudo da variação de temperatura para o nitrogênio</i> .....	76
<b>4.4 – <i>Estudo da adsorção de O<sub>2</sub></i></b> .....	<b>77</b>
4.4.1 – <i>Parametrização do O<sub>2</sub> e comparação com resultados experimentais</i> .....	77
4.4.2 – <i>Sítios de Adsorção para O<sub>2</sub></i> .....	78
<b>4.5 – <i>Estudo da adsorção de CH<sub>4</sub></i></b> .....	<b>79</b>
4.5.1 – <i>Seleção do modelo experimental para metano</i> .....	79
4.5.2 – <i>Avaliação dos modelos moleculares</i> .....	80
4.5.3 – <i>Estudo e parametrização do campo de força para metano</i> .....	81
4.5.4 – <i>Sítios de adsorção para CH<sub>4</sub></i> .....	82



4.5.5 –	<i>Avaliação do efeito da temperatura na adsorção</i> .....	83
4.6 –	Estudo de Mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	84
4.7 –	Transferência de Cátions .....	85
4.7.1 –	<i>Fundamentos de transferência de cátions</i> .....	85
4.7.2 –	<i>Cátions monovalentes</i> .....	87
4.7.3 –	<i>Cátions Bivalentes</i> .....	89
5 –	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	92
5.1 –	Conclusões .....	92
5.2 –	Sugestões para trabalhos futuros.....	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	95

## 1 – INTRODUÇÃO

As zeólitas são materiais utilizados nos mais diversos campos tecnológicos, desde processos catalíticos, estocagem de gás até separação seletiva de compostos orgânicos (FRINK E SALINGER, 2010). Nas últimas décadas vários estudos buscaram otimizar propriedades específicas, como a seletividade e capacidade de estocagem, para melhorar o desempenho das tecnologias e de processos industriais (LAI *et al.*, 2003; BEERS *et al.*, 2003; ZHOU *et al.*, 2012).

A faujasita é uma das principais zeólitas. Ela possui um conjunto vasto de características que a torna adequada para aplicação em diversos campos tecnológicos, as mais importantes são: uma estrutura cristalina que lhes confere um tamanho de poro definido, e uma razão Si/Al variável que lhes confere caráter básico. A carga residual negativa da célula unitária, proveniente dos átomos de oxigênio, é compensada pela impregnação de cátions ao material. Eles se posicionam em regiões específicas e bem definidas no cristal. A escolha do cátion de compensação para um processo específico é uma tarefa importante, pois interfere diretamente no desempenho do material alterando suas propriedades, como: capacidade de adsorção e volume de poros, formação de sítios fortes, diferenciação das interações intermoleculares e a formação de ligações químicas seletivas (WALTON *et al.*, 2006). Os estudos de Salla *et al.* (2004), Htun *et al.* (2012) e Davis e Lobo (1992) utilizaram troca iônica para otimizar a estrutura cristalina de faujasitas, em seguida a adsorção de CO<sub>2</sub> foi investigada. Maurin *et al.*, (2005) combina isothermas e calores de adsorção obtidos experimentalmente com dados provenientes da modelagem molecular para estudar a adsorção de N<sub>2</sub> em diversos cátions impregnados.

A literatura apresenta a faujasita como um material promissor no desenvolvimento de tecnologias de separação e captura de diversos gases. Entre os gases que ela apresenta papel de destaque estão o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (HYUN E DANNER, 1982; WALTON *et al.*, 2006), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) (CRUZ *et al.*, 2005; COSOLI *et al.*, 2008; KUMAR *et al.*, 2011), oxigênio (O<sub>2</sub>), argônio (Ar), nitrogênio (N<sub>2</sub>) (SEBASTIAN *et al.*, 2005; JAYARAMAN *et al.*, 2002) e metano (CH<sub>4</sub>) (CAVANATI *et al.*, 2004; PILLAI *et al.*, 2010). A separação desses gases é de interesse industrial, pois estão diretamente ligados processos de combustão utilizados geração de energia, que por natureza são processos poluentes de elevado impacto ambiental.

Atualmente a separação dos gases envolvidos em processos de combustão é realizada basicamente por três tecnologias: destilação criogênica, separação por membranas e

extração líquido. Esses processos são caros, pois exigem uma elevada demanda energética, gastos com matéria-prima e manutenção dos equipamentos devido a corrosão. Como solução para a demanda financeira, uma tecnologia não convencional baseada na adsorção se mostra promissora. Derivada da utilização de colunas empacotadas como adsorvente, a PSA (*Pressure Swing adsorption*) possui baixo custo de instalação e manutenção, quando comparada com a destilação e a separação por membranas. Porém sua aplicação é limitada pela necessidade de um estudo experimental profundo, capaz de aferir isotermas e calores de adsorção dentro de uma ampla faixa operacional.

A simulação molecular é uma ferramenta numérico-matemática baseada na mecânica estatística, que utiliza a visão microscópica do sistema para obter propriedades macroscópicas. O método de Monte Carlo no ensemble grande canônico é capaz de calcular isotermas e entalpias de adsorção, permitindo a investigação de amplas condições de temperatura, pressão e composição utilizadas em PSAs, que em alguns casos seriam de difícil acesso experimental.

A precisão no cálculo utilizando a modelagem molecular é fortemente dependente do campo de força. Ele contém um conjunto de parâmetros que sintetizam as interações entre as moléculas. Existem vários modelos capazes de descrever as interações intermoleculares em diversos tipos de sistemas, um dos mais importantes é o modelo de Lennard-Jones (LJ). Ele possui dois parâmetros para descrever o comportamento atrativo e repulsivo das moléculas, um parâmetro geométrico ( $\sigma$ ) e outro energético ( $\epsilon$ ), que deve ser assinalado para cada átomo do sistema de estudo. Atualmente existem duas metodologias para obtenção de parâmetros de campos de força: O método *ab initio* (MAURIN et al., 2005b; FANG et al., 2013); e o método empírico utilizando isotermas experimentais. O método *ab initio* utiliza como base as equações da mecânica quântica para obtenção dos parâmetros, enquanto os modelos empíricos podem calcular os parâmetros por métodos matemáticos para resolução de equações não-lineares (GARCIA-SANCHEZ et al., 2009) ou por análise de um conjunto de valores fisicamente consistentes (WATANABE et al., 1995; KISELEV E DU, 1981).

Utilizando a metodologia empírica baseada no ajuste de isotermas de adsorção é possível desenvolver um modelo de campo de força ajustável e transferível, capaz de calcular isotermas em diferentes razões Si/Al, temperaturas e outros cátions de compensação. Pretendemos portanto, investigar a adsorção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em faujasitas, desenvolvendo um modelo de campo de força transferível, capaz de calcular isotermas a baixa pressão. Como objetivos específicos:

- Aplicar técnicas de simulação molecular para o cálculo de isotermas de adsorção.
- Desenvolver um conjunto de parâmetros que possa ser transferível para diversos gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ ) sem que o significado físico dos parâmetros seja esquecido.
- Criar uma metodologia simplificada para que a partir do modelo de campo de força derivado da adsorção de  $\text{CO}_2$  em faujasitas sódicas, seja possível calcular isotermas para diferentes cátions de compensação, condições de temperatura diferentes e misturas.

Esse trabalho possui a seguinte organização: O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, sendo a mesma composta de problemática, fundamentos de adsorção, uma breve introdução das principais características das faujasitas e os princípios da modelagem molecular aplicada à adsorção; o capítulo 3 apresenta os modelos e a metodologia utilizada no desenvolvimento dos modelos moleculares e do campo de força do sistema; o capítulo 4 apresenta os resultados obtidos, isotermas de adsorção e os parâmetros desenvolvidos; o capítulo 5 apresenta as conclusões deste trabalho.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Gases dos Processos de Combustão

A combustão é uma reação exotérmica, definida como o processo de queima de matéria-prima (combustível) na presença de oxigênio para gerar luz e energia térmica. Os principais combustíveis utilizados atualmente são os hidrocarbonetos derivados de fontes minerais, conhecidos como combustíveis fósseis. A reação de combustão tem como principais produtos principais o  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{CO}$  é produzido quando combustão é incompleta e  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  são oriundos dos contaminantes nitrogenados e sulfurados. A produção calor de como fonte de energia pode ser utilizada em diversas atividades, desde o aquecimento de ambientes até a geração de energia elétrica por usinas termoelétricas (CHEN *et al.*, 2005).

A principal fonte de oxigênio utilizada nos processos de combustão é o ar. Essa fonte é abundante, barata e normalmente nenhum pré-tratamento é necessário, pois os principais constituintes são inertes. Os inertes são em maior parte nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e argônio (Ar). Na grande maioria dos processos convencionais, a concentração dos inertes não pode ser desprezada, estando envolvidos nos cálculos de dimensionamento de equipamentos, principalmente nos balanços de massa e energia (SMITH *et al.*, 2007).

Existem várias características envolvidas na escolha de um combustível: Preço, densidade, disponibilidade no mercado, controle do processo, tecnologia e equipamentos, e por fim, poder calorífico. Dentre essas características a mais importante é o poder calorífico, essa propriedade mede a quantidade de energia liberada por unidade de massa, em uma reação de combustão completa. A tabela 2.1 apresenta o poder calorífico inferior e a densidade dos principais combustíveis utilizados (ANP, 1998).

**Tabela 2.1** – Propriedades dos principais combustíveis.

Combustíveis	Poder Calorífico (kcal/kg)	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Petróleo Cru	10195	0,847
Gasolina	10377	0,745
Diesel	10221	0,837
Nafta	10733	0,725
Metanol	4799	0,794
Etanol	6437	0,789
Gás liquefeito de Petróleo (GLP)	11132	0,508

---

Gás Natural Líquido (GNL)	11616	0,428
Butano	10814	0,585
Propano	11057	0,507

---

Fonte: ANP

Entre os combustíveis o gás natural líquido (GNL) é muito importante para a indústria. Constituído principalmente por metano, ele apresenta concentrações menores de etano, propano e butano. Seu potencial para geração de energia é extraordinário, e sua utilização justificada por vários fatores: é barato e facilmente obtido, possui elevado poder calorífico, proporciona maior eficiência na queima, tem combustão é facilmente controlada, admite grandes variações de fluxo, exige menor investimento de estocagem e não é tóxico (Petrobras, 2013).

### 2.1.1 – Gás natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves composto normalmente de metano e etano. É extraído de poços de petróleo, sendo uma das principais fontes de energia utilizadas em indústrias, residências e automóveis. Como combustível é vantajoso por possuir uma combustão limpa, menos poluente (gerando apenas água e dióxido de carbono), isso acarreta em processos de baixa corrosão, tornando a vida útil dos equipamentos mais elevada e diminuindo os gastos provenientes da manutenção nos equipamentos. Seu desempenho como combustível automotivo torna sua utilização 60% mais econômica, quando comparado com gasolina (HOYER E HOLDEN, 2007).

Outra fonte de hidrocarbonetos similares ao GN é o biogás. Derivado da digestão anaeróbica da matéria orgânica por microrganismos, ele é composto principalmente por metano. Atualmente, é um dos principais efluentes da agroindústria e das estações de tratamento de resíduos orgânicos, e vem sendo utilizado como fonte de energia pela fácil obtenção e baixo custo (DEUBLEIN E STEINHAUSER, 2008).

Tanto o GN quando o biogás tem como característica o elevado poder calorífico resultante das altas concentrações de metano. Porém possuem como principal contaminante o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) em concentrações que podem chegar a 1000 ppm, a depender da fonte produtora (EPA, 2013). A elevada corrosão e toxicidade eleva o custo operacional, limitando o processo a depender da concentração de ácido sulfídrico e do processo de purificação empregado (HO *et al.*, 2013; R-SÁENZ *et al.*, 2009). Com objetivo de atender as especificações

de segurança e mercado, a Agência Nacional de Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) na portaria na Portaria N° 41, de 15 de Abril de 1998, regulamentou as especificações para o gás natural comercial (ANP, 1998), conforme apresentado na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Especificação do gás natural comercial.

Características <sup>b</sup>	Unidade	Grupos			Métodos
		Baixo	Médio	Alto	
Poder calorífico superior (PCS)	kcal/m <sup>3</sup>	8000 a	8800 a	10000 a	ASTM D 3588
		9000	10200	12500	
Densidade relativa ao ar		0,54 a	0,55 a 0,69	0,66 a	ASTM D 3588
		0,60		0,82	
Teor de Gás Sulfídrico (H <sub>2</sub> S) <sup>a</sup>	mg/m <sup>3</sup>	20	20	20	ASTM D 5504
					ISO 6326-3
Teor de Enxofre (H <sub>2</sub> S e enxofre mercaptídico) <sup>a</sup>	mg/ m <sup>3</sup>	80	80	80	ASTM D 5504
					ISO 6326-3

Fonte: ANP. Portaria N° 41 (1998) (www.anp.gov.br).

<sup>a</sup> Valor máximos e <sup>b</sup> Valores referidos a 20°C a 1 atm..

Outro problema envolvido na utilização do gás natural e do biogás como fonte de energia é a liberação do dióxido de carbono. Nos últimos dois séculos observou-se uma explosão na taxa de crescimento populacional, conseqüentemente o crescimento do consumo energético. Acredita-se que o consumo energético mundial irá aumentar 57% entre 2004 e 2030 (YANG *et al.*, 2008). Assim a liberação desse gás na atmosfera vem aumentando, trazendo consigo mudanças climáticas relacionadas ao efeito estufa, considerado hoje o principal responsável pelas transformações ambientais e climáticas experimentadas no último século.

### 2.1.2 – Impactos Ambientais

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), Oxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e metano (CH<sub>4</sub>) são os principais responsáveis pelo efeito estufa, porem o CO<sub>2</sub> é o mais preocupante devido grande quantidade liberada, e sua capacidade de absorver e reemitir radiação na frequência do infravermelho (ESSENHIGH, 2009). A liberação de CO<sub>2</sub> está diretamente ligada aos processos de queima de combustíveis e geração de energia, e estima-se um aumento de 85% até 2030 (SCHAEFFER *et al.*, 2009).

Diante disso Pacala e Socolow (2004) propuseram algumas medidas importantes e indispensáveis para reduzir a liberação de CO<sub>2</sub>, e conseqüentemente os impactos ambientais. Suas propostas são:

1. Aumento da eficiência energética.
2. Uso de fontes de energia renováveis.
3. Descarbonização da matriz de combustíveis.
4. Uso de hidrogênio.
5. Uso de energia nuclear.
6. Captura, armazenamento e reutilização de CO<sub>2</sub>.
7. Reflorestamento.

Estima-se que se cada uma dessas medidas é capaz de reduzir em 1000 Gkg/ano a liberação de CO<sub>2</sub>. A pesquisas tecnológicas com objetivo de concretizar os pontos 1 e 2 têm ganho força na busca de processos mais eficientes, capazes de atingir o maior rendimento de posse da menor quantidade de combustível possível, procurando e testando novas fontes de energia, renováveis ou não-renováveis, que sejam mais limpas, agredindo menos o meio ambiente. Porém esses pontos já estão próximo ao limite tecnológico.

Os pontos 3 e 4 vem perdendo força no cenário internacional. Reservatórios petrolíferos capazes de atender a demanda energética por vários anos foram descobertos. E os sistemas operacionais dos processos com hidrogênio são caros e exigem um elevado grau de segurança, devido aos riscos de explosão em condição ambiente.

O ponto 5 também perdeu força principalmente devido ao acidente nuclear ocorrido no dia 11 de março de 2011 em Fukushima, Japão. Após um tsunami atingir uma usina nuclear do país, material radioativo contaminou o Oceano Pacifico, trazendo à tona vários questionamentos acerca da utilização dessa tecnologia (IWATA E SOCOLOW, 2013).

O ponto 6 e 7 se apresentam como os pontos mais aceitos para redução dos impactos ambientais. A captura, estocagem e reutilização do CO<sub>2</sub> tem sido vastamente estudada e discutida como uma solução viável (FAOUN, 2004; BATJES E SOMBROEK, 1997; ROBERT, 2001). Enquanto o ponto 7 vem sendo adotado em vários países (EUA, França, Alemanha) para seqüestro de carbono (EPA, 2009).

Separar gases ácidos (H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>) de correntes gasosas é indispensável. Seja para um pré-tratamento do gás natural e conseqüente aumento do seu poder calórico, ou para diminuir a corrosão e a toxicidade do ambiente de processo, ou para remover esses compostos dos efluentes, diminuindo a quantidade despejada no meio ambiente. Para o entendimento completo e desenvolvimento de uma tecnologia capaz de ser utilizada com essa finalidade,



informações como seletividade e capacidade de adsorção devem ser avaliadas. O comportamento da adsorção desses gases na presença de argônio, metano, oxigênio e nitrogênio não podem ser desprezados. As principais tecnologias empregadas nos processos de separação e remoção do H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar são apresentados e discutidas a seguir.

### 2.1.3 – Processos de separação e purificação

#### 2.1.3.1 – Gases ácidos

Existem vários processos de tratamento para separação dos gases ácidos, porém as faixas de operação e as dificuldades operacionais tornam a seleção do mais adequado bastante complexa. Normalmente para uma faixa muito ampla de temperatura e pressão, duas ou mais tecnologias são utilizados. O entendimento das tecnologias disponíveis torna a escolha menos complicada. A remoção de H<sub>2</sub>S e/ou CO<sub>2</sub> é conhecido como processo de adoçamento. Em várias condições de processo existe a necessidade de uma separação seletiva dos gases.

Atualmente existe uma grande variedade de tecnologias disponíveis, as principais são: Os solventes químicos e físicos utilizados em processos de absorção (NONHEBEL, 1936; BOORAS E SMELSER, 1991; COSTA, 2009); a criação e utilização de membranas seletivas (EBNER E RITTER, 2009; PIRES *et al.*, 2011); processos de destilação criogênica (TUINIER *et al.*, 2010; OLAJIRE, 2010); e o desenvolvimento de novos materiais adsorventes.

Muitas vezes essas tecnologias podem ser combinadas para aumentar a seletividade e o rendimento dos processos (BERGEL E TIERN, 2009). Algumas questões devem ser respondidas para selecionar que tecnologia deve ser utilizada. Condições de temperatura, pressão, vazão, seletividade do processo de separação, legislação ambiental dos efluentes e custo são as principais. A tabela 2.3 apresenta as principais tecnologias e o mecanismo de remoção segundo Mokhatab *et al.* (2006).

**Tabela 2.3** – Tecnologias de separação dos gases ácidos.

Tecnologia	Processo	Mecanismo
Aminas	Regenerativo, contínuo	Absorção química
Carbonato de Potássio		
Hidróxido de Sódio	Não-regenerativo, contínuo	
Solventes Físicos	Regenerativo, contínuo	Absorção Física

Membranas		Permeação
Peneiras moleculares		Adsorção

Fonte: Mokhatab *et al.* (2006).

Entre esses processos as tecnologias que utilizam a adsorção têm ganho força nos mais diversos ramos dos processos industriais (DABROWSKI, 2001). Grande parte do gás natural e biogás produzido é purificado utilizando soluções de amina, mas esse processo tem como principal característica a elevada demanda energética (ABU-ZAHRA *et al.*, 2007). Segundo Rao e Rubin (2002) plantas de produção de energia (termoelétricas) demandam 80% dos gastos ao processo de purificação, que utiliza 30% em massa de monoetanolamina em água. Assim a utilização de sistemas PSA (*Pressure Swing Adsorption*) vem sendo estudados como alternativa para aprimoramento, e até substituição, da absorção com aminas. Tagliabue *et al.* (2009), Yu *et al.* (2012) e Harlick *et al.* (2004) apresentam o desempenho e o custo da adsorção em comparação com a absorção, mostrando que a tecnologia é promissora.

Su e Lu (2012) estudaram a adsorção em um sistema utilizando variação de temperatura e pressão (TVSA – *Temperature/vacuum Swing Adsorption*) com duas colunas. No seu estudo o zeolito na NaX (13X) foi utilizado como adsorvente para a captura de CO<sub>2</sub> em correntes de pós-combustão. Os resultados foram promissores, o baixo custo do material e baixa demanda energética foram apresentadas como as principais vantagens do sistema utilizado.

Bae *et al.* (2013) apresenta o zeolito CaA com um desempenho excepcional na adsorção e captura de CO<sub>2</sub>. Os resultados de seletividade foram comparados com a MOF Mg<sub>2</sub>(dobdc), que era até então o material com maior seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

A remoção de H<sub>2</sub>S do gás natural e biogás também é favorável energeticamente pelos processos de adsorção. Kumar *et al.* (2011) apresenta os resultados da adsorção em faujasitas e compara com outros adsorventes. Vários estudos na literatura apresentam diversos materiais com elevado desempenho na captura de ácido sulfídrico, entre eles: Aluminossilicatos (TAGLIABUE *et al.*, 2012), carbono ativado impregnado com grupos amino (XIAO *et al.*, 2008; BAGREEV *et al.*, 2001; N.-THANH E BANDOSZ, 2005) e zeolito X e Y da classe nas faujasitas (CRUZ *et al.*, 2005). Esse último apresentou melhores resultados.

Tanto a zeolita X quanto a Y são faujasitas que apresentam excelentes resultados para a captura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Porém o estudo e seleção das melhores condições para o projeto industrial é uma tarefa árdua e complexa que envolve vários graus de liberdade. A estrutura da zeolita pode ser otimizada, a razão Si/Al e os cátions de compensação podem ser modificados, alterando o volume do poro e as interações intermoleculares tornando a zeolita mais seletiva e

variando a capacidade de adsorção. Segundo Di Lella *et al.* (2006), todos esses parâmetros podem melhorar ou piorar o seu desempenho da faujasita.

### 2.1.3.2 – Processos de separação de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar

A fonte de obtenção de nitrogênio, o oxigênio e o argônio é o ar atmosférico. A composição média do ar seco é constituída de 78,08% de N<sub>2</sub>, 20,95% de O<sub>2</sub> e 0,934% de Ar (NASA). Para obter esses gases puros é necessário processos que utilizam tecnologias criogênicas.

Utilizando um processo criogênico é possível separar os gases. Para obtenção do argônio o ar é resfriado a temperaturas inferiores a -150 °C (Air Liquid), quando o argônio liquefaz e pode ser separado do ar, restando uma mistura de oxigênio e nitrogênio. Em seguida o gás resultante passa por uma unidade de destilação criogênica separando então o oxigênio e o nitrogênio, esse método foi desenvolvido por Carl von Linde (SMITH *et al.*, 2007).

Uma tecnologia que tem ganho força nas últimas décadas, devido à baixa demanda energética e ao menor custo de instalação quando comparada a destilação criogênica utiliza colunas PSA e VPSA para separar o oxigênio e o nitrogênio do ar. Além de utilizar condições próximas a temperatura ambiente, os gases possuem pureza superior a 95%. Essa tecnologia já tem sido utilizada por empresas como a Linde Gás e a Universal Industrial Gases (UIG).

Diante desse cenário entender o fenômeno de adsorção a nível molecular permite otimizar e construir novos materiais com desempenho superior aos utilizados atualmente. O próximo capítulo fundamenta o fenômeno da adsorção, apresentando suas principais características e propriedades.

## 2.2 – Fundamentos de Adsorção

A adsorção é um processo espontâneo e exotérmico que ocorre naturalmente quando um fluido (Adsorbato) entra em contato com uma superfície sólida (adsorvente). O fluido pode ser líquido ou gás, e as interações entre a superfície do sólido ocasiona o aumento da densidade do fluido próximo a interface do sólido (ROUQUEROL *et al.*, 2009). Atualmente é a base para muitas tecnologias utilizadas na indústria por exigir baixo custo energético e permitir a regeneração dos catalisadores, utilizando técnicas simples em grande parte dos processos. Ela é utilizada da indústria petroquímica à farmacêutica, na separação de

hidrocarbonetos, misturas gasosas (como na produção de O<sub>2</sub> puro), ou no tratamento de efluentes com carvão ativado para eliminação de odores (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é influenciada por algumas características que são inerentes as propriedades físicas e químicas dos materiais, as mais importantes são: a área superficial, calor de adsorção e tipo de adsorção (adsorção física ou adsorção química).

A área superficial é uma propriedade do material adsorvente. Ela depende da estrutura molecular, quanto maior a área superficial, conseqüentemente existem mais sítios de adsorção, e mais promissor é o material devido a maior região de contato. Atualmente, utiliza-se na indústria materiais com áreas superficiais superiores a 200 m<sup>2</sup>, sendo o carbono ativado, zeólitas, sílica-gel, aluminas e as MOF's (Estruturas Metal-Orgânicas) os principais adsorventes.

O calor de adsorção é a energia liberada até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, ou seja, a taxa de moléculas que adsorvem em dado instante é igual à taxa de moléculas que passam por dessorção. Ele é uma propriedade que depende da natureza das interações entre adsorvente e adsorbato, quanto maior o calor de adsorção mais forte será a interação sólida/fluido. Valores altos para o calor de adsorção nem sempre são desejados, pois resultam em maior gasto energético no processo de regeneração do adsorvente, seja pela diminuição da pressão (PSA) ou pela diminuição da temperatura (TSA) (ARAUJO, 2004).

A adsorção, de acordo com a natureza das interações, pode ser classificada como física ou química (CASTELLAN, 1978). Na adsorção física ou fisissorção basicamente só existem forças de van der Waals e forças eletrostáticas, interações intermoleculares de menor intensidade onde nenhuma ligação química é formada. Enquanto na adsorção química ou quimissorção ocorre formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, liberando uma quantidade de energia maior que na fisissorção (CHOI *et al.*, 2001). A tabela 2.4 compara os tipos de adsorção.

**Tabela 2.4** – Comparação entre adsorção física e química

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixo calor de adsorção (2 – 10 kcal/mol)	Alto calor de adsorção (15 – 100 kcal/mol)
Não específica	Altamente específica
Mono e multicamadas	Monocamada
Baixas temperaturas	Grande faixa de temperaturas
Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível

Sem transferência de elétrons

Transferência de elétrons e formação de  
ligação química

---

Fonte: GONÇALVES (2011).

A quantidade de fluido adsorvido varia de acordo com a temperatura e a pressão que o sistema é submetido. Mantendo-se a temperatura constante e variando a pressão obtém-se uma curva de concentração chamada de isoterma de adsorção, uma curva importante que descreve o equilíbrio e relaciona a pressão com quantidade adsorvida. A partir da isoterma de adsorção o calor isotérico envolvido no processo pode ser estimado ou obtido experimentalmente.

O fluido que passa pelo processo de adsorção física pode ser quantificado por uma curva que relaciona a quantidade adsorvida (mols) com a quantidade de massa de sólido. Essa curva é chamada de isoterma de adsorção e depende das condições de equilíbrio do sistema: pressão, temperatura e da natureza das interações sólido-fluido.

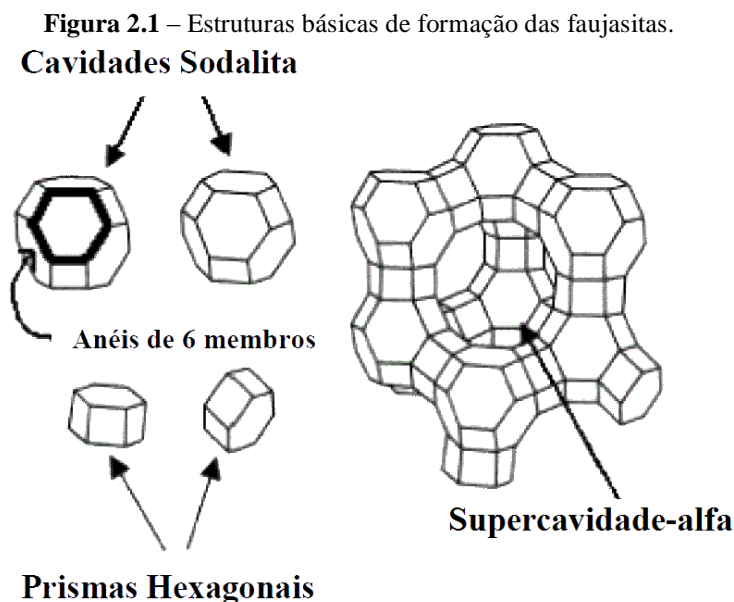
As isotermas experimentais da literatura apresentam formatos característicos para vários tipos de sistemas gás-sólido. O formato das isotermas experimentais é importante pois apresenta uma série de informações preliminares sobre a natureza do material e o comportamento da adsorção, sem que qualquer estudo aprofundado seja realizado. A IUPAC classificou o formato das isotermas em nove grupos, baseadas na adsorção de vapor em diversos materiais. Ocasionalmente outros formatos são encontrados, mas esses formatos podem ser obtidos como uma combinação dos comportamentos usuais. As isotermas dos tipos I, II, III, IV e V foram classificadas por Braunauer, Deming e Teller (1940). A fundamentação sobre a isotermas é descrita em Ruthven (2014).

### 2.3 – Faujasitas

As faujasitas são aluminossilicatos cristalinos com estabilidade e diâmetro de poro bem definido. É um adsorvente microporoso, com poros menores que 1,5 nm. Ela é formada por 192 tetraedros ( $\text{TiO}_4$ ) onde o centro (Ti) são átomos de silício ( $\text{SiO}_4$ ) ou alumínio ( $\text{AlO}_4^-$ ), enquanto os vértices oxigênio. Diferentes razões Si/Al podem ser produzidas, alterando a natureza e as propriedades da faujasita. Diante disso é possível classifica-las em dois grupos, X ou Y, onde para razão entre 1 e 1,5 são chamadas X e acima de 1,5 de Y (YANG, 2003).

A célula unitária de uma faujasita é obtida pela associação entre cavidades sodálita e prismas hexagonais que se interconectam. A junção dessas estruturas forma um poro maior

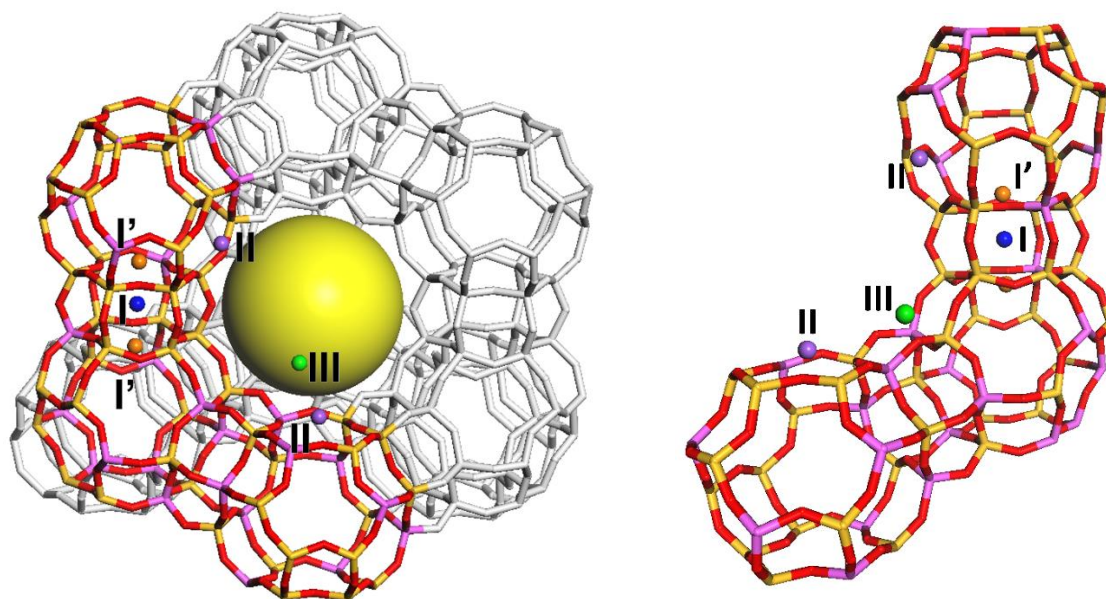
chamado de supercavidade-alfa (MARTINS E CARDOSO, 2006). A figura 2.1 apresenta as estruturas formadoras da faujasita e a supercavidade-alfa.



Fonte: MARTINS E CARDOSO (2006).

A supercavidade-alfa possui diâmetro entre 12 e 15 Å, o que confere grande especificidade a essa peneira molecular. A distribuição atômica da rede cristalina possui uma carga residual negativa proveniente dos tetraedros de alumínio ( $\text{AlO}_4^-$ ). O sistema é neutralizado por um processo de impregnação, que consiste na adição de cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos, entre outros. Os metais mais utilizados no processo de impregnação em faujasitas são Na, K, Ca e Mg (BRECK, 1974), a facilidade da realização da troca iônica é a principal vantagem deles em relação a outros metais. Os cátions se posicionam preferencialmente em regiões fixas e bem definidas chamadas de sítios. A figura 2.2 apresenta os sítios para os cátions de compensação.

**Figura 2.2** – Sítios de posicionamento dos cátions de compensação.  
I – Azul, I' – Laranja, II – Roxo, III – Verde.



O sítio I (azul) está posicionado no centro do prisma hexagonal, enquanto o I' (laranja) está na interface entre a sodálita e o prisma hexagonal. O sítio II (roxo) está posicionado nas janelas da sodálita, exposto a supercavidade-alfa. Por fim, o sítio III (verde) está dentro da supercavidade-alfa, entre 2 e 3 Å da região de intercessão entre o prisma hexagonal e a sodálita.

Yang (2003) e Lee *et al.* (2002) mostram a preferência dos cátions monovalentes pelos I' e II quando a zeolita possui elevadas razões Si/Al. Quando a quantidade de átomos de alumínio aumenta todos os sítios I' e II são preenchidos e inicia-se o preenchimento do sítio III. Cátions bivalentes tem preferência pelo sítio I e pelo sítio II. O trabalho de Vitale *et al.* (1997) apresenta um estudo aprofundado sobre esse comportamento. Os átomos que compõem a célula unitária podem ser agrupados em na fórmula atômica descrita abaixo:



Onde x é o número de átomos de alumínio e o número de cargas negativas a serem balanceadas, n representa a valência do cátion impregnado. O número de átomos de silício é complementar de modo que soma dos átomos de Si e Al deve ser 192. E o número de cátions metálicos a serem impregnados é igual a razão x/n.

As faujasitas normalmente são produzidas com íons de sódio, entretanto outras combinações podem ser obtidas. Utilizando outros metais pode-se dar uma maior

especificidade e seletividade ao adsorvente. Walton *et al.* (2006) utilizou troca iônica para obtenção de peneiras LiX e KX, Plevert *et al.* (1997) estudou exaustivamente a troca iônica e seus efeitos sobre adsorção em LiX e enquanto Zhu e Seff (2000) em KX.

## 2.4 – Simulação Molecular

A modelagem molecular é uma ferramenta computacional importante capaz de relacionar propriedades observadas a nível microscópicas com macroscópicas, permitindo o fortalecimento da base teórica, o desenvolvimento de modelos, o estudo de novas aplicações e soluções para otimização de processos. A descrição completa da teoria fundamental da modelagem molecular está presente no livro de Allen e Tildesley (1987).

A simulação molecular tem como base teórica os fundamentos da mecânica estatística e mecânica quântica. As duas teorias são consolidadas com modelos matemáticos robustos para resolução das complexas equações que descrevem os fenômenos físicos e químicos. Estudos utilizando a simulação molecular normalmente são mais simples e rápidos que estudos experimentais. As restrições de segurança e as faixas de trabalho demandam mais investimentos em equipamentos, matéria-prima e tempo. Em alguns casos a simulação molecular permite o cálculo de isotermas em minutos.

O desenvolvimento de técnicas de simulação aumentou exponencialmente nas últimas duas décadas, principalmente devido a alguns fatores, como: aperfeiçoamento das bases teóricas da mecânica estatística e da mecânica quântica, melhor fundamentação dos campos de força que relacionam as interações intermoleculares, e o crescimento da capacidade computacional. Todos esses fatores resultaram no desenvolvimento de algoritmos mais eficientes, tornando a modelagem molecular uma ferramenta poderosa para o estudo de muitos materiais e processos.

Entre suas principais aplicações pode-se citar: estudo da adsorção em condições de difícil ou impossível acesso experimental (elevadas condições de pressão e temperatura); estudos com materiais de natureza tóxica (agentes bioquímicos e gases venenos); aperfeiçoamento da base teórica para o desenvolvimento de novos materiais e processos; e testar limites de leis empíricas.

A modelagem molecular trata a adsorção como um processo em escala atômica (varia 1 nm à 1 µm) nas simulações. Os problemas em escala atômica são facilmente resolvidos utilizando o método de Monte Carlo (método estocástico) ou Dinâmica Molecular (onde as moléculas se movem naturalmente de acordo com as interações moleculares e segunda lei de



Newton). Ambos os métodos se baseiam na mecânica estatística, porém a dinâmica molecular considera as variações do momento linear e da energia como uma função do tempo. Na escala atômica a influência da distribuição eletrônica das moléculas pode ser negligenciada, essa consideração pode ser feita quando predomina a adsorção física, e as perturbações decorrentes dos elétrons são muito pequenas quando comparadas às interações moleculares.

Nesse trabalho utilizaremos a simulação de Monte Carlo (MC). Por ser um dos métodos mais consagrados da literatura e permitir determinar com facilidade propriedades de equilíbrio (FRENKEL E SMITH, 2002).

#### 2.4.1 – Simulação de Monte Carlo

As equações da mecânica estatística podem ser resolvidas utilizando ferramentas numéricas através do método de Monte Carlo, quando o sistema e suas variações não são dependentes do tempo. O MC foi desenvolvido nos Estados Unidos na década de 40 para resolver as equações da mecânica estatística clássica, e estudar o comportamento de uma quantidade finita de corpos rígidos em um sistema fechado (METROPOLIS, 1987). Embora ao longo da história outros métodos estatísticos simplificados já haviam sido utilizados para estudo de fenômenos físicos e químicos. O trabalho de Kelvin (1901) é um dos principais exemplos, em seu trabalho Kelvin analisou de forma simplificada a variação da temperatura e distribuição das moléculas em um volume de controle fechado. Esse trabalho foi o precursor dos teoremas que se tornaram as bases da mecânica estatística.

O algoritmo do método consiste em um processo de amostragem estatística, onde vários estados distintos são calculados. Para isso é necessário grande quantidade de passos e cálculos computacionais para que a energia e as propriedades dos diversos estados sejam calculados. Quando o MC foi desenvolvido o nível tecnológico dos equipamentos de cálculo limitava sua utilização. O grande tempo necessário para obtenção de resultados desencorajava estudos mais complexos. Mas a barreira tecnológica começou a ser rompida com a criação dos computadores eletrônicos, ENIAC (*Electronic numerical integrator and computers*). Eles eram cerca de 100 vezes mais rápidos que os computadores mecânicos utilizados nos primeiros cálculos.

Historicamente o método de Monte Carlo ficou mundialmente conhecido pela sua utilização no Projeto Manhattan (projeto que desenvolveu a bomba atômica). Centenas de computadores mecânicos foram utilizados para calcular os efeitos e a capacidade destrutiva das

reações de fusão e fissão nuclear. Após a segunda guerra mundial, com o advento dos ENIAC, Monte Carlo foi vastamente utilizado no desenvolvimento da bomba de hidrogênio.

O método de Monte Carlo é conhecido atualmente como algoritmo de Metropolis-Hasting para a distribuição de Boltzmann, utilizando cadeia de probabilidade de Markov. O estudo completo e as equações fundamentais do método estão descrito no trabalho de Metrópoles (1953). Para a utilização do MC na adsorção é necessário que o estado termodinâmico e o conjunto de propriedades físicas (temperatura e pressão) que definem o equilíbrio sejam especificados. Ou seja, é necessário definir o ensemble (conjunto de configurações com as mesmas propriedades termodinâmicas) que melhor representa o processo.

#### 2.4.1.1 – Simulação de Monte Carlo no Ensemble grande canônico

O ensemble pode ser definido como o conjunto de configurações que possuem o mesmo estado termodinâmico, porém as configurações moleculares não são necessariamente iguais. A medida que o número de membros em um ensemble se torna muito grande a adsorção pode ser calculada. A média dos valores individuais de cada amostra fornece o número de moléculas e os valores de energia do sistema. Quanto maior o número de amostras, mais representativo é o sistema e mais próximo o valor calculado estará do resultado obtido experimentalmente (quando o equilíbrio for atingido). Existem vários ensembles que são diferentes entre si pelas propriedades que especificam o estado termodinâmico.

No ensemble canônico o estado termodinâmico é especificado pelo número de moléculas ( $N$ ), volume ( $V$ ) e pela temperatura ( $T$ ). Enquanto o ensemble grande canônico pelo potencial químico ( $\mu$ ),  $V$  e  $T$ . O ensemble canônico é utilizado em sistemas fechados enquanto o grande canônico em sistemas abertos. Para o estudo da adsorção, considera-se o sistema aberto, sendo o grande canônico indicado para sistemas onde ela é estudada. O conceito inicial foi lançado por Boltzmann e o termo foi sugerido por Gibbs.

A idéia da simulação da adsorção de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico pode ser simplificada imaginando o transporte de moléculas entre dois reservatórios. O primeiro contém o fluido livre e o segundo é o volume de controle onde a estrutura atômica do adsorvente está contida, esse volume de estudo é chamado de célula de simulação. Durando o processo as moléculas podem ser adicionadas, extraídas, transladas ou rotacionadas dentro da célula de simulação, de modo que o gás adsorvido tenha as mesmas propriedades termodinâmicas do fluido livre.

A primeira configuração da célula de simulação é gerada de forma randômica, as moléculas são adicionadas posteriormente de forma aleatória, em seguida para cada novo movimento as moléculas são acessadas e as variações de energia ( $\Delta U$ ) do sistema são medidas. Movimentos onde  $\Delta U$  é negativo mostram que a nova configuração é mais estável, e conseqüentemente, mais provável que o estado anterior, logo o movimento será aceito. Em casos onde  $\Delta U$  é positivo o movimento pode ser aceito ou rejeitado, a probabilidade de ocorrência desse movimento é comparada com um número escolhido aleatoriamente dentro de um intervalo fixo, normalmente entre 0 e 1. Caso a probabilidade possua um valor menor que o número aleatório escolhido o movimento é aceito, caso contrário será rejeitado. A probabilidade para movimentos de adição ( $P_A$ ) e destruição ( $P_D$ ) no GCMC são convencionalmente descritas pelas equações 2.2 e 2.3.

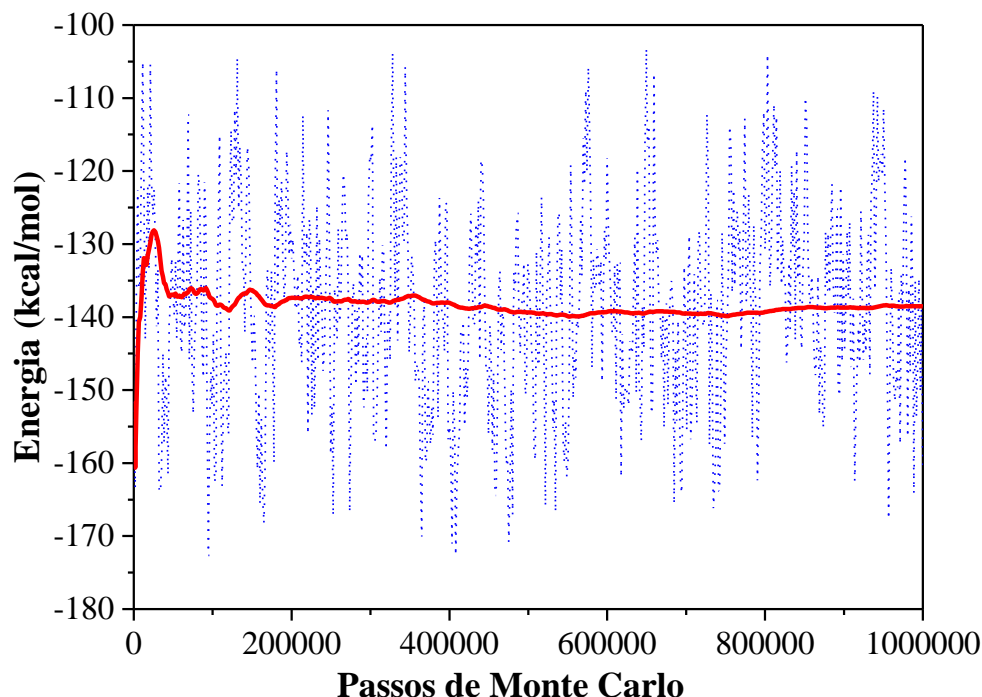
$$P_A = \exp \left\{ -\beta(\Delta U) - \ln \left( \frac{N+1}{\beta f V} \right) \right\} \quad (2.2)$$

$$P_D = \exp \left\{ -\beta(\Delta U) + \ln \left( \frac{N+1}{\beta f V} \right) \right\} \quad (2.3)$$

Nas equações acima temos que  $\beta = 1/(kT)$  é a constante de Boltzmann,  $\Delta U$  a diferença de energias entre os estados,  $N$  é o número de moléculas dentro da caixa de simulação,  $f$  é a fugacidade e  $V$  o volume.

Durante a simulação um passo de Monte Carlo ocorre quando todas as moléculas do sistema são acessadas, sendo a sua posição alterada ou não. O equilíbrio é atingido quando a energia e o número de moléculas sofrem uma variação muito pequena dentro da célula de simulação, flutuando em torno de um valor médio. Ao final da simulação  $\mu$  e  $T$  são iguais no reservatório e na caixa de simulação. Durante a simulação é gerado um gráfico que descreve sua evolução, mostrando o valor de energia calculado no sistema a cada passo de MC. A figura 2.3 apresenta um gráfico de evolução padrão.

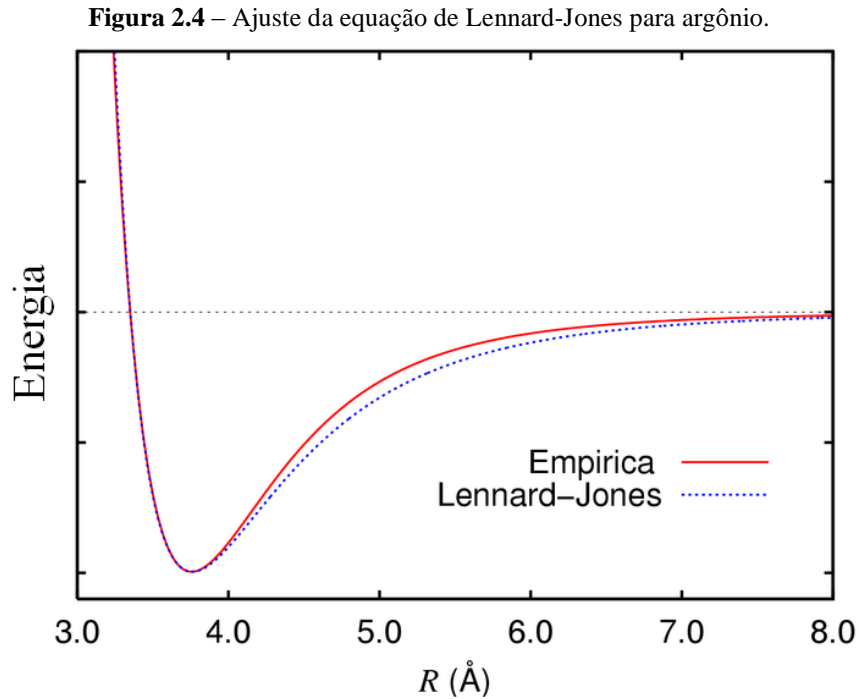
Figura 2.3 – Gráfico de evolução de Simulação de Monte Carlo.



A energia do sistema pode ser calculada como o somatório da energia potencial e eletrostática existente entre os átomos do adsorbato e adsorvente. Existem vários modelos empíricos e matemáticos que descrevem a interação entre dois átomos, o mais consagrado e utilizado na simulação molecular é o modelo de Lennard-Jones, por sua simplicidade e precisão obtida quando comparado com resultados experimentais.

#### 2.4.1.2 – Potencial de Lennard-Jones

Quando dois átomos neutros interagem entre si, existe uma energia associada às forças de atração e repulsão entre eles. Essas forças são inversamente proporcionais a distância entre o centro dos átomos. Sabe-se que quando a distância é muito pequena as forças de repulsão tornam-se muito grandes, e em distancias maiores as forças de atração são mais pronunciadas. A equação de Lennard-Jones (LJ) foi proposta em 1924 e tem fundamentação empírica. Ela descreve esse comportamento para gases, obtendo sucesso na determinação dos valores de energia para muitos deles. A Figura 2.4 compara valores experimentais com o ajuste utilizando LJ, para dímeros de argônio.



O modelo matemático do potencial de Lennard-Jones é apresentado na equação 2.4.

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

Na equação  $\varepsilon_{ij}$  é o parâmetro energético,  $\sigma_{ij}$  é o diâmetro molecular no qual a energia de interação é nula,  $r_{ij}$  é a distância entre os centros moleculares  $i$  e  $j$ . A energia de repulsão é descrita por  $4\varepsilon_{ij}(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12}$ , enquanto  $-4\varepsilon_{ij}(\sigma_{ij}/r_{ij})^6$  é o termo de atração.

Os valores de  $\varepsilon_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$  são funções dos parâmetros unitários e podem ser determinados tomando os parâmetros de cada átomo. A regra Lorentz-Berthelot é uma regra empírica que descreve esse comportamento. Os valores podem ser calculados pela equação 2.5 e 2.6.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.5)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.6)$$

O cálculo do potencial quando os átomos possuem cargas, pode ser modelado acrescentando à equação 2.4 o termo da energia eletrostática como apresentado na equação 2.6.

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

Onde  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas atômicas.

Para o cálculo da variação da energia total ( $\Delta U = U_2 - U_1$ ) da célula de simulação de MC, considerando um estado qualquer (1) e seu sucessor (2), considera-se  $U$  como o somatório dos potenciais de interação entre todos os átomos dentro de um raio de corte (*cutoff*). Esse raio de corte é utilizado para diminuir o custo computacional e está fundamentado no comportamento da equação do potencial ( $V(r_{ij})$ ), que é inversamente proporcional a distância entre o centro dos átomos ( $r_{ij}$ ). Para grandes distâncias o valor de  $V(r_{ij})$  será muito pequeno (próximo a zero), como pode ser observado na figura 2.6.

#### 2.4.1.3 – Campos de força da literatura e metodologias de ajuste de parâmetros

Um campo de força é um conjunto de parâmetros que descrevem o comportamento energético dos elementos ou átomos. Existem vários modelos de campos de força descritos na literatura, eles foram desenvolvidos para uma aplicação específica ou para um sistema com características bem definidas. Atualmente existem diversas metodologias para a determinação dos parâmetros de campo de força, mas duas são consideradas mais importantes. A primeira metodologia utiliza o cálculo *ab initio* para obter curvas de energia potencial de interação entre dois átomos, ou curvas de probabilidade que posteriormente serão ajustadas fornecendo os parâmetros do campo de força (MAURIN *et al.*, 2005b e FANG *et al.*, 2013); o segundo utiliza as isotermas experimentais como base para o ajuste dos parâmetros. Os métodos empíricos podem utilizar métodos matemáticos para resolução de sistemas de equação, conseguindo assim determinar os parâmetros do campo de força (GARCIA-SANCHEZ *et al.*, 2009), ou analisar um conjunto de parâmetros capazes de ajustar isotermas ou curvas de potencial (WATANABE *et al.*, 1995; KISELEV E DU, 1981).

Os métodos *ab initio* ou métodos quânticos utilizam as equações da mecânica quântica para calcular a energia das interações intermoleculares em uma distância específica. Fazendo variar a distância é possível obter um curva Energia vs. Distância, chamada de curva de potencial. Ela pode ser ajustada pelo modelo de Lennard-Jones, fornecendo os parâmetros do campo de força. Esse método tem com vantagens: as isotermas precisas, a representação da

variação com a temperatura, os calores de adsorção apresentam valores próximos aos experimentais, além de reproduzir as interações e a energia dos sítios de adsorção na estrutura cristalina. Mas a sua principal desvantagem é possuir transferibilidade limitada, os parâmetros utilizados não podem ser facilmente aproveitados quando alguma variável do sistema muda. Para outros adsorbatos ou até mesmo adsorventes semelhantes, quando ocorrem variações na estrutura cristalina, será necessário refazer todas as etapas de cálculo e obter novos parâmetros de campo de força.

O ajuste empírico por modelos matemáticos utiliza métodos de resolução de sistemas de equações lineares ou não lineares para calcular parâmetros que ajustem as isotermas experimentais. Sua principal vantagem é a simplicidade com que as isotermas calculadas são obtidas. Esse modelo se mostra promissor para transferibilidade principalmente para materiais da mesma família e com estruturas próximas, mas quando se deseja transferir para outros adsorbatos os parâmetros necessitam ser recalculados. Existem duas desvantagens na utilização desse método: A principal é a perda do significado físico dos parâmetros, em alguns casos o parâmetro geométrico podem variar em faixas muito amplas; e para a representação de um sistema muito amplo será necessário um número elevado de isotermas para resolução do sistema de equações.

O ajuste empírico derivado da análise de parâmetros se baseia na seleção criteriosa de um sub-conjunto de isotermas que descrevem eventos de adsorção críticos. Ele utiliza um campo de força como referência para ajustar os parâmetros de modo a reproduzir as isotermas experimentais, sem que o significado físico do modelo seja perdido. A principal vantagem desse modelo é a transferibilidade. Normalmente parâmetros empíricos possuem uma faixa ampla de valores investigados e parâmetros mais representativos são selecionados de forma que a precisão das isotermas seja mantida. A principal desvantagem é o enorme número de parâmetros que precisam ser ajustados causando maior esforço computacional. A seleção de hipóteses simplificadoras é muito utilizada para diminuir o número de parâmetros e o esforço computacional, mas a escolha inadequada delas pode acarretar em distorções nas energias e na localização dos sítios de adsorção.

Existem inúmeros modelos de campo de força empíricos desenvolvidos na literatura pra resolução de problemas, entre eles os modelos mais conhecidos são o UFF (RAPPÉ *et al.*, 1992), o Dreiding (MAYO *et al.*, 1990), o CVFF (DAUBER-OSGUTHORPE *et al.*, 1988), e o PCFF (SUN *et al.*, 1994; HILL AND SAUER, 1994). Abaixo segue uma breve descrição desses modelos.

O *Universal Forcefield* (UFF) foi desenvolvido por Rappé *et al.* e colaboradores

utilizando regras empíricas. A equação de Lennard-Jones descreve as interações de van der Waals, enquanto as cargas são consideradas pontuais, sendo modeladas pela equação de Coulomb. Ele é moderadamente acurado para o cálculo da energia de diferentes moléculas orgânicas. Para os principais grupos de compostos inorgânicos e para complexos metálicos sua utilização é recomendada. Mas onde ele é mais importante são para sistemas organometálicos e para sistemas onde os parâmetros de campo de força são desconhecidos.

O *Dreiding* foi desenvolvido por Mayo e colaboradores, tendo sua base teórica e desenvolvimento baseado em regras simples de hibridização para diferentes coordenações atômicas. As interações de van der Waals são descritas utilizando a equação de Lennard-Jones, as cargas são pontuais, similar ao UFF. A grande diferença está nos parâmetros do hidrogênio que utilizam a equação de Lennard-Jones em seu formato 12-10. O *Dreiding* é indicado para compostos orgânicos e biológicos. Para os principais grupos inorgânicos correlaciona de maneira satisfatória vários modelos experimentais, porém não é indicado para sistemas cristalinos.

O *Consistente-Valence Forcefield* (CVFF) foi desenvolvido tomando como base as interações e a geometria de aminoácidos, água e outros grupos funcionais importantes. Sua utilização é indicada para sistemas orgânicos e biológicos, principalmente proteínas. Ele utiliza uma equação complicada para a determinação das forças de van der Waals e eletrostáticas, o que desencadeia um elevado custo computacional, porém aumenta a acurácia do campo de força. Ele também apresenta parâmetros que podem ser utilizados em simulações que envolvem sílicas, alumino-silicatos e argilas em geral.

O *Polymer Consistent Forcefield* (PCFF) foi desenvolvido tomando como base o *clay-FF91* e é especializado em cálculo que materiais poliméricos e substâncias orgânicas, desde resinas e polissacarídeos até as substâncias metal-orgânicas mais comuns. Ele utiliza a equação de Lennard-Jones para o ajuste de parâmetros. Sun e colaboradores desenvolveram e validaram os parâmetros para diversos grupos orgânicos entre eles: Carbonatos, uretanos, siloxanos e ureias; enquanto Hill e Sauer utilizaram o mesmo modelo para zeolitas, onde os parâmetros para os cátions de compensação foram ajustados utilizando as interações dentro da estrutura cristalina e as constantes elásticas.

Assim como nos modelos empíricos existem vários trabalhos na literatura que utilizam a determinação de parâmetros por cálculos quânticos, porém dois deles merecem destaque. O trabalho de Sillar *et al.* (2009) utiliza uma metodologia inovadora para a construção e determinação de parâmetros capazes de representar a adsorção de hidrogênio em MOF-5. O autor utiliza um pequeno fragmento da estrutura (Cluster), porém extremamente representativo



para os sítios de adsorção, permitindo determinar a energia de interação entre o hidrogênio e a estrutura da MOF. Assim uma curva potencial foi obtida e posteriormente ajustada determinando o conjunto de parâmetros do campo de força. As isotermas de adsorção obtidas foram surpreendentes obtendo bons resultados, um pouco mais acurados que outros trabalhos utilizando metodologias empíricas.

Outro trabalho inovador foi o trabalho de Kim *et al.* (2014) onde os parâmetros de campo de força foram obtidos utilizando parâmetros que fossem capazes de ajustar a distribuição de probabilidade obtida utilizando *Density Functional Theory* (DFT). O modelo desenvolvido foi testado para diversos sistemas: Adsorção de CO<sub>2</sub> em Fe-MOF-74; CO<sub>2</sub> em Mg-MOF-7; e metano em diversas zeolitas. Essa metodologia é trabalhosa e dispendiosa sendo necessário um grande poder computacional porém utilizam um meio mais completo e preciso para o cálculo de isotermas e calores de adsorção.

#### 2.4.1.4 – Simulação molecular em Faujasitas. Breve histórico

Não é raro encontrar na literatura estudos da adsorção de gases em faujasitas, onde parâmetros de campo de força ( $\epsilon$  e  $\sigma$ ) são avaliados com objetivo de desenvolver modelos que representem as propriedades termodinâmicas da adsorção. O primeiro trabalho que definiu de forma simples um modelo de campo de força foram os trabalhos de Kiselev e Colaboradores (BEZUS *et al.*, 1973 e BEZUS *et al.*, 1978). Em seus trabalhos Kiselev determinou de forma empírica os parâmetros de campo de força para metano e etano em faujasitas sódicas. Sua principal contribuição foi considerar que as interações entre os átomos do adsorbato e os de silício e alumínio da faujasita podiam ser desconsideradas, avaliando apenas as interações com os átomos de oxigênio e sódio. Esta aproximação razoável diminuiu o custo computacional facilitando o cálculo de isotermas e sítios de adsorção.

Utilizando a mesma metodologia utilizada por Kiselev, Watanabe *et al.* (1995) desenvolveram um campo de força capaz de representar a adsorção de nitrogênio, oxigênio e argônio, gerando isotermas nas zeólitas A, X e Y. O método de obtenção dos parâmetros utilizou o aprimoramento empírico desenvolvido por Razmus e Hall (1991). O aprimoramento consiste em um aperfeiçoamento do parâmetro atrativo de LJ, tornando-o uma função da polarizabilidade dos pares atômicos que interagem. Esse passo foi importante pois assinalou parâmetros diferentes de zero para Si e Al ( $\epsilon_{Si}=0,037$ ;  $\sigma_{Si}=0,67$ ;  $\epsilon_{Al}=0,038$ ;  $\sigma_{Al}=1,016$ ), apesar de uma contribuição pequena dos parâmetros.

Jaramillo e Auerbach (1999) propuseram um novo modelo de campo de força. Eles estudaram a adsorção de HFC em faujasitas e perceberam que os cátions de compensação para esses compostos não poderiam ser tratados como corpos rígidos. Baseados no campo de força desenvolvido por Catlow *et al.* (1991), eles estudaram o movimento dos cátions entre os sítios utilizando Dinâmica Molecular (DM) e estudos experimentais. O movimento dos cátions de compensação foi representado por um novo conjunto de parâmetros denominados *Short-Range*.

Calero *et al.* (2004) desenvolveu um modelo de campo de força através de ajuste de isotermas. Em seu trabalho utilizando um programa de resolução de sistemas de equações foi possível obter parâmetros robustos que calcularam o calor de adsorção e isoterma para alcanos de forma precisa. A estrutura não foi tratada como corpo rígido, assim os átomos poderiam se locomover por toda a célula de simulação. Para ordenar o movimento dos átomos na célula unitária utilizou-se os parâmetros harmônicos para controlar o comprimento e a torção das ligações, enquanto os cátions de compensação estavam livres para adquirir a posição mais estável.

Maurin, Llewellyn e Bell (2005)<sup>b</sup> foram os precursores da utilização de métodos *ab initio* na determinação de parâmetros de campo de força para CO<sub>2</sub> em faujasitas. Os parâmetros de LJ foram obtidos através do ajuste da curva da energia potencial utilizando o Cadpac. Tanto as interações adsorbato-adsorbato e adsorvente-adsorbato foram utilizadas no ajuste dos parâmetros. Posteriormente o campo de força foi transferido para N<sub>2</sub> em outras faujasitas (KX, LiX, CaX e BaX), os resultados obtidos mostraram o comportamento dos parâmetros e sua transferibilidade (MAURIN *et al.* 2005a).

Outro modelo que utiliza métodos de resolução numérica de sistemas lineares foi desenvolvido por García-Sánchez *et al.* (2009). As cargas e os parâmetros de interações sólido-fluido foram ajustados usando *Downhill Simplex Method* e o método de Monte Carlo. Os parâmetros ajustados obtiveram excelente precisão. O modelo proposto inicialmente foi desenvolvido para representar a adsorção de CO<sub>2</sub> em zeolito 4A (LTA), mas seus parâmetros se mostram transferíveis para faujasitas sódicas.

Pillai *et al.* (2010) utilizou um conceito novo para os cálculos dos parâmetros de interação. Os parâmetros do Si, Al e dos cátions de compensação foram calculados utilizando uma regra empírica, seguindo a mesma metodologia utilizada por Plant *et al.* (2006). Plant sugeriu uma equação capaz de relacionar a polarizabilidade, o raio iônico e os parâmetros de LJ de um elemento de referência para deduzir os parâmetros de campo de força de qualquer outro elemento. Pillai escolheu o oxigênio como referência e calculou os parâmetros para os outros elementos. Os valores de referência selecionados foram os parâmetros de Maurin *et al.*

(2005)b, assim como as cargas para o modelo. Pillai *et al.* estudou a adsorção de CO, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em zeolito X com diferentes cátions de compensação. Posteriormente o campo de força de Pillai foi aperfeiçoado para obter melhores resultados para a adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (PILLAI *et al.*, 2012).

Recentemente, Fang *et al.* (2012) desenvolveram um campo de força para a predição da adsorção em zeolitas usando *Periodic Dispersion-Corrected* DFT. Esse aprimoramento na metodologia utiliza toda a célula unitária do cristal, obtendo informação mais completa das propriedades dos materiais que, segundo o autor, era perdida com a utilização parcial do cristal (Cluster). A metodologia de cálculo é extensa, porém reproduzível. Fang posicionou randomicamente uma molécula de CO<sub>2</sub> em uma célula unitária de chabazita (Si-CHA) e calculou a energia. Esse processo de cálculo foi repetido 400 vezes, e ao final de cada DFT os parâmetros de LJ eram obtidos. A média dos valores calculados para cada parâmetro fornece o valor do parâmetro do campo de força. Com essa metodologia Fang *et al.* (2013) desenvolveram um campo de força partindo de LTA-4A para CO. Os parâmetros foram testados para a adsorção de CO<sub>2</sub> em NaX e NaY obtendo isotermas muito próximas as isotermas experimentais.

A tabela 2.5 apresenta os principais trabalhos na literatura onde a adsorção foi estudada em faujasitas utilizando a simulação molecular.

**Tabela 2.5** – Estudos da literatura sobre adsorção em faujasitas.

<b>Trabalho</b>	<b>Campo de força</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Cátions</b>
<b>Bezus <i>et al.</i> (1973)</b>	Kiselev <i>et al.</i>	Benzeno, Tolueno e Xilenos	Rígidos
<b>Bezus <i>et al.</i> (1978)</b>	Kiselev <i>et al.</i>	Benzeno	Rígidos
<b>Klein <i>et al.</i> (1994)</b>	Kiselev <i>et al.</i>	Benzeno, tolueno e xilenos	Rígidos
<b>Watanabe <i>et al.</i> (1995)</b>	Watanabe <i>et al.</i>	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Argônio	Rígidos
<b>Jaramillo e Auerbach (1999)</b>	Jaramillo <i>et al.</i>	HFC	Livres
<b>Jaramillo <i>et al.</i> (2001)</b>	Jaramillo <i>et al.</i>	HFC	Livres
<b>Calero <i>et al.</i> (2004)</b>	Calero <i>et al.</i>	Alcanos	Livres
<b>Beauvais <i>et al.</i> (2005)</b>	Jaramillho e Auerback	Água	Livres
<b>Maurin <i>et al.</i> (2005)a</b>	Maurin <i>et al.</i>	N <sub>2</sub>	Rígidos
<b>Maurin <i>et al.</i> (2005)b</b>	Maurin <i>et al.</i>	CO <sub>2</sub> , Ar, CH <sub>4</sub>	Rígidos

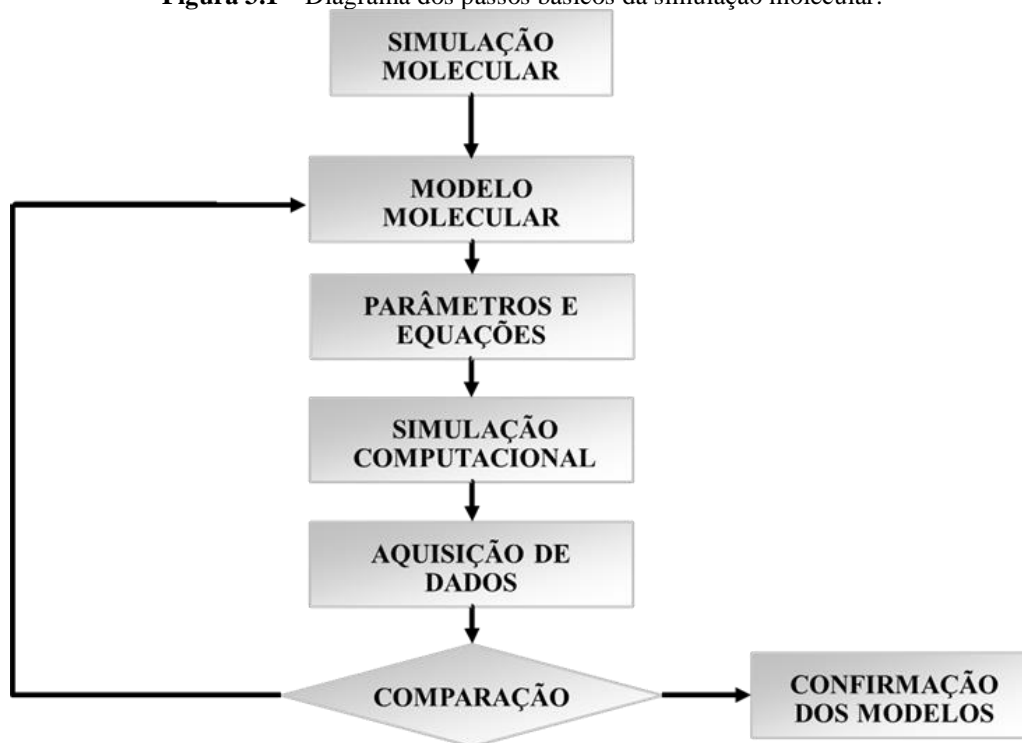
<b>Di Lella <i>et al.</i> (2006)</b>	Jaramillho e Auerback adaptado	Água	Livres
<b>Granato <i>et al.</i> (2007)</b>	Calero <i>et al.</i>	Propano e Propeno	Livres
<b>Zeng <i>et al.</i> (2007)</b>	Kiselev <i>et al.</i>	Benzeno	Rígido
<b>Cosoli <i>et al.</i> (2008)</b>	Cvff_aug	H <sub>2</sub> S	Livres
<b>Granato <i>et al.</i> (2008)</b>	Calero <i>et al.</i>	Isobuteno e Buteno	Livres
<b>Ghoufi <i>et al.</i> (2009)</b>	Maurin <i>et al.</i>	CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>	Rígido
<b>Zhang <i>et al.</i> (2009)</b>	Kiselev <i>et al.</i>	Benzeno	Rígido
<b>García-Sánchez <i>et al.</i> (2009)</b>	Adaptado Calero <i>et al.</i>	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>	Livres
<b>Pillai <i>et al.</i> (2010)</b>	Adaptado Maurin <i>et al.</i> e Plant <i>et al.</i>	CO, CH <sub>4</sub> e N <sub>2</sub>	Livre
<b>Pillai <i>et al.</i> (2012)</b>	Adaptado Maurin <i>et al.</i> e Plant <i>et al.</i>	CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub>	Livre
<b>Zhang <i>et al.</i> (2014)</b>	Calero <i>et al.</i> e Garcia-Sanchez <i>et al.</i>	CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>	Livre
<b>Gomes <i>et al.</i> (2014)</b>	UFF adaptado	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> .	Rígido

### 3 – METODOLOGIA E MODELOS

#### 3.1 – Metodologia

Para que a simulação obtenha resultados consistentes e possa ser facilmente reproduzida, é necessário que alguns passos sejam seguidos. Inicialmente os modelos moleculares devem ser desenvolvidos, eles podem ser modelos empíricos, validados por equações que ajustam o equilíbrio líquido-vapor, ou desenvolvidos por método *ab initio*. O segundo passo é a escolha dos parâmetros de campo de força e o modelo de cargas que serão utilizados, as condições de temperatura, pressão e em misturas a composição dos adsorbatos. Em seguida o algoritmo padrão de Monte Carlo pode ser utilizado para calcular isotermas e calores de adsorção. Os resultados obtidos são comparados com isotermas experimentais ou com outros modelos já validados da literatura. Após a etapa de validação o modelo de campo de força e a metodologia de simulação é confirmada. A Figura 3.1 apresenta os passos básicos da simulação molecular.

Figura 3.1 – Diagrama dos passos básicos da simulação molecular.



Fonte: SILVINO, 2011.

Mas a princípio, antes mesmo de aplicar os passos básicos a consideração e hipóteses do modelo devem ser especificadas.

### 3.1.1 – Considerações e Hipóteses do modelo

Para a seleção e escolha das considerações importantes e hipóteses do modelo, é necessário enumerar algumas características da adsorção em faujasitas observadas na literatura.

Isotermas experimentais para a FAU a baixa pressão estão presentes em toda a literatura para CO<sub>2</sub> (WALTON *et al.*, 2006; HYUN AND DANNER, 1982; CAVENATI *et al.*, 1994, KIM *et al.*, 1994), N<sub>2</sub> (JAYARAMAN *et al.*, 2002; CAVENATI *et al.*, 2004; LLEWELLYN E MAURIN, 2005, KIM *et al.*, 1994), CH<sub>4</sub> (CAVENATI *et al.*, 2004; PILLAI *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2012), O<sub>2</sub> (JAYARAMAN *et al.*, 2002) e H<sub>2</sub>S (CRUZ *et al.*, 2005).

Esses estudos são usados como base para comparação com isotermas simuladas dos modelos de campo de força desenvolvidos por Jaramillo *et al.*, Calero *et al.*, Maurin *et al.*, García-Sánchez *et al.* e Fang *et al.* Todos os autores tiveram compromisso com a precisão das isotermas de CO<sub>2</sub>, principalmente na zona de alta pressão, mas uma propriedade física importante é perdida quando a razão Si/Al varia de X para Y. A baixa pressão as isotermas de NaX e NaY apresentam um ponto de cruzamento em 53 kPa (WALTON *et al.*, 2006). Esse ponto de cruzamento apresenta uma relação importante para o estudo da transferência de modelos de simulação entre razões Si/Al diferentes. Ele normalmente é perdido quando a parametrização do campo de força acontece utilizando uma única estrutura. Outro problema no processo de transferência de campos de força é a especificidade dos parâmetros. Os parâmetros de Calero *et al.*, Maurin *et al.* e Fang *et al.* foram desenvolvidos para CO<sub>2</sub>, quando o adsorbato de estudo é alterado uma nova parametrização se faz necessária.

Para superar essas dificuldades é necessário desenvolver uma estratégia que permita o desenvolvimento de parâmetros transferíveis para diferentes razões Si/Al, e que sejam facilmente reparametrizados quando os gases forem alterados. Abaixo as considerações utilizadas nesse trabalho são descritas:

1. A escolha de parâmetros baseados nos campos de força desenvolvidos na literatura é essencial. Eles permitem entender o comportamento e fornecem a ordem de grandeza para os novos parâmetros. Nesse trabalho o UFF será utilizado como referência para os parâmetros do cristal. O próximo passo é selecionar modelos moleculares que representem as propriedades físicas das moléculas dos adsorbatos (Equilíbrio líquido-vapor e momento Quadrupolo);
2. A otimização dos parâmetros para ajustar isotermas experimentais (metodologia empírica) parece ser um caminho simples para representar o cruzamento das isotermas de CO<sub>2</sub> em NaX e NaY a baixa pressão (inferior a

100 kPa). O ponto de cruzamento tem significado similar a um ponto de inflexão, pois está relacionado com as forças intermoleculares, o número de cátions no cristal e o volume disponível dentro do poro do material. A baixa pressão o número de moléculas no sistema é pequeno sendo mais intensas as interações solido-fluido. Com o aumento da pressão ocorre uma transição onde as interações fluido-fluido se tornam importantes. O uso do ponto de inflexão fornece uma base física consistente, e evita o desenvolvimento de parâmetros sem significado físico (DUBBELDAM *et al.*, 2004).

3. Apenas o parâmetro de energia dos átomos de Si e Al podem ser reparametrizados para ajustar a adsorção em outros gases. O seu valor estará dentro de uma faixa limitada, com valor mínimo de zero e o valor máximo igual ao proposto pelo UFF. A única exceção será a adsorção de H<sub>2</sub>S, as cargas do sitio III foram diminuídas para representar o sistema real.
4. A estrutura de todos os modelos moleculares foram consideradas rígidas. Wong-*Ng et al.* (2013) apresenta um estudo da migração dos cátions do II para outras regiões do poro. Curiosamente o autor descobriu que dos 28 cátions do sítio II apenas 7 alteraram sua posição para o sítio III. O estudo foi realizado em NaY a temperatura ambiente e pressão inferior a 100 kPa.

### 3.1.2 – Detalhes Computacionais

O método de Monte Carlo foi utilizado para o cálculo de propriedades de equilíbrio e isothermas de adsorção. O algoritmo padrão fornece isothermas absolutas sendo necessário o cálculo do excesso. A quantidade adsorvida nada mais é que a subtração entre o total de moléculas e o número de moléculas relacionadas com a densidade do gás (relacionada com P e T) que pode ser calculada pela equação de Peng-Robinson (Davies e Seaton, 1998).

As simulações foram realizadas em um microcomputador Dell workstation (Intel Xeon Quad-Core) utilizando o modulo *Sorption* do *Materials Studio* (Accelrys Inc). Foram usados  $5 \cdot 10^6$  e  $2,5 \cdot 10^6$  passos de Monte Carlo na fase de equilibração e produção respectivamente. O cut-off é de 12,5 Å enquanto o *low cut-off* 0,4 Å, esses valores são similares aos utilizados por Liu e Yang (2007) e Calero *et al.*, (2004).

### 3.2 – Modelos

Os modelos foram divididos em duas seções principais. A primeira descreve os modelos dos adsorventes, sua estrutura cristalina, o posicionamento dos cátions de compensação nos sítios, as cargas para os átomos do sistema e os parâmetros de campo de força desenvolvidos para CO<sub>2</sub>. A segunda parte apresenta os modelos dos adsorbatos (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e suas principais características.

#### 3.2.1 – Adsorventes

##### 3.2.1.1 – Estrutura da Faujasita

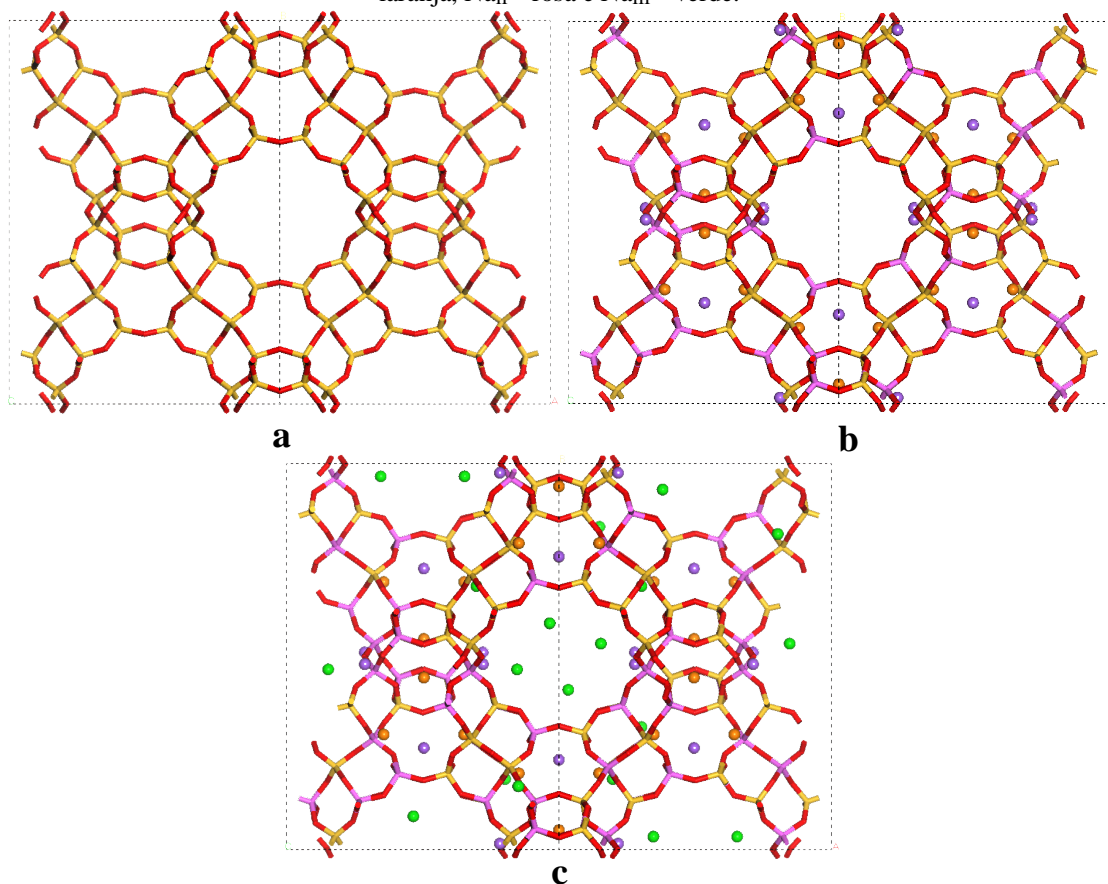
A estrutura cristalina para a faujasita foi construída tomando como base o modelo estrutural desenvolvido por Fitch *et al.* (1986), esse modelo foi utilizado em outros trabalhos de simulação molecular (MAURIN *et al.*, 2005b; GARCÍA-SÁNCHEZ *et al.*, 2009; WATANABE *et al.*, 1995). O posicionamento dos átomos dentro da célula unitária foi obtido utilizando difração de nêutrons de alta resolução e permitiu determinar os sítios de adsorção e o posicionamento dos cátions de compensação. Em seu trabalho Fitch estudou a adsorção de benzeno na faujasita NaY como razão Si/Al igual a 2,43.

Os átomos do sistema de simulação são corpos rígidos, e os átomos de alumínio são distribuídos seguindo a regra de Lowenstein (1954), que impede a existência de ligações do tipo Al – O – Al. O grupo cristalográfico é o Fd3m com configuração de origem secundária. As cavidades sodalitas foram bloqueadas, esse processo impede que o método insira moléculas em uma região onde os gases estudados geralmente não adsorvem (única incerteza é sobre o H<sub>2</sub>S).

Os cátions de compensação são distribuídos simetricamente nos sítios I, I', II e III (Figura 2.4). Para as Na-Fau a distribuição seguiu os estudos de Zhu e Seff *et al.* (1999), Di Lella *et al.* (2006) e Vitale *et al.* (1997). Para o desenvolvimento dos parâmetros do campo de força, estruturas NaX, NaY e USY utilizadas nas simulações para o CO<sub>2</sub>: NaX com razão Si/Al de 1,23 (Na<sub>86</sub>Al<sub>86</sub>Si<sub>106</sub>O<sub>384</sub>); NaY 2,31 (Na<sub>58</sub>Al<sub>58</sub>Si<sub>134</sub>O<sub>384</sub>), igual ao reportado do trabalho de Fitch *et al.* (1986); e USY com razão aproximadamente 1000 (Si<sub>192</sub>O<sub>384</sub>). Os átomos de sódio foram posicionados randomicamente nos sítios para cada uma das estruturas. A figura 3.2 apresenta os modelos para as estruturas da USY (a), NaY e NaX.



**Figura 3.2** – Estrutura das faujasitas. (a) USY, (b) NaY e (c) NaX. Si – amarelo, Al – rosa, O – vermelho, Na<sub>I</sub> – laranja, Na<sub>II</sub> – rosa e Na<sub>III</sub> – verde.



Para NaX uma segunda estrutura com razão Si/Al 1,49 ( $\text{Na}_{77}\text{Al}_{77}\text{Si}_{115}\text{O}_{384}$ ) foi utilizada. Esse modelo foi utilizado para representar a estrutura utilizada por Cruz *et al.* (2005).

O trabalho de Maurin *et al.* (2005) apresenta uma metodologia de transferência de parâmetros de um campo de força, desenvolvido para calcular isotermas de  $\text{N}_2$  em Na-FAU, para outros cátions de compensação. Maurin apresenta isotermas experimentais e uma regra empírica que pode ser utilizada para calcular os parâmetros dos outros cátions a partir dos parâmetros do sódio. A adsorção foi medida em NaX, LiX, KX, CaX, MnX, SrX e BaX, todos com razão Si/Al igual a 1. Uma descrição mais detalhada da transferência dos parâmetros proposta por Maurin *et al.* são apresentados na seção 4.7.

O posicionamento dos cátions e a distribuição para essas novas estruturas são ligeiramente diferentes da NaX. Para os átomos de Li o posicionamento proposto por Plévert *et al.* (1997) foi aplicado, enquanto o potássio (K) o trabalho de Zhu e Seff (2000). Os cátions bivalentes foram baseados no posicionamento para CaX estudado por Vitale *et al.* (1995). Os cátions foram inseridos randomicamente em suas posições preferenciais. A tabela 3.1 apresenta a distribuição dos cátions nos sítios.

Tabela 3.1 – Distribuição dos cátions de compensação nos modelos utilizados.

Estrutura	Sitio			
	I	I'	II	III
NaX (1)	-	32	32	32
NaX (1,23)	-	32	32	22
NaX (1,49)	-	32	32	13
NaY (2,43)	-	29	29	-
LiX (1)	-	32	32	32
KX (1)	-	32	32	32
CaX (1)	16	-	32	-
BaX (1)	16	-	32	-
SrX (1)	16	-	32	-
MnX (1)	16	-	32	-

### 3.2.1.2 – Cargas

As cargas para as estruturas são pontuais, e para o Si, Al e Na<sub>II</sub> foram calculados utilizando o método de equilibração de cargas (RAPPÉ E GODDARD, 1991), os valores obtidos são próximos aos obtidos por Takahashi *et al.* (1996) e Kitagawa *et al.* (1996). Inicialmente os valores foram otimizados para USY permitindo o cálculo das cargas do Al, em seguida em NaY para obtenção dos valores para Si e Na<sub>II</sub>. Fixadas as cargas para esses átomos o oxigênio é deixado livre para variar de modo que a carga total da estrutura seja neutralizada. Os valores das cargas para NaY estão muito próximas aos valores calculados por Uytterhoeven *et al.* (1992).

As cargas do sitio III foram otimizadas a partir da isoterma experimental para NaX (WALTON *et al.*, 2005), seguindo a mesma metodologia de Kiselev e Du (1981). Kiselev considera que as cargas do Na<sub>III</sub> devem ser menores para CO<sub>2</sub>, assim como para outros gases em NaX. Estudos quânticos recentes dão suporte a essa hipótese do modelo de Kiselev. Sung *et al.* (2012) calcularam as cargas por métodos *ab initio* para Na, Li e K na presença de CO<sub>2</sub>, e observaram que as cargas do sitio III são inferiores (entre 10-25%) as do Na<sub>II</sub>. Durante o processo de otimização as cargas foram reduzidas em 20% para CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

As cargas do sitio III para o H<sub>2</sub>S necessitam de uma atenção especial. Karger e Raskó (1978) mostraram que os cátions Na<sub>III</sub> causam dissociação do H<sub>2</sub>S, reduzindo a carga efetiva dos cátions. O mesmo efeito não é observado nos cátions do sitio II, pois a geometria e o posicionamento da estrutura cristalina não favorecem a dissociação. Essa evidencia experimental amplia a redução para as cargas do Na<sub>III</sub>, (45% da carga do Na<sub>II</sub>). Nos outros

gases não existe evidencia experimental que ocorra dissociação, segundo Sung *et al.* (2009) ocorre apenas uma ionização parcial do CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

### 3.2.1.3 – Parâmetros de Lennard Jones

Os parâmetros de LJ foram obtidos do UFF (RAPPÉ *et al.*, 1993). A escolha do UFF é justificada por possuir um conjunto muito grande de parâmetros para diversos elementos, e as suas cargas calculadas por equilíbrio. A tabela 3.2 apresenta os parâmetros e as cargas utilizadas nas simulações iniciais com CO<sub>2</sub>.

**Tabela 3.2** – Campo de força de referência.

	Si	Al	O	Na (I' e II)	Na (III)
$\sigma$ (Å)	3,826 <sup>b</sup>	4,008 <sup>b</sup>	3,118 <sup>b</sup>	2,657 <sup>b</sup>	2,657 <sup>b</sup>
$\epsilon$ (kcal/mol)	0,410 <sup>b</sup>	0,505 <sup>b</sup>	0,06 <sup>b</sup>	0,03 <sup>b</sup>	0,03 <sup>b</sup>
q (e <sup>-</sup> )	1,208 <sup>a</sup>	1,200 <sup>a</sup>	-0,720 <sup>a</sup>	+0,768 <sup>a</sup>	0,61 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> equilíbrio de Carga.

<sup>b</sup> UFF

<sup>c</sup> Proposto pelo autor.

Os parâmetros acima foram aplicados para simular isotermas de CO<sub>2</sub> em NaY. As isotermas obtidas superaram em 40% a isoterma experimental de Walton *et al.* (2006). Esses valores superestimados já eram esperados. Kiselev e Du (1981), Maurin *et al.* (2005)<sup>b</sup> e García-Sánchez *et al.* (2009) desconsideraram os valores do parâmetro energético ( $\epsilon$ ) para seus modelos, apenas o parâmetro geométrico era considerado. Baseado nisso,  $\epsilon_{Si}$  e  $\epsilon_{Al}$  foram reduzidos para 22,5 % do valor do UFF. Com objetivo de melhor aprimorar o ajuste, o  $\epsilon_O$  do oxigênio foi elevado em 15% do seu valor original. Os novos parâmetros são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Campo de força ajustado para CO<sub>2</sub> (Modelo proposto).

	Si	Al	O	Na (I' e II)	Na (III)
$\sigma$ (Å)	3,826 <sup>b</sup>	4,008 <sup>b</sup>	3,118 <sup>b</sup>	2,657 <sup>b</sup>	2,657 <sup>b</sup>
$\epsilon$ (kcal/mol)	0,092 <sup>c</sup>	0,116 <sup>c</sup>	0,070 <sup>c</sup>	0,030 <sup>b</sup>	0,030 <sup>b</sup>
$q$ (e <sup>-</sup> )	1,208 <sup>a</sup>	1,200 <sup>a</sup>	-0,751 NaX(1,23) <sup>c</sup> -0,719 NaY(2,31) <sup>c</sup> -0,604 USY <sup>c</sup>	+0,768 <sup>a</sup>	0,61 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Equilíbrio de Carga.

<sup>b</sup> UFF

<sup>c</sup> Proposto pelo autor.

### 3.2.2 – Adsorbatos

#### 3.2.2.1 – CO<sub>2</sub>

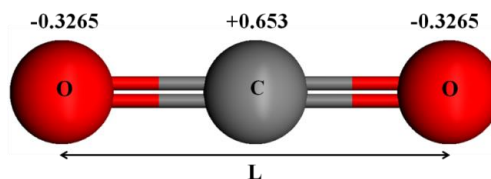
O modelo de CO<sub>2</sub> foi extraído do trabalho de Harris e Yung (1995). O EPM2 foi utilizado por Vishnyakov *et al.* (1999) no estudo da adsorção em carbono *slit-shaped* utilizando o método de Monte Carlo. A molécula de dióxido de carbono de três centros obteve boa precisão para dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e ajustou de maneira satisfatória a adsorção em carbono padrão. Outra característica importante do modelo é o momento quadrupolo que possui valores similares aos experimentais. Essas características tornam o modelo mais indicado para sistemas com fortes interações eletrostáticas como zeolitas e MOFs (GARCÍA-SANCHEZ *et al.*, 2009; LIU E YANG, 2006; LIU *et al.*, 2013). A tabela 3.4 apresenta os parâmetros de campo de força utilizando.

Tabela 3.4 – Parâmetros do modelo EPM2.

	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)	$q$ (e <sup>-</sup> )
C	2,757	0,056	+0,653
O	3,03	0,160	-0,3265

A figura 3.3 apresenta o modelo para CO<sub>2</sub>, onde os átomos de oxigênio têm uma distância centro a centro (L) de 2,298 Å.

Figura 3.3 – Modelo molecular para o CO<sub>2</sub>. Oxigênio – Vermelho e Carbono – Cinza.



3.2.2.2 – H<sub>2</sub>S

Para o ácido sulfídrico dois modelos moleculares foram testados. O primeiro foi o modelo de 3 centros desenvolvido por Jorgensen (FORESTER *et al.*, 1989) e segundo o modelo de quatro centros de Kristof e Liszi (1997). No estudo de Kristof *et al.* um novo modelo foi proposto e comparado com outros modelos da literatura. A principal vantagem dos modelos é a precisão obtida na geometria e no momento da molécula, tornando-a mais representativa para o sistema. O modelo se diferencia do modelo de Forester *et al.* (1989) por possuir cargas deslocalizadas no átomo de enxofre. Isso confere ao modelo melhores resultados na representação do equilíbrio líquido-vapor. A tabela 3.3 apresenta os parâmetros de força utilizado.

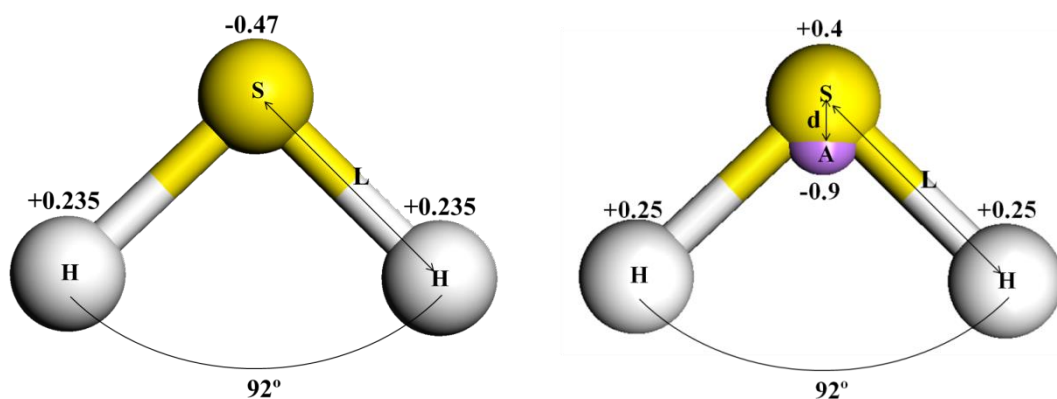
Tabela 3.5 – Parâmetros para os modelos de H<sub>2</sub>S.

Modelo	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	$q_S$ (e <sup>-</sup> )	$q_H$ (e <sup>-</sup> )	$q_A$ (e <sup>-</sup> )	L (Å)	$\delta$ (Å)	$\gamma$ (°)
<i>Kristof</i>	0,49	3,73	0,4	0,25	-0,9	1,34	0,1862	92
<i>Jorgensen</i>	0,25	3,70	-0,47	+0,235	0	1,34	0	0

Fonte: Kristof *et al.* (1997).

Uma característica importante do sistema é que apenas as interações eletrostáticas são consideradas para os átomos de hidrogênio sendo as interações de van der Waals desprezíveis. A figura 3.4 apresenta dos modelos de H<sub>2</sub>S.

Figura 3.4 – Modelos para H<sub>2</sub>S: (a) Jorgensen e (b) Kristof e Liszi. S – Amarelo, H – Branco e A – Rosa.



### 3.2.2.3 – N<sub>2</sub>

Três modelos para o nitrogênio foram avaliados para verificar o comportamento deles no sistema. O primeiro é o modelo *united atom* (1) utilizando por Ravikovitch *et al.* (2000). Ele representa o N<sub>2</sub> como uma única esfera e representou a adsorção em placas de carbono microporosas.

O segundo modelo (2) foi desenvolvido Murthy *et al.* (1980). Os autores idealizaram um modelo composto de 3 centros para representar de maneira adequada o momento quadrupolo da molécula de N<sub>2</sub>. Dois centros apresentam parâmetros de LJ, enquanto as cargas são distribuídas em todos os centros. O modelo foi utilizado para obtenção do segundo coeficiente do virial, obtendo excelente correspondência com os dados experimentais. O mesmo modelo foi utilizado por Watanabe *et al.* (1995), em seu estudo sobre adsorção em zeólitas.

O terceiro modelo (3) foi desenvolvido por Kaneco *et al.* (1994). Ele possui dois centros de LJ para representar os efeitos de atração e repulsão. Esse modelo teve em seu desenvolvimento objetivo de ajustar o momento quadrupolo do nitrogênio. Kaneco *et al.* considerou a existência de quatro de cargas ( $q$ ), com o mesmo valor em módulo, enquanto os átomos de nitrogênio possuem apenas parâmetros de interação de van der Waals. O modelo apresenta excelentes resultados em sistemas onde a adsorção é estudada, e obteve êxito no cálculo de isotermas de em fibras de carbono. A figura 3.5 apresenta os modelos e a tabela 3.6 apresenta os parâmetros utilizados.

Figura 3.5 – Modelos de N<sub>2</sub>. Nitrogênio – Azul e Cinza – Cargas |q|.

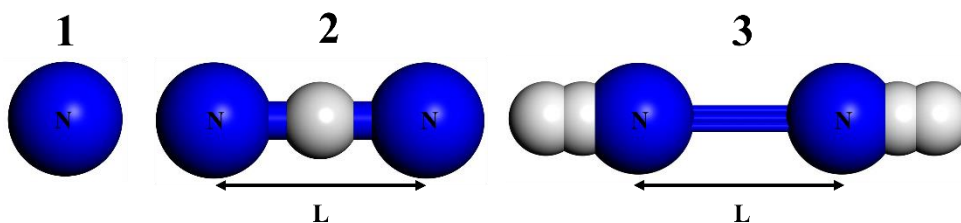


Tabela 3.6 – Parâmetros de campo de força para os modelos de N<sub>2</sub>.

	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)	$q$ (e <sup>-</sup> )	$L$ (Å)	Modelo
N <sub>1</sub>	3,615	0,203	-	-	Ravikovitch <i>et al.</i> (2000)
N <sub>2</sub>	3,318	0,0723	-0,40484	1,098	Murthy <i>et al.</i> (1980)
q	-	-	+0,80968	-	
N <sub>3</sub>	3,318	0,075	0	1,098	Kaneco <i>et al.</i> (1994)
q	-	-	0,373	-	

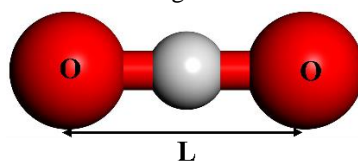
### 3.2.2.4 – O<sub>2</sub>

O modelo do oxigênio selecionado da literatura foi desenvolvido por Stogryn e Stogryn (1966), e também foi utilizado por Watanabe *et al.* (1995). O modelo apresenta 3 centros de cargas para ajustar o momento quadrupolo do oxigênio, onde os elementos dos extremos possuem valores de LJ para representar as forças de atração e repulsão. Esse modelo foi utilizado em outros trabalhos na literatura: Kumelan *et al.*, (2005) utilizou esse modelo para estudar a solubilidade de oxigênio em líquidos iônicos; Beveridge e DiCapua (1989) apresentam diversos estudos de bioquímica que utilizaram esse modelo; e Dias *et al.*, (2012) estudou a solubilidade de oxigênio em n-hexano. A tabela 3.7 apresenta os parâmetros do campo de força.

Tabela 3.7 – Parâmetros de campo de força para O<sub>2</sub>.

	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)	$q$ (e <sup>-</sup> )
O	3,05	0,108	-0,112
q	0	0	0,224

Os oxigênios possuem carga ( $q$ ) igual a -0,112, e estão separados por uma distância ( $L$ ) de 1,21 Å, enquanto o centro posicionado entre os oxigênios possui carga  $2|q|$ . O modelo é apresentado na figura 3.8.

Figura 3.6 – Modelo do O<sub>2</sub>. Oxigênio – Vermelho e Carga – Cinza.3.2.2.5 – CH<sub>4</sub>

Dois modelos para o metano foram testados nas simulações, o modelo *united atom* de Sweatman e Quirke (2001) e o modelo *all atom* de Contreras-Camacho *et al.* (2004).

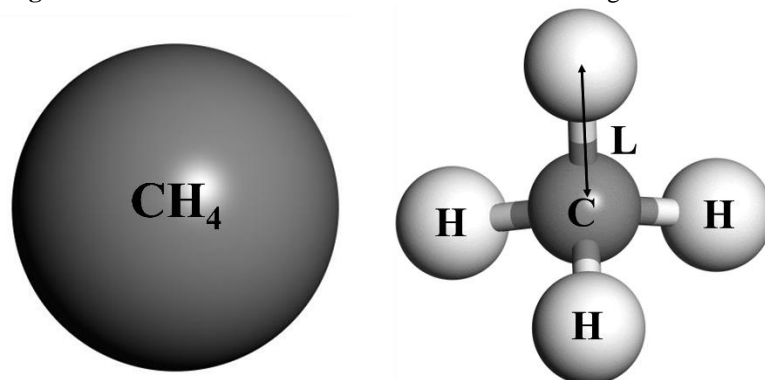
O modelo de Sweatman e Quirke apresenta todas as características de atração e repulsão da molécula concentradas em um único centro, o modelo apresenta formato esférico. Esse modelo foi utilizado por Lucena *et al.* (2010) para calcular uma coleção de isotermas de metano em carbono ativado. O modelo se comportou bem para esse sistema obtendo bons resultados.

O modelo *all atom* de Contreras-Camacho *et al.*, (2004) foi utilizado no trabalho de Skarmoutsos *et al.* (2005) obtendo excelentes resultados na reprodução do equilíbrio líquido-vapor. O comprimento de ligação C – H (L) é 1,094 Å. O modelo possui cargas assinaladas para o hidrogênio com  $|q|=0,06$ , sendo a carga do carbono  $-4|q|$ . A tabela 3.8 apresenta os parâmetros para os modelos enquanto a figura 3.8 apresenta o modelo do metano.

Tabela 3.8 – Campo de força para os modelos de metano.

Átomo	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)	q (e <sup>-</sup> )	Fonte
CH <sub>4</sub>	3,70	0,295	-	Sweatman e Quirke (2001)
C	3,50	0,066	-0,24	Contreras-Camacho <i>et al.</i> (2004)
H	2,59	0,03	0,06	



Figura 3.7 – Modelos de CH<sub>4</sub>. Carbono – Cinza e Hidrogênio – Branco

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos foram divididos em seções para facilitar a distribuição e organização. Abaixo segue um breve descritivo de cada uma delas.

Na seção 4.1 os resultados para o dióxido de carbono são apresentados. Inicialmente uma isoterma de CO<sub>2</sub> foi selecionada em meio a vários trabalhos da literatura (Seção 4.1.1). Em seguida os dados experimentais foram ajustados de modo a representar o cruzamento das retas, e a isoterma em USY é comparada com a literatura (Seção 4.1.2). Os calores de adsorção foram calculados e os sítios localizados dentro do cristal (Seção 4.1.3). Na seção 4.1.4 foi realizada uma análise do efeito da variação da temperatura em NaX, comparando com trabalhos experimentais. Por fim, na seção 4.1.5, as isotermas simuladas foram comparadas com as calculadas pelos campos de força de Maurin *et al.* (2005)b, García-Sánchez *et al.* (2009) e Fang *et al.* (2013).

A seção 4.2 descreve os resultados para o H<sub>2</sub>S, os passos foram similares aos do CO<sub>2</sub>, mas uma etapa foi adicionada: A análise dos modelos moleculares para o adsorbato. A seção 4.2.1 apresenta a isoterma experimental selecionada com referência para o ajuste de parâmetros. Na seção 4.2.2, os resultados utilizando os dois modelos moleculares e seu comportamento na adsorção em NaX e NaY são apresentados. O estudo dos parâmetros e a reparametrização é discutida e justificada na seção 4.2.3. A seção 4.2.4 esclarece uma grande questão da adsorção de H<sub>2</sub>S em faujasitas, e descreve o comportamento da adsorção caso ocorra adsorção dentro das cavidades sodalitas. Por fim os sítios de adsorção foram calculados e posicionados dentro da estrutura do cristal (seção 4.2.5).

Os resultados para o nitrogênio são apresentados na seção 4.3. A seção 4.3.1 apresenta as isotermas experimentais da literatura, enquanto a seção 4.3.2 compara os resultados simulados com os modelos de Ravikovitch *et al.*, Murthy *et al.*, e Kaneco *et al.* A seção 4.3.3 apresenta os resultados obtidos pela reparametrização, partido do campo de força de CO<sub>2</sub>. De posse dos parâmetros os sítios de adsorção foram calculados (seção 4.3.4), e a eficiência dos parâmetros com a variação das temperaturas foi estudada (seção 4.3.5).

Os dados obtidos para oxigênio são apresentados na seção 4.4. Para o sistema os parâmetros da tabela 3.3 obtiveram excelente concordância com os dados experimentais (seção 4.5.1). Em seguida os sítios de adsorção foram calculados (seção 4.5.2).

Para o metano o estudo foi dividido nas mesmas etapas do de nitrogênio seção (4.5). O modelo de referência experimental foi selecionado na seção 4.5.1, em seguida estudou-se o comportamento dos modelos *All atom* e *united atom* na adsorção em NaX (seção 4.5.2). A

isotermas simuladas foram apresentadas na seção 4.5.3 e os sítios de adsorção e os calores na seção 4.5.4. A etapa final do estudo de metano foi a medição da precisão dos parâmetros quando ocorre variação na temperatura do sistema.

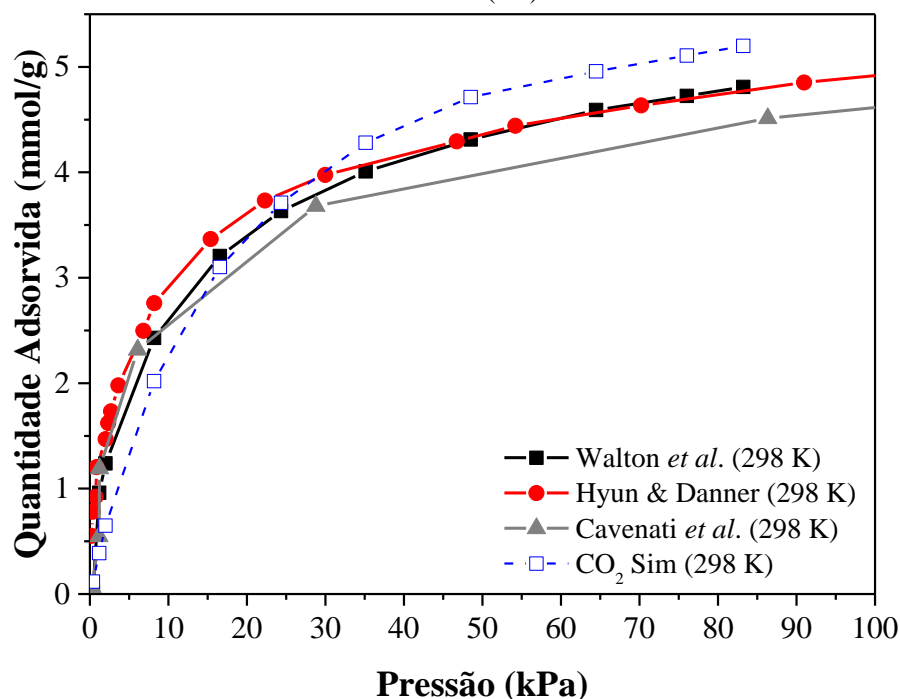
A seção 4.6 apresenta isotermas de mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, comparando os resultados obtidos com dados experimentais. E a seção 4.7 apresenta os fundamentos para transferência de parâmetros (seção 4.7.1) para cátions monovalentes (seção 4.7.2) e cátions bivalentes (seção 4.7.2).

## 4.1 – Estudo da Adsorção de CO<sub>2</sub>

### 4.1.1 – Seleção do modelo experimental para CO<sub>2</sub>

Dados experimentais da adsorção em faujasitas a baixa pressão são encontrados no trabalho de Walton *et al.* (2006). Em seu trabalho cátions monovalentes foram utilizados em zeolitas X (Si/Al=1,23) e Y (Si/Al=2,35), a 298 K e pressão variando de 0,01 até 1 atm. A literatura apresenta outras isotermas experimentais de CO<sub>2</sub> em NaX, embora isotermas em NaY sejam escassas. Estudos de Hyun e Danner (1982) e Cavenati *et al.* (2004) apresentam boa concordância com a isoterma de Walton *et al.*, (Figura 4.1) e com a isotermas calculada. A principal vantagem do modelo de Walton foi a utilização da mesma metodologia experimental para obtenção das isotermas em NaY e NaX. Outra grande vantagem do estudo apresentado pela autora está relacionado com a descrição da estrutura cristalina. A razão Si/Al e o número de cátions do cristal e a efetividade da troca iônica foram aprofundados e quantificados.

Figura 4.1 – Isotermas de CO<sub>2</sub> em NaX. Walton *et al.* (—■—), Hyun e Danner (—●—), Cavenati *et al.* (—▲—) e Simulada (—□—).



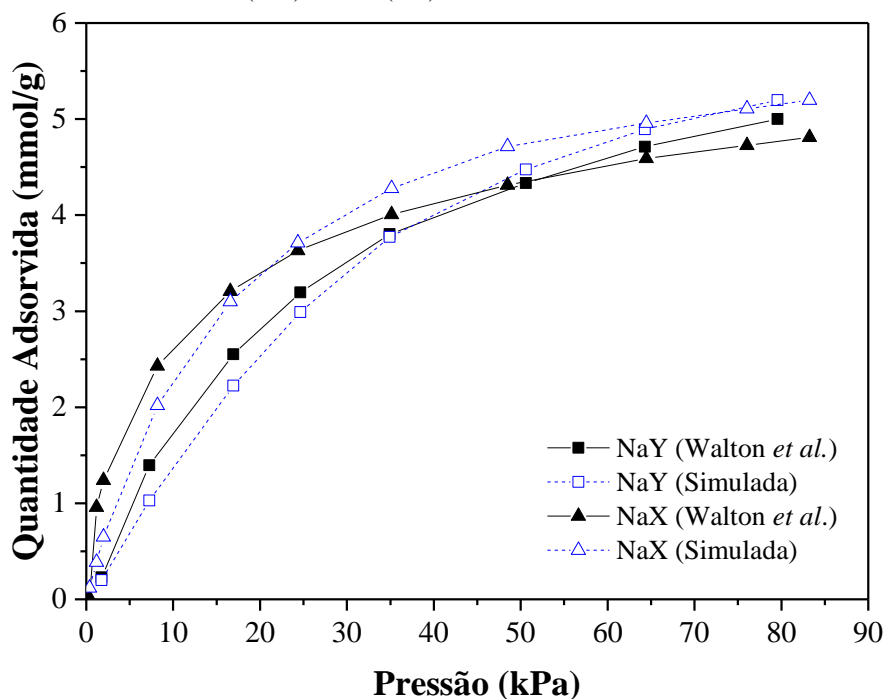
Uma característica interessante das isotermas em NaX e NaY é o comportamento a nível molecular, antes e depois do ponto de inflexão (53 kPa). Abaixo de 53 kPa a isoterma para NaX apresenta valores acima de NaY (Figura 4.1). Após esse ponto a adsorção de NaY se torna superior. Esse comportamento pode ser explicado pelos cátions na NaX, pois 22 deles ocupam o sitio III. Essa população de cátions, apesar de ocupar um certo volume do poro, têm uma elevada afinidade com o adsorbato, tornando maior a adsorção a baixas pressões. Quando a pressão aumenta o número de moléculas dentro do sistema aumenta rapidamente, e as interações fluido-fluido começam a ter uma participação mais importante. Nesse estágio os cátions de compensação, que inicialmente favorecem a adsorção, começam a ocupar um volume que deveria ser ocupado por moléculas de CO<sub>2</sub>. Assim a adsorção de NaY é superior a NaX em pressões mais altas. Esse comportamento faz as curvas se encontrarem.

#### 4.1.2 – Simulação de CO<sub>2</sub> em NaX e NaY

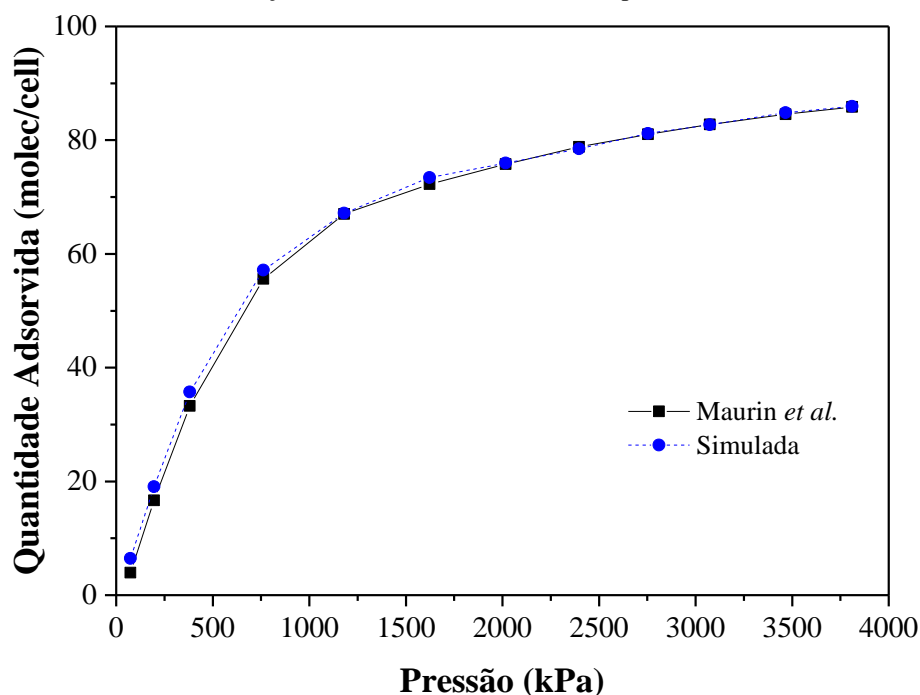
Os parâmetros da tabela 3.3 foram utilizados para calcular isotermas que apresentassem o mesmo comportamento das isotermas experimentais com boa precisão. As isotermas simuladas apresentaram o ponto de cruzamento a 68 kPa. O ajuste das isotermas poderia ser melhorado com um ajuste mais refinado, porém no caso de estudo proposto o

cruzamento das isotermas é mais importante. A figura 4.2 apresenta esse comportamento e as isotermas simuladas comparadas com as experimentais.

**Figura 4.2** – Comparação entre isotermas de adsorção experimental em NaX (—▲—) e NaY (—■—), com NaX (---△---) e NaY (---□---) simuladas a 298 K.



Com objetivo de avaliar a performance do novo campo de força, a adsorção de CO<sub>2</sub> em USY foi calculada e comparada com a isoterma apresentada por Maurin *et al.* (2005)b. A isoterma simulada calculou de forma quase perfeita a adsorção, obtendo erros inferiores a 1% em toda a faixa de pressão (0-3800 kPa) (Figura 4.3). Esse resultado é de grande importância para os parâmetros propostos, pois a transferência dos parâmetros para diferentes razões Si/Al fica comprovada.

Figura 4.3 – Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> em USY a 298 K. Experimental (—■—) e Simulada (---●---).

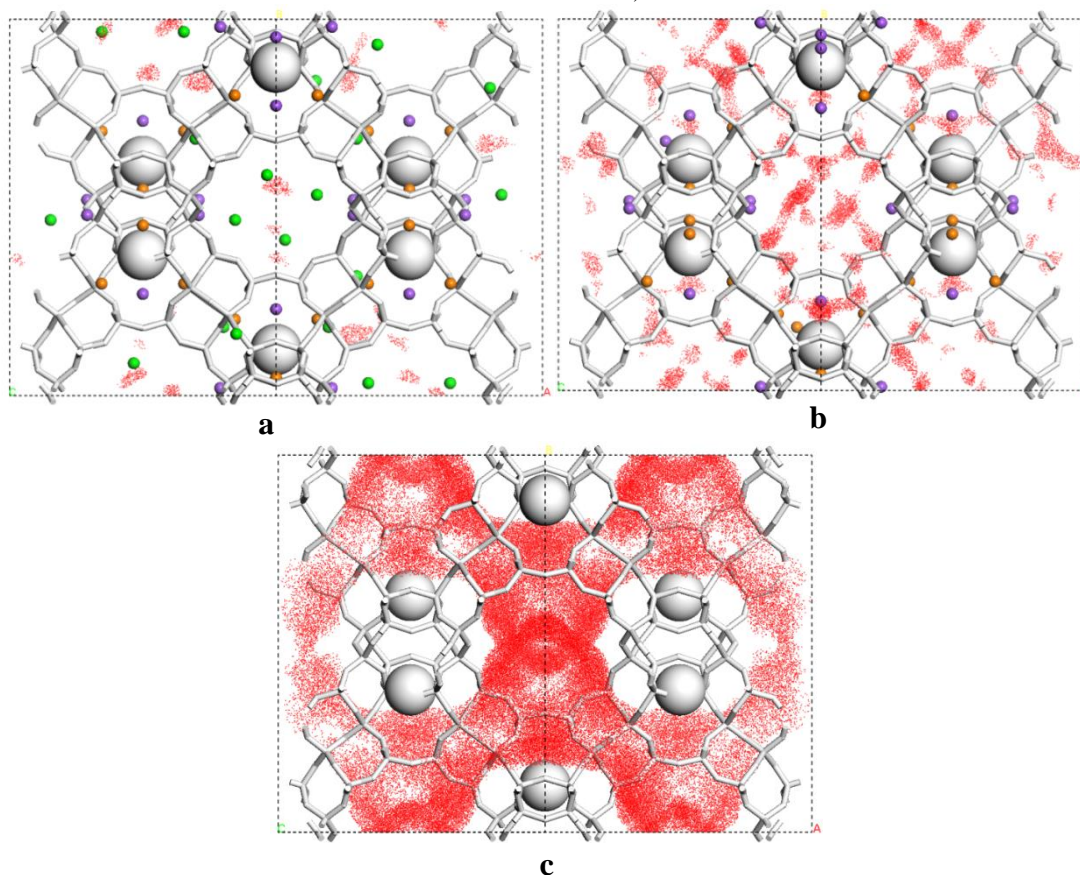
#### 4.1.3 – Sítios de adsorção para o CO<sub>2</sub>

A partir do estudo da adsorção a nível molecular é possível localizar os sítios de adsorção e a energia associada a eles. Essa propriedade é de difícil determinação experimental e só pode ser obtida indiretamente. O conhecimento dos sítios de adsorção é importante para a compreensão e aperfeiçoamento do adsorvente.

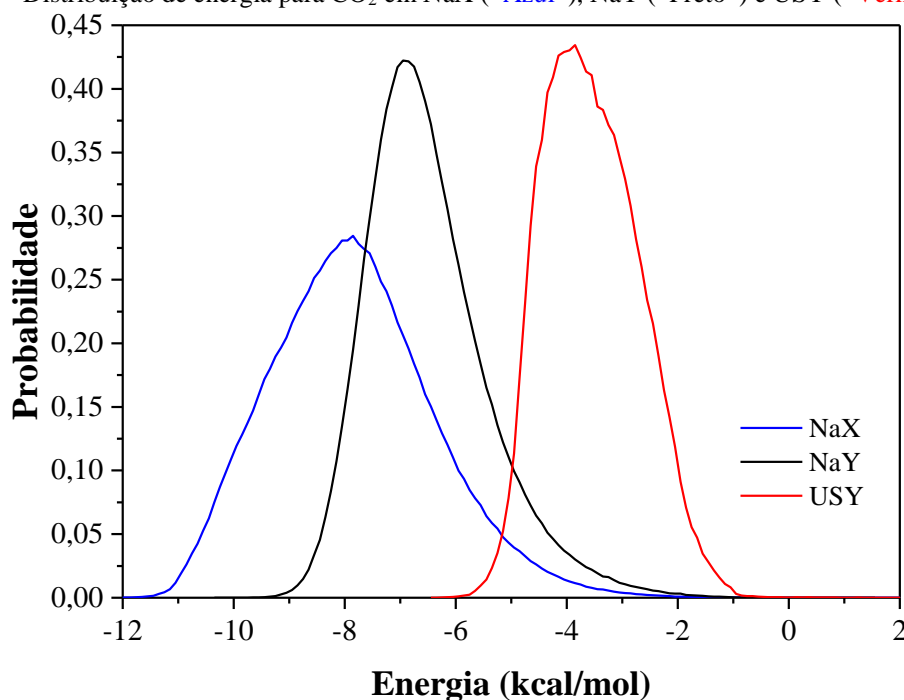
Para determinação dos sítios utilizou-se o método de Monte Carlo no ensemble canônico com uma molécula adsorvida na célula unitária. O posicionamento dos sítios foi calculado a temperatura de 200 K. Nessa faixa de temperatura as moléculas ficam aproximadamente estáticas em regiões fixas, diminuindo os movimentos vibracionais e rotacionais dos átomos, tornando o posicionamento dos sítios mais preciso.

A energia dos sítios a 300 K utilizando o ensemble grande canônico. Essa temperatura é próxima a temperatura ambiente e permite a comparação dos valores calculados com dados experimentais, que normalmente são nessa temperatura. O mapa de densidade para os sítios de adsorção em NaX, NaY e USY são apresentados na figura 4.4.

**Figura 4.4** – Sítios de adsorção para CO<sub>2</sub> em NaX (a), NaY (b) e USY (c) a 200 K. (Átomos de Bloqueio – Esferas brancas)



O mapa de probabilidade apresenta um comportamento interessante que é refletido no comportamento das isotermas de adsorção e no gráfico de distribuição de energia (Figura 4.5). Observa-se que para NaX existe uma preferência pelas regiões próximas ao sitio III, enquanto na NaY (onde não existem átomos do sitio III) existe uma preferência pela vizinhança dos cátions do sitio II, e o mapa dos sítios está mais espalhado pela supercavidade alfa. Finalmente para a USY (não possui cátions de compensação) observa-se uma distribuição uniforme dentro da célula de simulação, mostrando que o CO<sub>2</sub> pode ocupar qualquer região dentro da supercavidade.

**Figura 4.5** – Distribuição de energia para CO<sub>2</sub> em NaX (–Azul–), NaY (–Preto–) e USY (–Vermelho–) a 300 K.

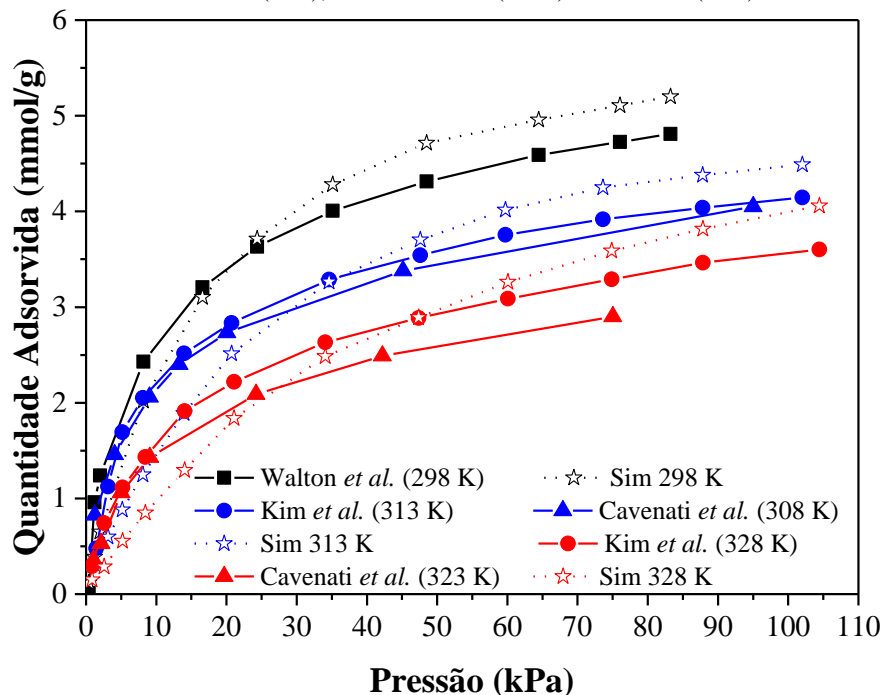
Os valores de adsorção apresentam a seguinte tendência: NaX > NaY > USY, onde 8,0, 6,85 e 3,8 kcal/mol são os valores obtidos, respectivamente. Os cátions são os principais responsáveis pela variação da energia na figura 4.5, a distribuição é fortemente influenciada pelo número de cátions e pela presença desses cátions na supercavidade que tornam as interações com a molécula do CO<sub>2</sub> mais intensas.

#### 4.1.4 – Análise da variação de temperatura no modelo de CO<sub>2</sub>

Para confirmar a validade dos parâmetros, isotermas foram simuladas em temperaturas diferentes da temperatura de ajuste (313 K e 328 K). Esse teste é importante e permite avaliar o comportamento das isotermas com a variação da temperatura. A figura 4.6 compara as isotermas simuladas em NaX com as isotermas experimentais de Kim *et al.* (1994) e Cavenati *et al.* (2004). As isotermas calculadas obtiveram bons resultados, com erros inferiores a 10%, dentro da faixa de variação dos resultados experimentais. Esse resultado demonstra a eficiência dos parâmetros do campo de força para CO<sub>2</sub> em outras temperaturas.



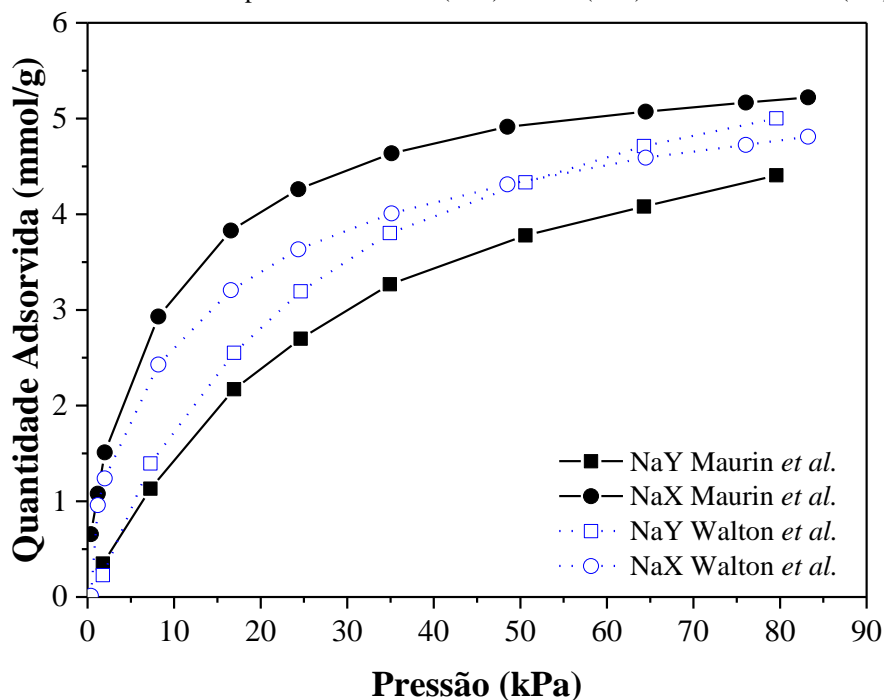
**Figura 4.6** – Isotermas simuladas em NaX com variação de temperatura. Isotermas a 298 K: Walton *et al.* (—■—) e Simulada (—☆—). Isotermas a 313 K: Kim *et al.* (—●—), Cavenati *et al.* (—▲—) e simulada (—☆—). Isotermas a 328 K: Kim *et al.* (—●—), Cavenati *et al.* (—▲—) e simulada (—☆—).



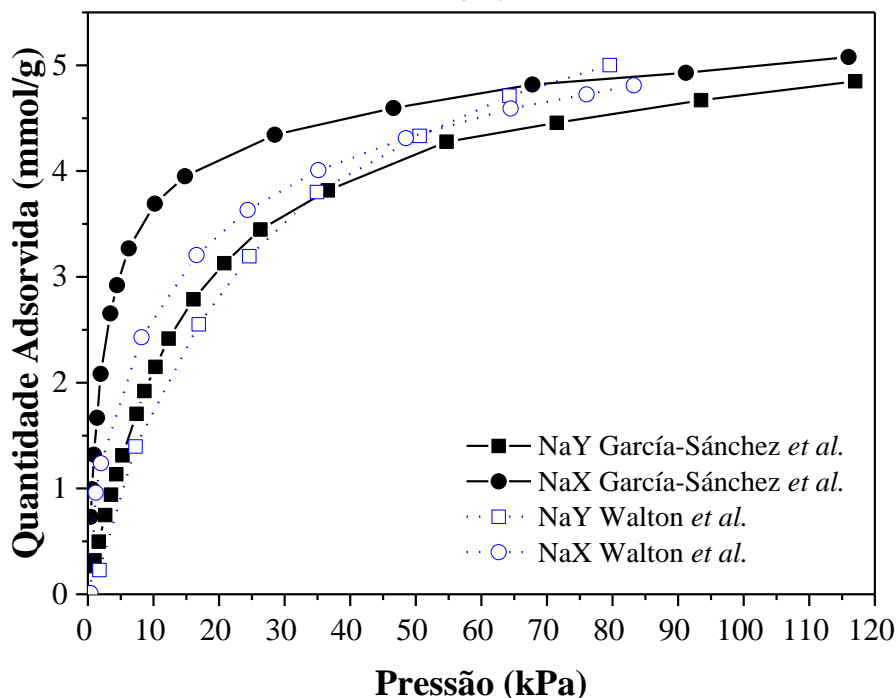
#### 4.1.5 – Simulação molecular de $CO_2$ em faujasitas. Outros campos de força

As isotermas experimentais foram comparadas com os modelos propostos por Maurin *et al.* (2005)b, García-Sánchez *et al.* (2009) e Fang *et al.* (2013). Esse passo é importante para comparar os campos de força da literatura com o proposto por esse trabalho. Os modelos da literatura têm ótimo desempenho em altas pressões. As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam as isotermas simuladas pelos autores. Observa-se que os modelos *ab initio* (Maurin *et al.* e Fang *et al.*) obtiveram bons resultados, levando em conta que nenhum dado experimental ou informação norteadora foi utilizada. Como esperado o modelo de Garcia-Sanchez, que ajusta os parâmetros partindo das isotermas experimentais, obteve melhores resultados.

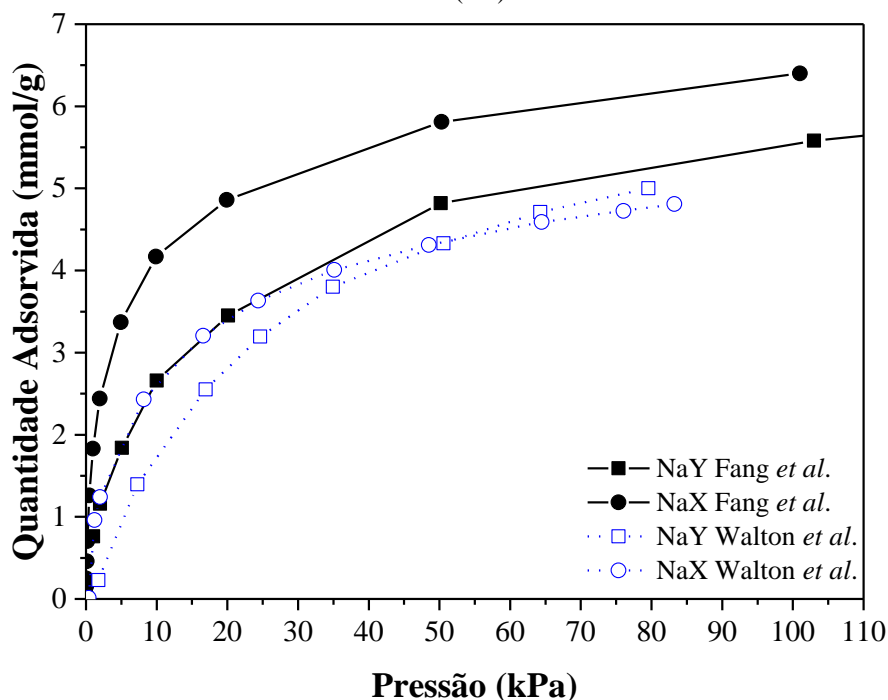
**Figura 4.7** – Comparação entre isotermas simuladas pelo campo de força de Maurin *et al.* com isotermas experimentais de Walton *et al.*. Experimentais: NaY (—■—) e NaX (—●—). Simuladas: NaY (-□-) e NaX (-○-).



**Figura 4.8** – Comparação entre isotermas simuladas utilizando o modelo Garcia-Sanchez *et al.* (2009) com isotermas experimentais de Walton *et al.*. Experimentais: NaY (—■—) e NaX (—●—). Simuladas: NaY (-□-) e NaX (-○-).



**Figura 4.9** – Comparação entre isotermas simuladas pelo modelo de Fang *et al.* (2013) com isotermas experimentais de Walton *et al.* Experimentais: NaY (—■—) e NaX (—●—). Simuladas: NaY (---□---) e NaX (---○---).



## 4.2 – Estudo da Adsorção de H<sub>2</sub>S

### 4.2.1 – Seleção do modelo experimental para H<sub>2</sub>S

Isotermas experimentais de H<sub>2</sub>S foram apresentadas no trabalho de Cruz *et al.* (2005). Em seu trabalho Cruz *et al.* estudaram a adsorção de H<sub>2</sub>S em vários adsorventes, entre eles NaX e NaY (1,23). As isotermas experimentais apresentam um ponto de inflexão a 9,2 kPa. Esse comportamento similar ao observado pelo CO<sub>2</sub> foi descrito na seção anterior, e pode ser utilizado para avaliar o comportamento do campo de força proposto. Um pequeno fator complicador existe na utilização da isoterma para NaX, é a razão Si/Al. Ela não foi definida pelos autores, podendo variar de 1 até 1,5.

Para iniciar o estudo da adsorção do H<sub>2</sub>S o primeiro passo é a selecionar o modelo molecular de H<sub>2</sub>S.

### 4.2.2 – Avaliação dos modelos de H<sub>2</sub>S

O campo de força desenvolvido para o CO<sub>2</sub> foi utilizado como objetivo de auxiliar a escolha do modelo para o H<sub>2</sub>S. A figura 4.10 apresenta as isotermas em NaY (2,31) a 298 K

para o modelo de Jorgensen e de Kristof. Sem que nenhuma alteração nos parâmetros fosse realizada, observa-se que os dois modelos representaram de maneira próxima a isoterma experimental, mas o modelo de Kristof *et al.* apresentou um comportamento similar a isoterma de Cruz *et al.*

Em seguida os modelos foram testados na NaX (1,23) a 298K. A figura 4.11 apresenta as isotermas calculadas e a isoterma experimental de Cruz *et al.* Observa-se que os dois modelos apresentaram o mesmo comportamento, e isotermas praticamente idênticas, embora nenhuma das duas se aproxime da isoterma experimental. Diante desses testes conclui-se que o modelo de Kristof foi escolhido para o estudo dos parâmetros.

**Figura 4.10** – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>S em NaY (2,31) a 298 K. Kristof (-○-), Jorgensen (-△-) e Experimental (-■-).

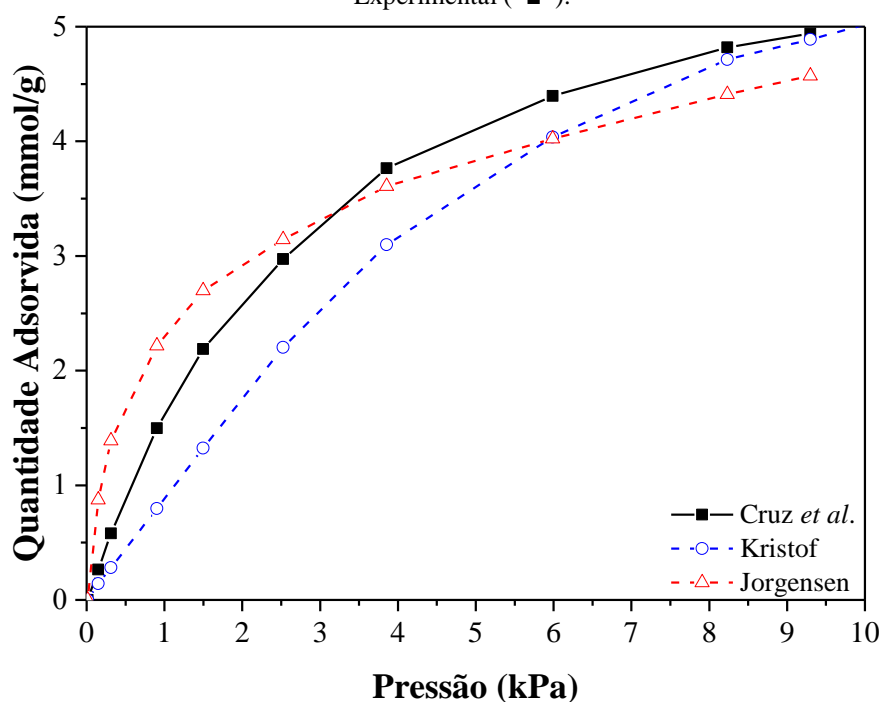
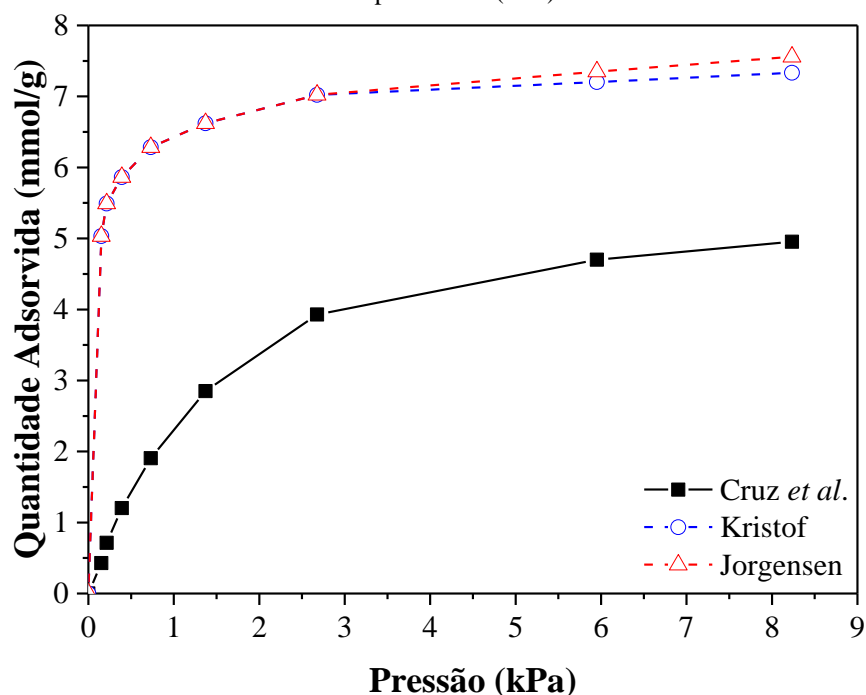


Figura 4.11 – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>S em NaX (1,23). Kristof (-○-), Jorgensen (-△-) e Experimental (-■-).

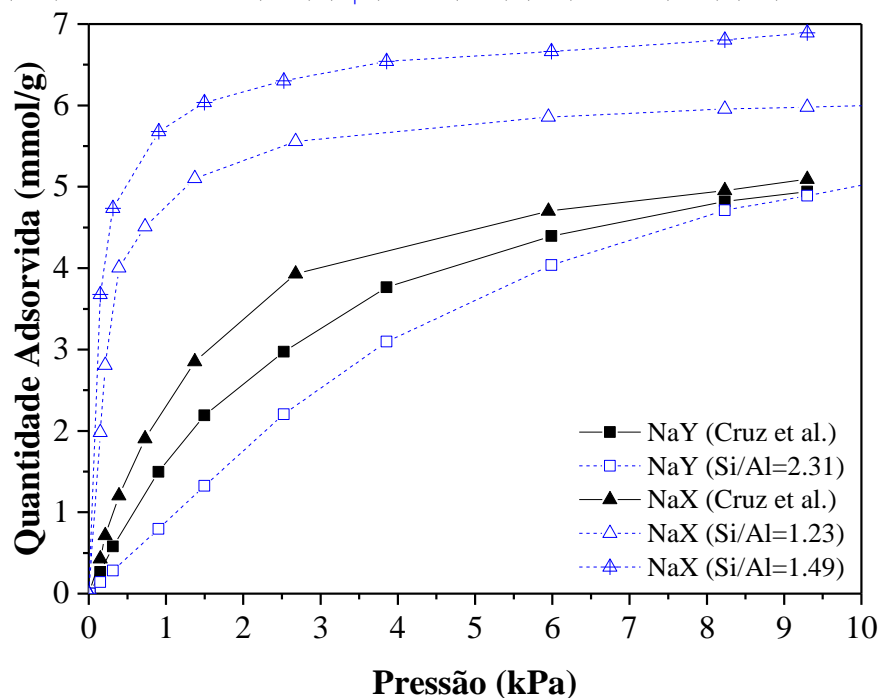


As isotermas simuladas na figura 4.11 não apresentam nenhuma correlação com a isoterma experimental. Esse comportamento era esperado e foi explicado na seção 3.2.1.2. Karge e Raskó (1978) mostraram que o H<sub>2</sub>S sofre dissociação quando entra em contato com os cátions do sitio III, diminuindo a carga efetiva dos cátions e o seu efeito sobre as moléculas do adsorbato, e conseqüente ocorre redução na adsorção. Para representar a física envolvida no processo a redução das cargas do sitio III é necessário.

#### 4.2.3 – Estudo e Parametrização

Utilizando o modelo de Kristof nas faujasitas NaX (1,23) e NaY (2,31) foram calculadas as isotermas de adsorção (Figura 4.12). O resultado obtido para NaY obteve bons resultados seguido a mesma tendência experimental. Porém a isoterma em NaX (1,23) apresenta elevada imprecisão (Figura 4.11). O trabalho de Cruz *et al.* não apresenta com exatidão a razão Si/Al e o posicionamento dos cátions na NaX experimental, mas descreve que a razão Si/Al varia de 1,23 a 1,5. Diante disso foi realizado um teste para avaliar o efeito da razão Si/Al utilizando razão de 1,49.

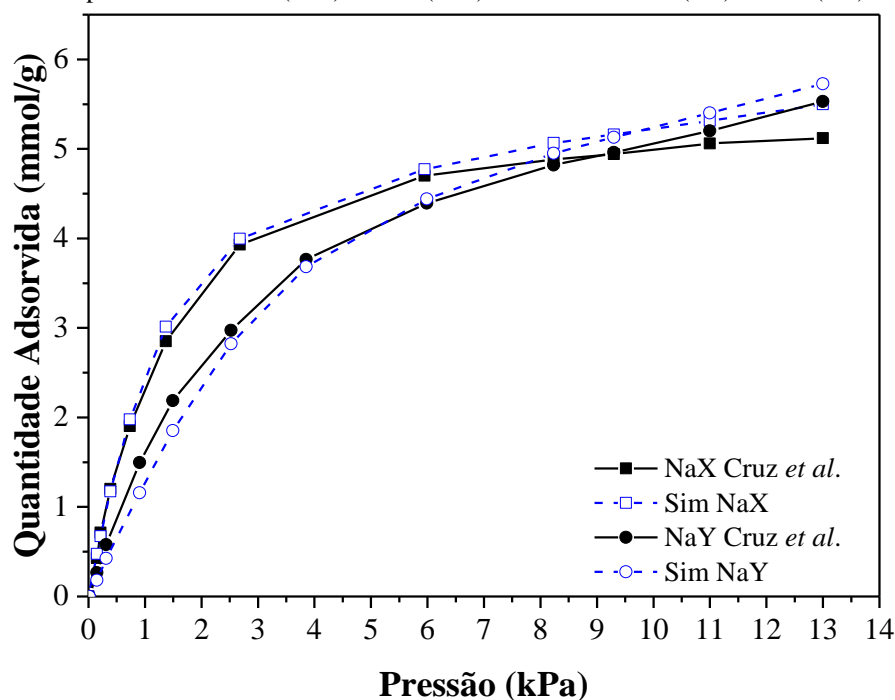
**Figura 4.12** – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>S em NaX e NaY a 298 K. Experimental: NaX (—▲—) e NaY (—■—). Simuladas: NaX(1,23) (-△-), NaX(1,49) (-△-) e NaY (2,31) (-□-) simuladas.



A isoterma simulada com razão Si/Al menor apresenta menos cátions de compensação no sítio III. Essa característica acarreta na diminuição da adsorção na zona de baixa pressão. Esse comportamento indica que a razão Si/Al da zeólita deve ser maior que 1,23. Com a estrutura selecionada, o campo de força para CO<sub>2</sub> foi otimizado para H<sub>2</sub>S.

O grau de liberdade proposto nas hipóteses (seção 3.1.1) foi utilizado: Os parâmetros energéticos ( $\epsilon$ ) do Si e Al podem ser otimizados de 0 até os valores do UFF. Utilizando as isotermas de NaY, os parâmetros de LJ foram otimizados para 35% do UFF (diferentemente de CO<sub>2</sub> que foi otimizado em 22,5 % do UFF). A otimização dos parâmetros para NaX (1,49) sofreu uma redução na carga dos átomos dos sítio III (+0,42). Como explicado nas seções anteriores ocorre dissociação do H<sub>2</sub>S nesses sítios. A figura 4.13 apresenta as isotermas em NaX e NaY para H<sub>2</sub>S.

**Figura 4.13** – Isotermas de adsorção de  $H_2S$  em NaX e NaY a 298 K com campo e força ajustado. Experimentais: NaX (—■—) e NaY (—●—). Simuladas: NaX (-□-) e NaY (-○-).



As isotermas simuladas obtiveram excelente concordância com as experimentais. Outro fator importante foi o ponto de cruzamento das isotermas, as experimentais se cruzam em 9,2 kPa, enquanto as simuladas em 9,8 kPa. Com o campo de força ajustado uma análise sobre a adsorção de  $H_2S$  dentro da cavidade sodalita foi realizada.

#### 4.2.4 – Adsorção de $H_2S$ na Sodalita?

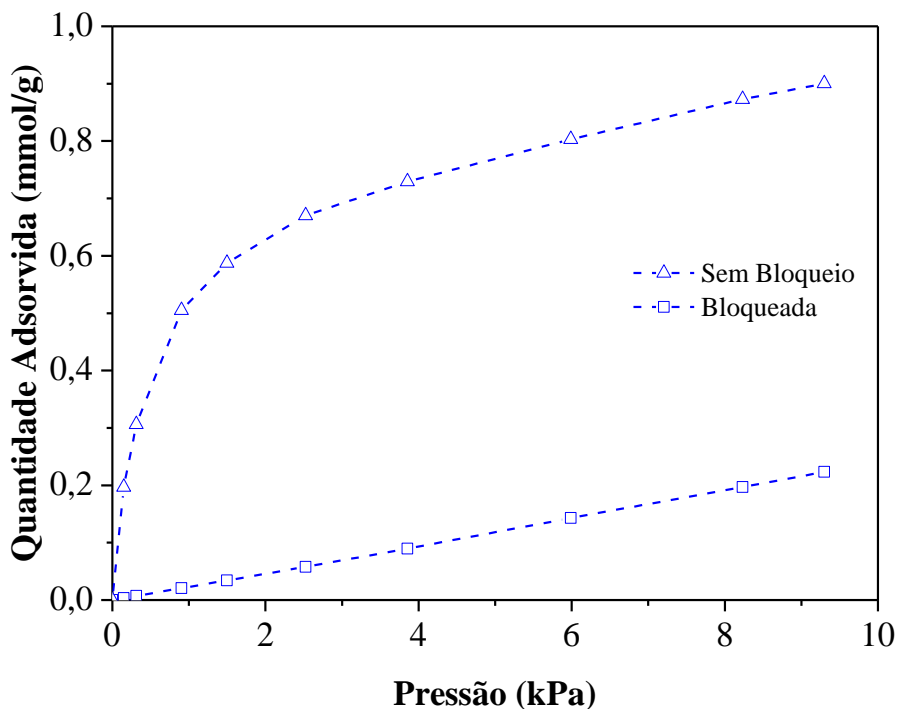
Uma questão em aberto nos estudos sobre adsorção de  $H_2S$  em faujasitas, é se a molécula de  $H_2S$  é capaz de adsorver dentro da cavidade sodalita. As moléculas de  $H_2O$  possuem geometria favorável e ocupam as cavidades (GRAMLICH E MEIER, 1971). A mesma geometria é encontrada na molécula de  $H_2S$ , embora seja ligeiramente maior e menos polar que as moléculas de água.

Seff *et al.*, estudaram o posicionamento das moléculas de  $H_2S$  adsorvidas em NaA (YEOM *et al.*, 1996), CaX (Jang *et al.*, 1998) e MnX (Bae *et al.*, 2003) utilizando a técnica de refinamento de difração de raio-X. As estruturas foram estudadas a temperatura ambiente e com pressão variando de 26 a 93 kPa. Teoricamente, a estrutura A e X possuem todos os sítios II ocupados pelos cátions, isso bloqueia as entradas das cavidades sodalitas, não permitindo a adsorção nesse local. Porém para os cátions bivalentes metade das “janelas” da cavidade (anéis hexagonais) estão abertas, permitindo a entrada de  $H_2S$ . Os estudos de Seff em NaA não

apresentam adsorção na cavidade sodalita, todavia para MnX e CaX foi encontrada uma ocupação de 35% das cavidades, mostrando que o H<sub>2</sub>S, em tese, poderia ocupar aquele espaço do cristal.

A adsorção na sodalita pode ser obtida experimentalmente, através de um breve estudo que mescle a metodologia experimental com a simulação molecular. Na USY as janelas estão completamente disponíveis, permitindo a passagem das moléculas para a região interior das cavidades. Estudos experimentais sobre a adsorção em USY são escassos na literatura, a baixa adsorção desse material para muitos gases desestimula novos ensaios experimentais. Mas a ocupação da sodalita pelas moléculas de H<sub>2</sub>S poderia facilmente ser estimada combinando 3 isotermas (duas simuladas e 1 experimental). O campo de força desenvolvido para H<sub>2</sub>S foi utilizado para gerar duas isotermas representando casos distintos: O primeiro caso permitindo a adsorção na faujasita e no segundo não (Figura 4.14).

**Figura 4.14** – Isotermas de H<sub>2</sub>S em USY a 298 K. Sodalita Bloqueada (-□-) e não bloqueada (-△-).



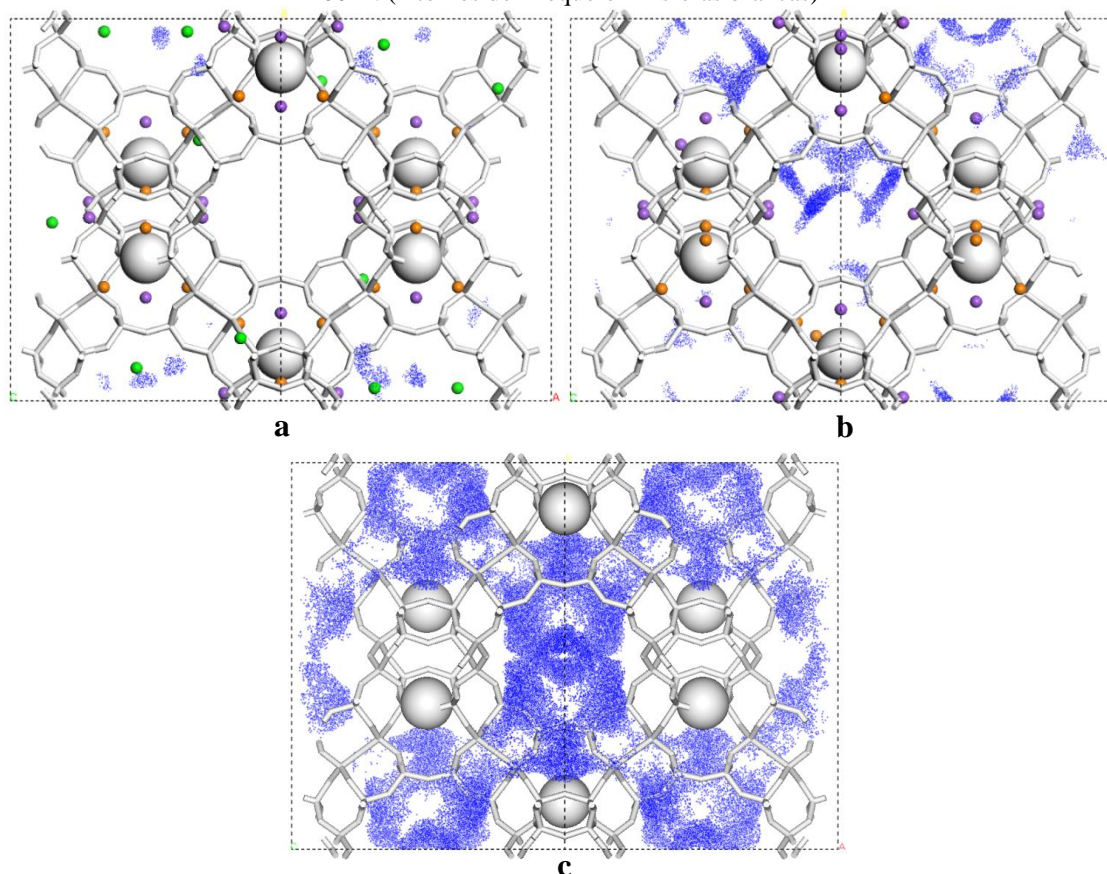
A simulação utilizando essa técnica apresenta as isotermas máxima e mínima que o material pode apresentar. Para o caso da sodalita sem bloqueio o método de Monte Carlo prevê que todas as cavidades serão ocupadas e o calor de adsorção será 8,0 kcal/mol, enquanto com as cavidades bloqueadas será 3,9 kcal/mol. Comparando a isoterma experimental com as simuladas é possível determinar a porcentagem de ocupação das cavidades, e concluir se elas podem ser ocupadas ou não.



#### 4.2.5 – Sítios de Adsorção para o $H_2S$

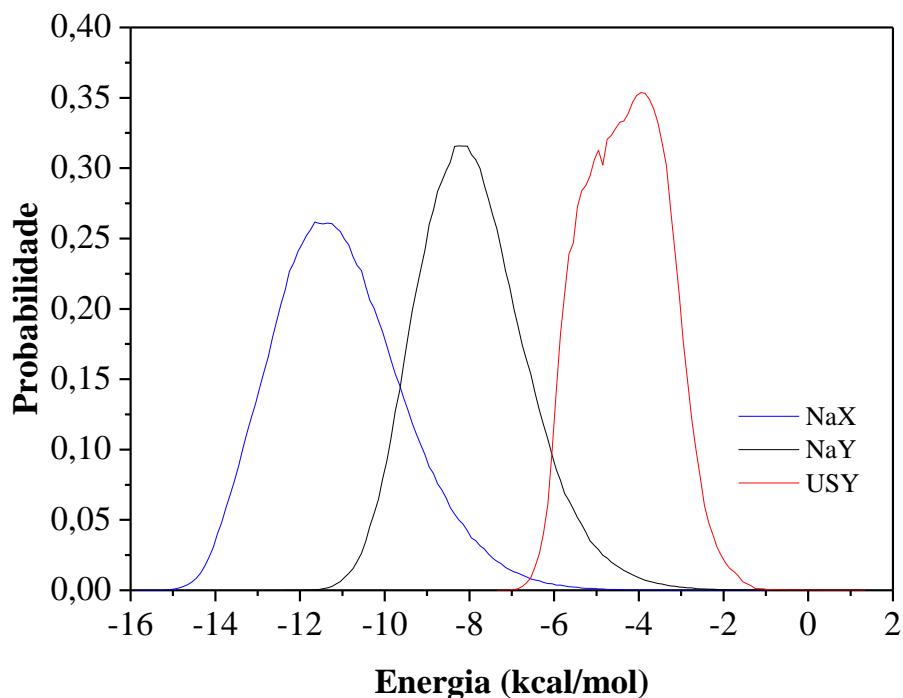
Utilizando as mesmas condições para o cálculo os do  $CO_2$  foi possível determinar os sítios de adsorção para o  $H_2S$ . A figura 4.15 os sítios para uma molécula utilizando e ensemble canônico a 200 K. Para NaX os sítios são mais compactados e estão próximos aos cátions do sitio III, enquanto para NaY os sítios são regiões mais espalhadas, circundando os cátions do sitio II. A USY tem uma distribuição uniforme por toda a superfície do material, mas as regiões próximas ao centro das cavidades ficam vazias, esse comportamento indica a preferencias das moléculas pelas regiões mais próximas a superfície do adsorvente.

**Figura 4.15** – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de  $H_2S$  em NaX (a), NaY (b) e USY (c) a 200 K. (Átomos de Bloqueio – Esferas brancas)



As energias calculadas para o calor de adsorção são 11,8 kcal/mol para NaX, 8,0 kcal/mol para NaY e 4,0 kcal/mol para USY. Observa-se que esses valores são superiores aos obtidos pelo  $CO_2$ , esse comportamento era esperado, pois na mesma faixa de pressão o  $H_2S$  adsorve mais que o  $CO_2$ , mas os valores apresentam a mesma ordem para os adsorventes (NaX>NaY>USY). A figura 4.16 apresenta a distribuição de energia para o sistema.

Figura 4.16 – Distribuição de energia para H<sub>2</sub>S em NaX (–Azul–), NaY (–Preto–) e USY (–Vermelho–) a 300 K.

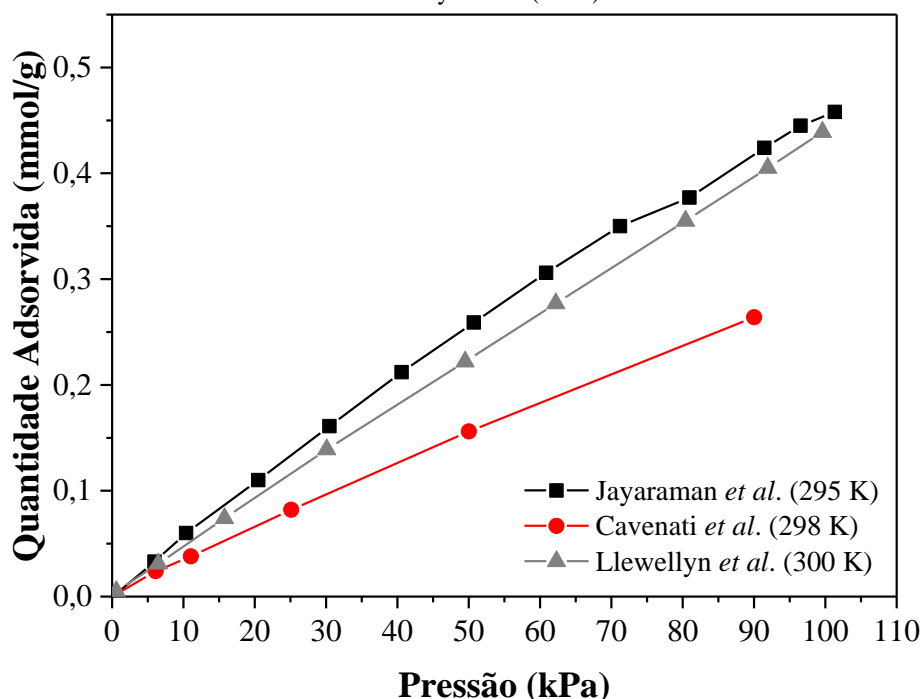


### 4.3 – Estudo da Adsorção de N<sub>2</sub>

#### 4.3.1 – Seleção do modelo experimental para N<sub>2</sub>

Isotermas experimentais para nitrogênio em faujasitas podem ser encontradas nos trabalhos de Jayaraman *et al.* (2002), Cavenati *et al.* (2004) e Llevellyn *et al.* (2005). Todos os estudos citados apresentam apenas isotermas de adsorção no zeólito X, em faixas de temperatura muito próximas (Figura 4.17). A seleção de uma isoterma experimental para referência dos valores adsorvidos é importante para o ajuste de parâmetros do campo de força.

Figura 4.17 – Isotermas experimentais de N<sub>2</sub> em NaX (1,23). Jayaraman *et al.* (—■—), Cavenati *et al.* (—●—) e Llewellyn *et al.* (—▲—).



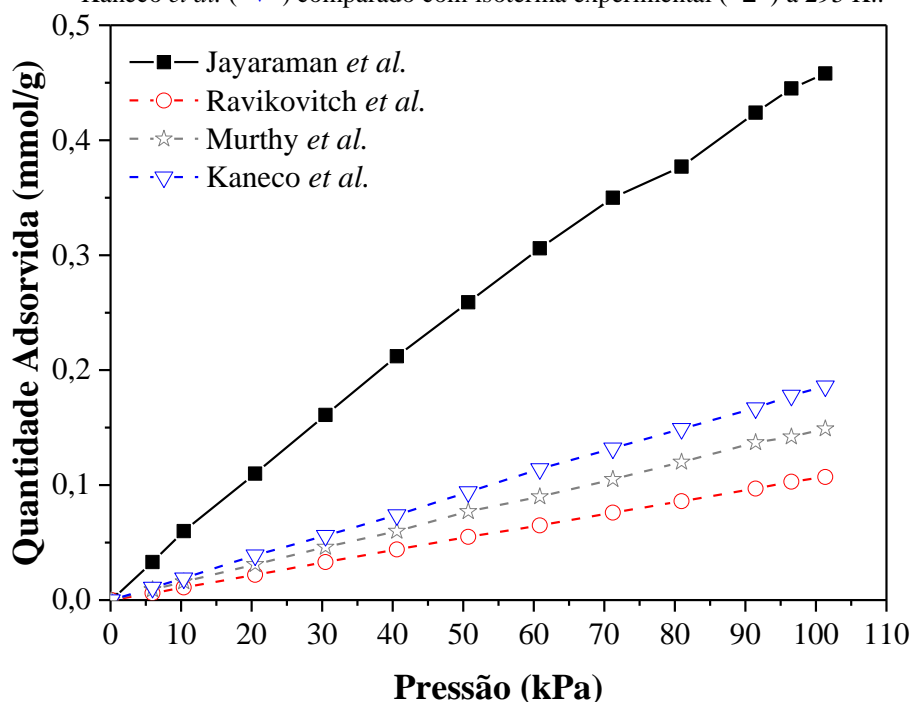
Os valores apresentados por Jayaraman *et al.*, e Llewellyn *et al.*, apresentam resultados similares, enquanto a isoterma de Cavenati *et al.* apresenta adsorção inferior, esse resultado menor é justificado pela utilização do adsorvente paletizado. Nesse estudo a isoterma de Jayaraman *et al.*, foi utilizada. A sua escolha se baseia no fato de Jayaraman ter definido a razão Si/AL do adsorvente com exatidão, e na utilização da mesma metodologia experimental para outros gases de interesse (Argônio e Oxigênio). O cristal utilizado por ele possui razão Si/Al igual a 1,23, esse material é o mesmo utilizado nas simulações de CO<sub>2</sub>.

Com a isoterma experimental para referência definida, o próximo passo é selecionar o modelo molecular mais representativo para o sistema.

#### 4.3.2 – Avaliação dos modelos moleculares da literatura

A seção 3.2.2.3 apresenta os principais modelos moleculares de N<sub>2</sub> utilizados em estudos de simulação molecular. Com os parâmetros da tabela 3.2 para a estrutura foram geradas isotermas que permitem avaliar o comportamento dos três modelos (RAVIKOVITCH *et al.*, 2000; MURTHY *et al.*, 1980; KANECO *et al.*, 1994). A figura 4.18 apresenta o desempenho dos modelos moleculares.

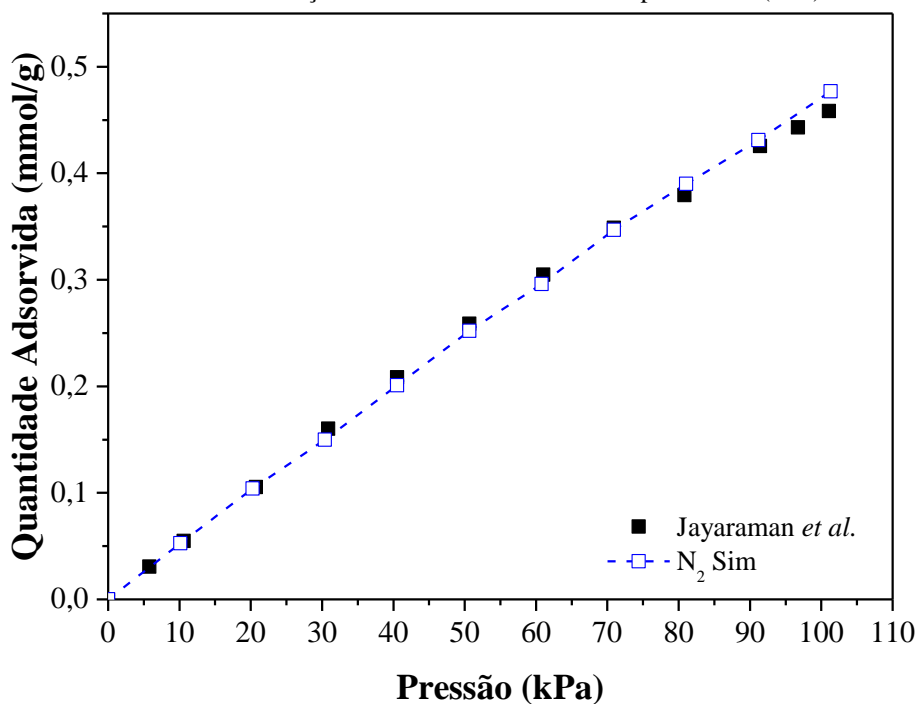
Figura 4.18 – Teste dos modelos moleculares de nitrogênio de Ravikovitch *et al.* (-○-), Murthy *et al.* (-☆-) e Kaneco *et al.* (-▽-) comparado com isoterma experimental (-■-) a 295 K..



Observa-se que as isotermas simuladas apresentam um formato linear bem similar a isoterma experimental de Jayaraman *et al.*, mas o modelo de Kaneco *et al.* se mostrou mais representativo, tendo valores mais altos em sua adsorção. Outro fator que torna esse modelo interessante é a representação precisa do momento quadrupolo ideal para sistemas onde o efeito eletrostático é importante.

#### 4.3.3 – Estudo e parametrização para $N_2$

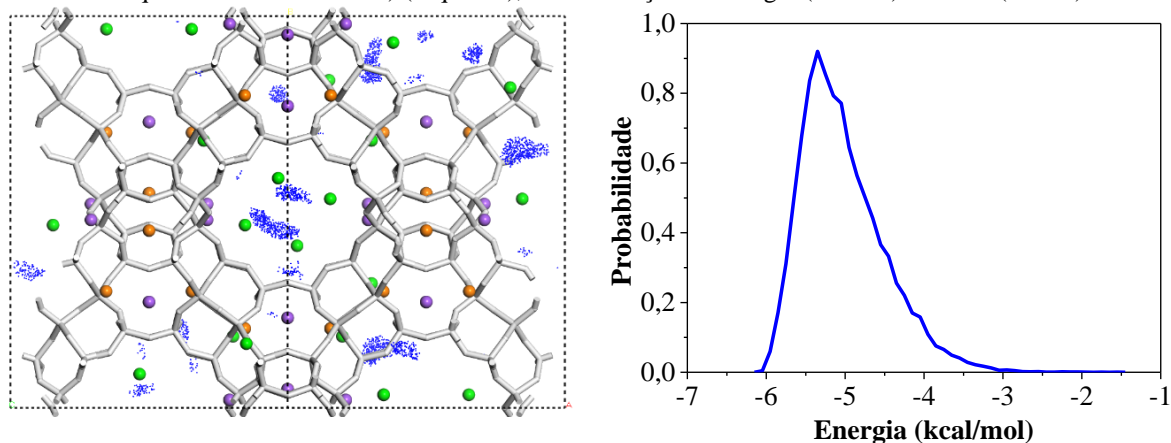
Para o ajuste da isoterma de Jayaraman *et al.*, a mesma metodologia utilizada para  $H_2S$  e  $CO_2$  foi empregada. Os parâmetros energéticos do Si e Al foram otimizados para cálculo, os valores foram reduzidos para 56% do UFF, e os erros dos cálculos foram inferiores a 2%. A figura 4.19 apresenta a isoterma experimental e simulada.

Figura 4.19 – Isotermas de adsorção de  $N_2$  em NaX a 295 K. Experimental (—■—) e simulada (-□-).

#### 4.3.4 – Sítios de adsorção para $N_2$

Seguindo a metodologia utilizada para o  $CO_2$  e  $H_2S$ , os sítios foram determinados utilizando o MC com uma molécula a 200 K (Figura 4.20). A localização dos sítios foi idêntica aos sítios de  $H_2S$ , novamente as moléculas preferiram as regiões próximas aos cátions do sitio III, embora o mapa de densidade de nitrogênio apresente regiões um pouco mais volumosas. A energia associada aos sítios é apresentada no gráfico de distribuição de probabilidade (a esquerda). Observa-se que as regiões com maior probabilidade têm energia de 5,3 kcal/mol, conseqüente essa é a energia dos sítios de adsorção.

**Figura 4.20** – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de  $N_2$  em NaX a 200 K. (Átomos de Bloqueio – Esferas brancas) (esquerda), e Distribuição de energia (–Azul–) a 300 K (direita).

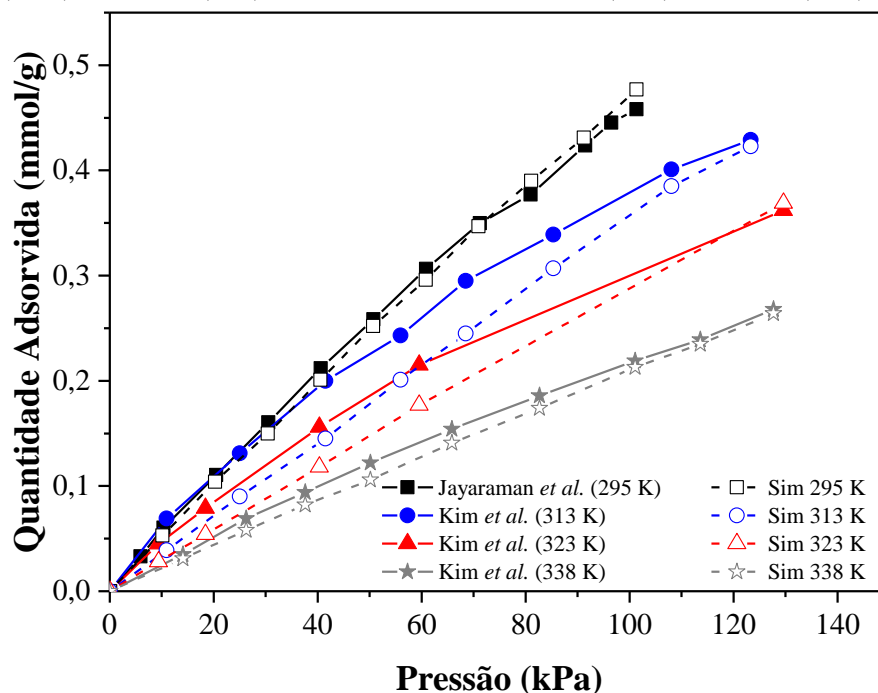


Para investigar o comportamento do campo de força foram calculadas isotermas a três temperaturas e comparadas com os dados experimentais de Kim *et al.* (1994).

#### 4.3.5 – Estudo da variação de temperatura para o nitrogênio

Kim *et al.* (1994) investigou a adsorção e separação de  $CO_2$  e  $N_2$  em faujasitas utilizando leito fixo. Esse estudo foi fundamental para constatar a eficiência dos parâmetros proposto para adsorção de  $N_2$ , pois apresenta isotermas experimentais em diferentes temperaturas (313 K, 323 K e 338 K). As isotermas experimentais e simuladas são comparadas na figura 4.21.

**Figura 4.21** – Isotermas simuladas de N<sub>2</sub> em NaX com variação de temperatura. Isotermas a 295 K: Jayaraman *et al.* (—■—) e Simulada (-□-). Isotermas a 313 K: Kim *et al.* (-●-) e simulada (-○-). Isotermas a 323 K: Kim *et al.* (-▲-) e simulada (-△-). Isotermas a 328 K: Kim *et al.* (-★-) e simulada (-☆-).

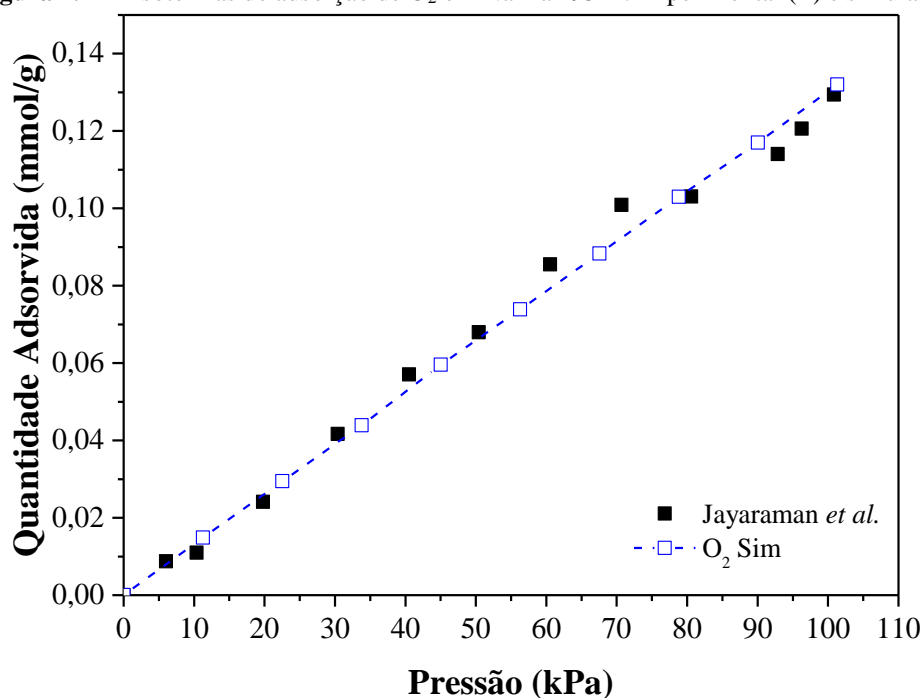


Observa-se que as isotermas simuladas ajustaram de maneira satisfatória as experimentais, principalmente a 338 K. O erro máximo encontrado na isoterma de 313 K foi de 21 %, enquanto para 323 K foi 16%. Considerando que as isotermas aferidas por Kim *et al.*, utilizaram amostras e metodologia experimental diferentes, Kim *et al.* utilizaram um leito fixo para aferir as isotermas enquanto Jayaraman *et al.* utilizou o método gravimétrico. Os resultados são promissores mostrando a robustez e eficiência dos parâmetros na predição de isotermas para N<sub>2</sub>.

#### 4.4 – Estudo da adsorção de O<sub>2</sub>

##### 4.4.1 – Parametrização do O<sub>2</sub> e comparação com resultados experimentais

Os parâmetros desenvolvidos (Tabela 4.3) para o CO<sub>2</sub> foram utilizados para calcular isotermas de adsorção para O<sub>2</sub>. A isoterma experimental de Jayaraman *et al.* (2002) para o oxigênio foi escolhida para verificar a concordância do modelo com os valores reais de adsorção. As isotermas foram calculadas utilizando o método de Monte Carlo e comparadas com os dados experimental (Figura 4.22).

Figura 4.22 – Isotermas de adsorção de O<sub>2</sub> em NaX a 295 K. Experimental (■) e simulada (-□-).

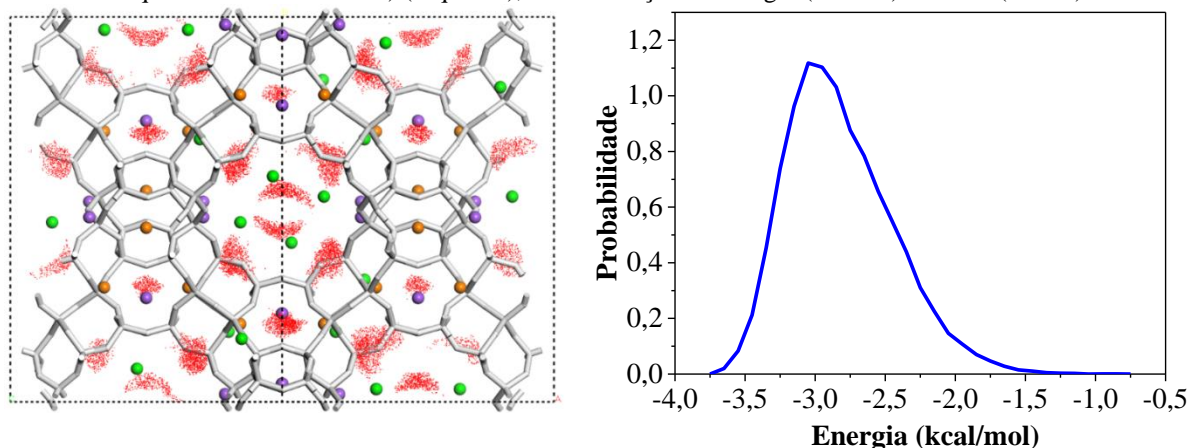
Observa-se que a isoterma simulada calculou de maneira precisa a adsorção experimental, os erros foram inferiores a 5%, sem que nenhuma parametrização fosse realizada. Um fator que pode explicar a eficiência do modelo para a predição de CO<sub>2</sub> são as semelhanças entre os modelos moleculares dos adsorbatos (CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>). Esse resultado demonstra a eficiência e robustez dos parâmetros desenvolvidos, permitindo localizar os sítios de adsorção e calcular sua energia.

#### 4.4.2 – Sítios de Adsorção para O<sub>2</sub>

Utilizando a metodologia de cálculo empregada para a determinação dos sítios de adsorção e energias foi empregada para o modelo com O<sub>2</sub>. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.23.



**Figura 4.23** – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de O<sub>2</sub> em NaX a 200 K. (Átomos de Bloqueio – Esferas brancas) (esquerda), e Distribuição de energia (–Azul–) a 300 K (direita).



A posição dos sítios de adsorção é similar ao apresentado na figura 4.20 para o N<sub>2</sub>, mas os sítios estão mais espalhados e a distribuição mais simétrica e espalhada por toda a célula de simulação. Novamente os sítios de adsorção estão nas regiões próximas ao Na<sub>III</sub>. Esse espalhamento pode ser justificado pelo gráfico de distribuição de probabilidade, para o O<sub>2</sub> o mapa é mais distribuído enquanto para o N<sub>2</sub> observa-se a formação de um pico. O calor de adsorção calculado foi 3,1 kcal/mol.

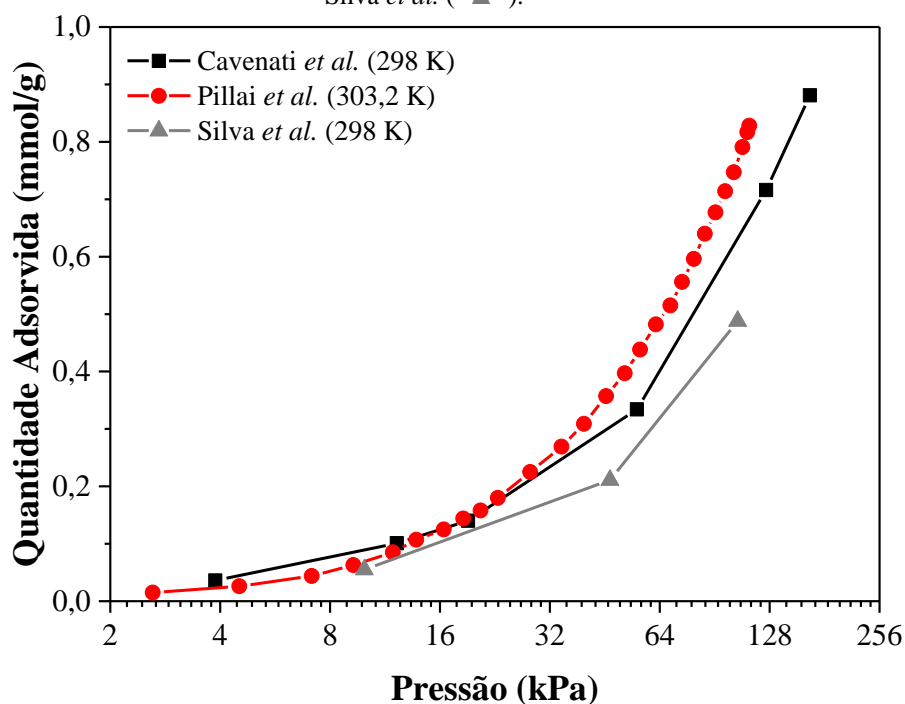
## 4.5 – Estudo da adsorção de CH<sub>4</sub>

### 4.5.1 – Seleção do modelo experimental para metano

Para nortear os estudos e os testes das simulações em metano é necessário selecionar uma isoterma experimental como referência para então efetuar o ajuste de parâmetros, quando necessário. Os trabalhos de Cavenati *et al.* (2004), Pillai *et al.* (2010) e Silva *et al.* (2012) apresentam medições de isotermas para CH<sub>4</sub> em NaX (Figura 4.24). Cavenati *et al.* e Silva *et al.* utilizaram a zeolita NaX (1,23) paletizada, enquanto Pillai *et al.* usou o cristal. A isoterma de Cavenati *et al.* (2004) foi escolhida como referência, e sua escolha é justificada pelo conjunto de isotermas em outras temperaturas. Esse conjunto de isotermas utilizando a mesma metodologia experimental permite a avaliação dos efeitos da temperatura sobre os parâmetros com maior precisão.

Diante disso o próximo passo é selecionar o modelo molecular mais representativo para adsorção em NaX.

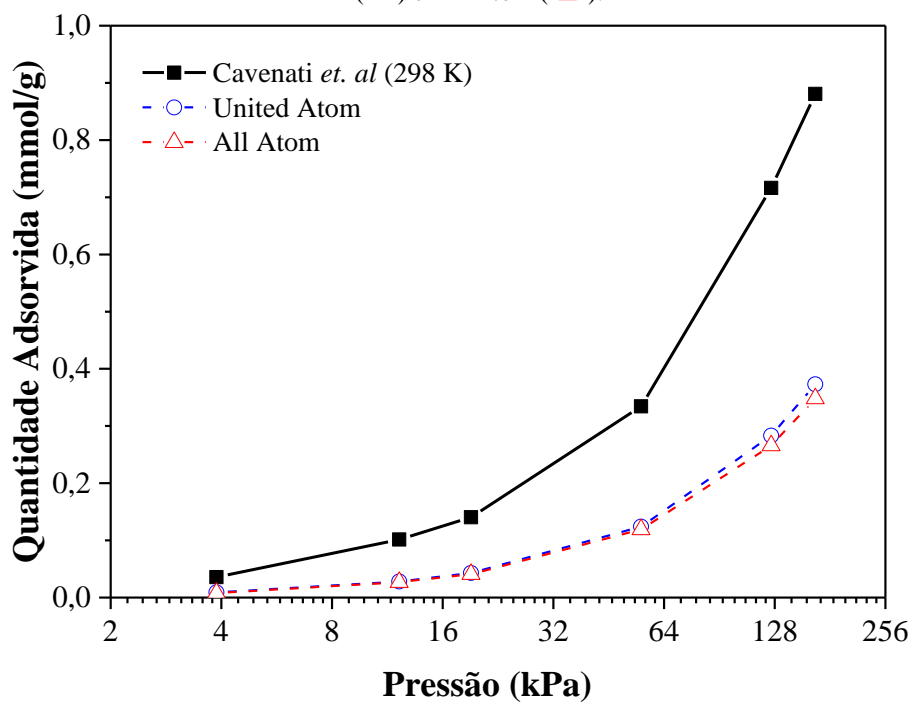
Figura 4.24 – Isotermas experimentais de CH<sub>4</sub> em NaX (1,23). Cavenati *et al.* (—■—), Pillai *et al.* (—●—), Silva *et al.* (—▲—).



#### 4.5.2 – Avaliação dos modelos moleculares

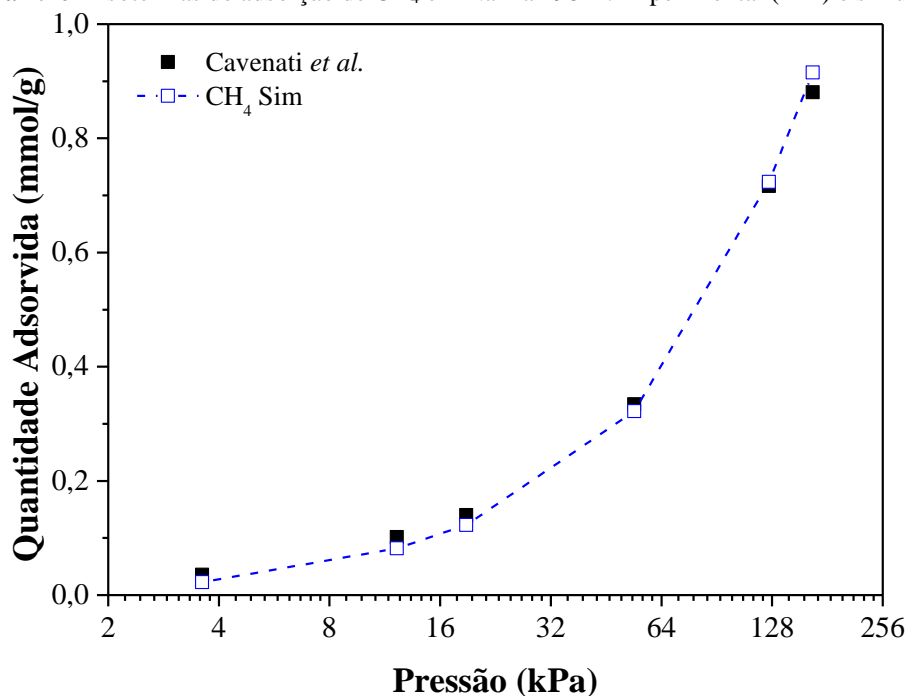
O modelo *all atom* e *united atom* da literatura foram testados (Figura 4.25). Observa-se que ambos apresentaram isotermas idênticas mas com valores abaixo da isoterma experimental. O modelo *all atom* é mais indicado para sistemas onde os efeitos eletrostáticos e o momento quadropolo são mais importantes. Esse modelo foi utilizado por Maurin *et al.* (2005)a e Macedonia *et al.* (2000).

Figura 4.25 – Avaliação dos modelos moleculares para CH<sub>4</sub> e isoterma experimental (—■—) a 298 K. United Atom (-○-) e All Atom (-△-).



#### 4.5.3 – Estudo e parametrização do campo de força para metano

Baseado no campo de força original desenvolvido para CO<sub>2</sub>, os parâmetros foram testados para ajustar a isoterma experimental de Cavenati *et al.* Os parâmetros energéticos do Si e Al foram otimizados em 56% dos valores do UFF (O mesmo valor utilizado para N<sub>2</sub>), e os erros calculados foram inferiores a 2%.

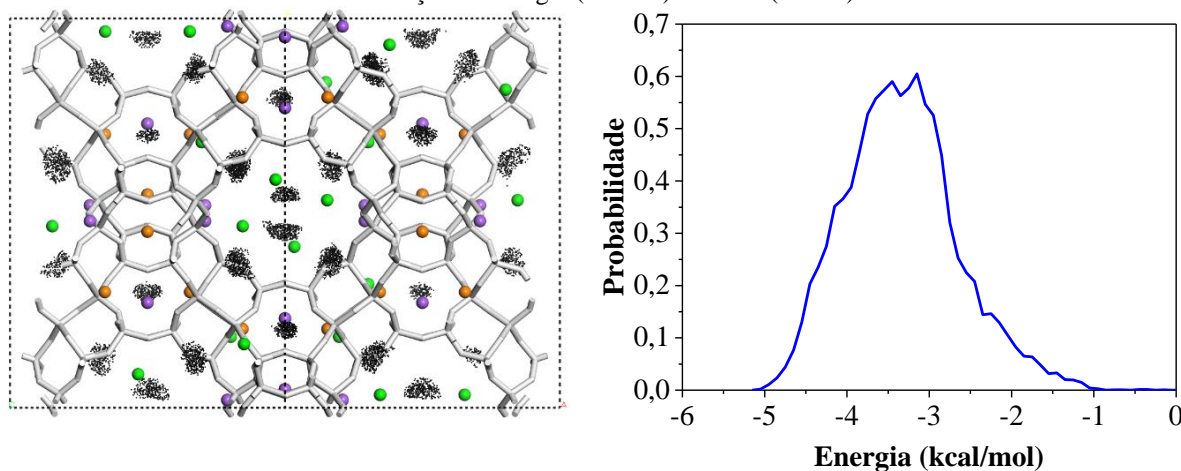
**Figura 4.26** – Isotermas de adsorção de CH<sub>4</sub> em NaX a 298 K. Experimental (—■—) e simulada (-□-).

Com objetivo de avaliar com maior profundidade a eficiência dos parâmetros do campo de força, foram calculadas isotermas para três temperaturas e comparadas com outras isotermas de Cavenati et al. (2004).

#### 4.5.4 – Sítios de adsorção para CH<sub>4</sub>

A mesma metodologia empregada nas seções anteriores foi utilizada para determinar a posição dos sítios de adsorção e dos calores. A figura 4.27 apresenta o mapa de densidade e o gráfico de probabilidade para o sistema. O mapa de probabilidade foi calculado para uma molécula a 200 K, enquanto a distribuição de probabilidade a 300 K.

**Figura 4.27** – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de CH<sub>4</sub> em NaX a 200 K (esquerda). Distribuição de energia (–Azul–) a 300 K (direita).

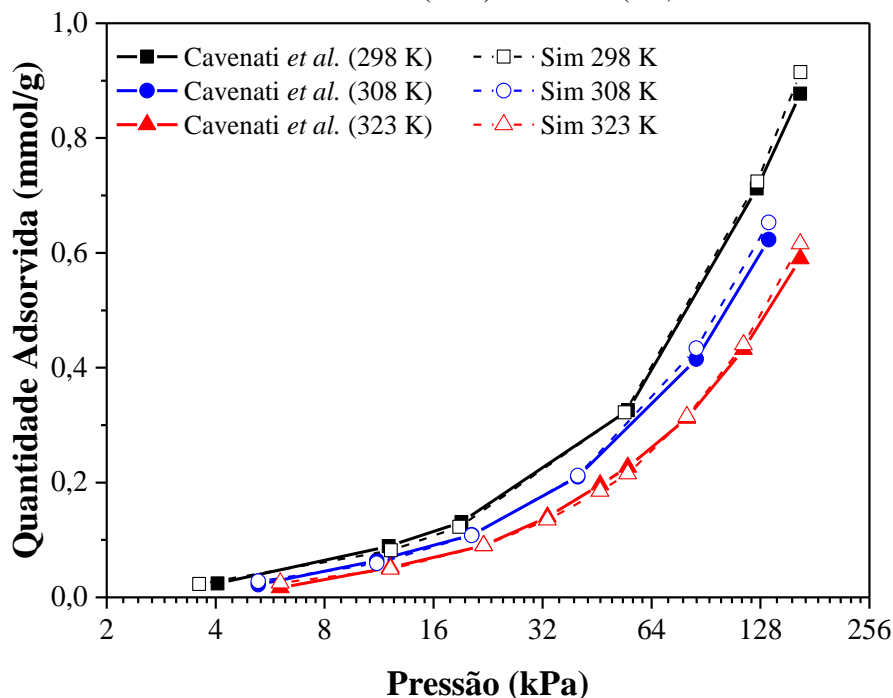


Os sítios de adsorção foram similares aos encontrados para N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, apresentados nas figuras 4.20 e 4.23, respectivamente. O calor de adsorção calculado foi 3,4 kcal/mol, esse valor é muito próximo ao obtido para O<sub>2</sub> (3,1 kcal/mol).

#### 4.5.5 – Avaliação do efeito da temperatura na adsorção

As isotermas apresentadas por Cavenati *et al.* permitiram investigar o comportamento dos parâmetros e a precisão das isotermas calculadas com a variação da temperatura. As isotermas foram calculadas a 298 K, 308 K e 323 K. As isotermas experimentais e simuladas são comparadas na figura 4.26.

**Figura 4.28** – Isotermas simuladas de CH<sub>4</sub> em NaX com variação de temperatura. Isotermas a **298 K**: Cavenati *et al.* (—■—) e Simulada (-□-). Isotermas a **308 K**: Cavenati *et al.* (-●-) e simulada (-○-). Isotermas a **323 K**: Cavenati *et al.* (-▲-) e simulada (-△-).

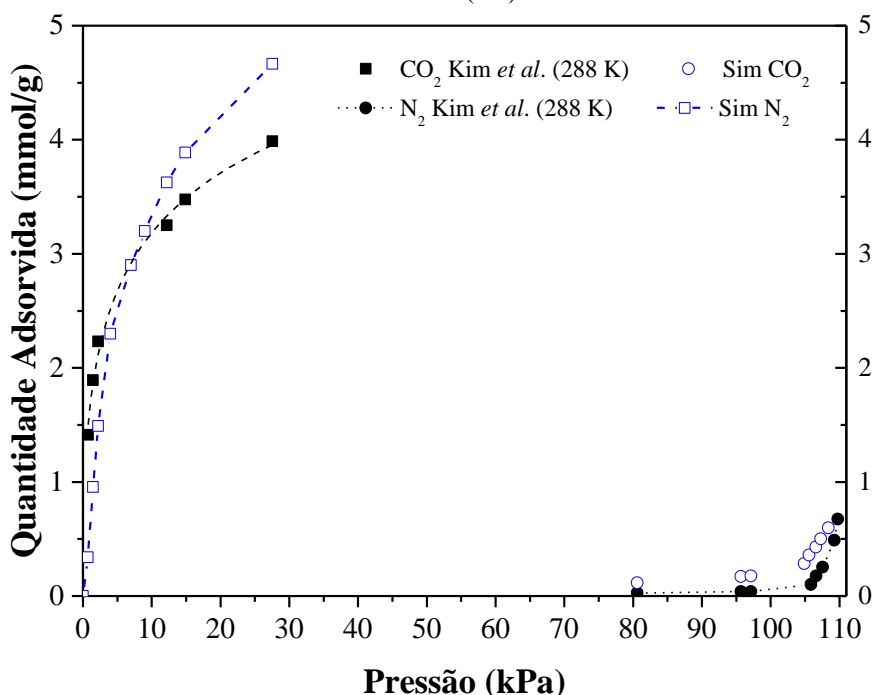


Observa-se que as isotermas simuladas ajustaram de forma precisa as experimentais. O erro máximo para as três isotermas foi de 2%, mostrando que os parâmetros representam precisamente a adsorção de metano em Na-FAU.

#### 4.6 – Estudo de Mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Os campos de força para CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram utilizados para calcular isotermas de mistura. O trabalho de *Kim et al.* (1994) apresenta isotermas experimentais de mistura para os gases, permitindo avaliar o comportamento dos parâmetros propostos em misturas (Figura 4.29). As simulações foram realizadas fazendo a pressão total do sistema ser constante (108,3 kPa), variando somente as pressões parciais. Ou seja, quando a pressão do CO<sub>2</sub> for 20 kPa, o N<sub>2</sub> deve ser complementar de modo que a soma total seja 105 kPa (85 kPa). Essa pressão foi a mesma utilizada estudo experimental.

Figura 4.29 – Isotermas de mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>: Kim *et al.* (—■—) e simulada (-□-). N<sub>2</sub>: Kim *et al.* (-●-) e simulada (-○-).



As isotermas simuladas calcularam a adsorção da mistura de forma satisfatória, apresentando o mesmo comportamento das isotermas experimentais. Para o CO<sub>2</sub> a tendência e os valores foram mantidos, mas a isoterma simulada superestima os valores experimentais encontrados por Kim *et al.* Para N<sub>2</sub> o modelo obtém valores próximos aos experimentais.

A principal vantagem de um modelo de parâmetros capaz de prever o comportamento de misturas é o cálculo da seletividade dos materiais, permitindo prever se dado material é eficiente para separação de misturas gasosas. Esse processo pode ser implementado como etapa preliminar em pesquisas experimentais que em muitos casos utilizam técnicas complicadas para aferir dados de mistura, permitindo a economia de tempo e matéria-prima.

## 4.7 – Transferência de Cátions

### 4.7.1 – Fundamentos de transferência de cátions

Maurin *et al.* (2005) realizou um trabalho onde a simulação molecular e estudos experimentais foram mesclados com objetivo de estudar a adsorção em uma série de cátions monovalentes e bivalentes. Os autores haviam desenvolvido um campo de força para a predição da adsorção de gases em NaX (MAURIN *et al.*, 2005b), e utilizaram uma regra empírica de transferibilidade apresentada em Plant *et al.* (2006) para adaptar os parâmetros desenvolvidos

de NaX para outros cátions. Partindo dessas regras, Maurin *et al.* calcularam as isotermas simuladas com experimentais. A regra é apresenta nas equações 4.1 e 4.2.

$$\sigma_{M^{n+}} = \frac{R_{M^{n+}}}{R_{Na^{n+}}} \sigma_{Na^{n+}} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{M^{n+}} = \left( \frac{\alpha_{M^{n+}}}{\alpha_{Na^{n+}}} \right)^2 \left( \frac{\sigma_{Na^{n+}}}{\alpha_{M^{n+}}} \right)^6 \varepsilon_{Na^{n+}} \quad (4.2)$$

Partindo desse modelo duas técnicas foram utilizadas para transferir os parâmetros desenvolvidos para outros cátions. A primeira foi utilizando as equações 4.1 e 4.2, a segunda os valores propostos pelo UFF. Os valores do UFF são uma hipótese aceitável, pois o campo de força ajustado para N<sub>2</sub> utiliza para o sódio os valores derivados do UFF. Isso indica que os outros cátions tendem a se comportar de forma similar, pois a mesma metodologia empregada para determinar os valores do Na foi utilizada para Li, K, Mn, Ca, Sr e Ba. A tabela 4.1 apresenta os valores calculados com a regra empírica, os parâmetros do UFF e as cargas.

Tabela 4.1 – Parâmetros de transferibilidade de cátions.

Cátion	Regra empírica		UFF		Cargas
	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon$ (kcal/mol)	q (e <sup>-</sup> )
Li <sup>+</sup>	1,673	0,215	2,184	0,25	+0,768 (I' e II) e +0,61 (III)
K <sup>+</sup>	3,483	0,027	3,396	0,035	+0,768 (I' e II) e +0,61 (III)
Mn <sup>2+</sup>	2,039	0,316	2,638	0,013	+1,536 (I e II)
Ca <sup>2+</sup>	2,612	0,103	3,028	0,238	+1,536 (I e II)
Sr <sup>2+</sup>	3,024	0,077	3,244	0,235	+1,536 (I e II)
Ba <sup>2+</sup>	3,414	0,084	3,299	0,364	+1,536 (I e II)

Observa-se que os valores dos parâmetros do UFF estão sempre bem próximos para cátions monovalentes calculados pela regra empírica, porém para cátions bivalentes não apresentam nenhuma similaridade. Um aspecto interessante da metodologia de transferência proposta por Maurin *et al.* foi a carga. Para os cátions monovalentes ela possui o mesmo valor q (1,0) e os cátions bivalentes possuem 2q (2,0), isso simplifica a transferência do modelo mas pode acarretar em graves distorções nas simulações, principalmente para cátions bivalentes. O mesmo princípio foi utilizado com as cargas do Na. Outro aspecto importante para as cargas,

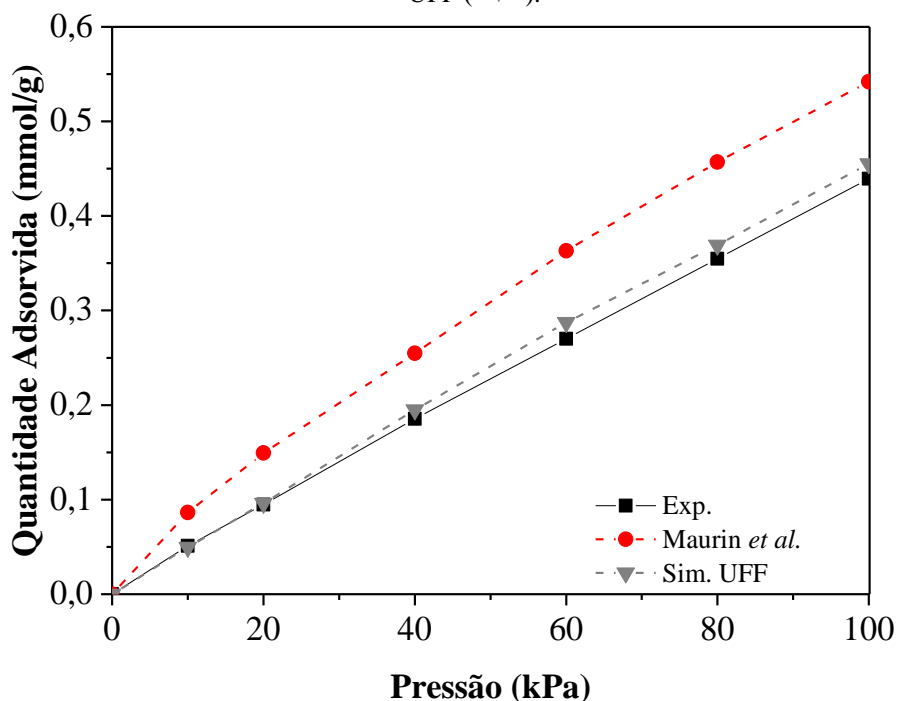


principalmente do oxigênio, é a razão Si/Al igual a 1, e o posicionamento dos cátions. Ambos foram descritos na seção 3.2.1.

#### 4.7.2 – Cátions monovalentes

Foram simuladas isotermas de N<sub>2</sub> em NaX (1,00) a 300 K usando o campo de força proposto para nitrogênio. A figura 4.30 apresenta as isotermas experimental e simulada de Maurin *et al.* (2005) com a isoterma simulada de N<sub>2</sub>.

**Figura 4.30** – Isotermas experimentais de N<sub>2</sub> em NaX (1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin *et al.* (—●—) e UFF (—▼—).



Observa-se que os valores simulados ajustaram a isoterma experimental, obtendo um ajuste similar ao de Maurin *et al.* Constatada a eficiência dos parâmetros para Na, o modelo foi transferido para Li e K. As figuras 4.31 e 4.32 apresentam os resultados para o modelo.

Figura 4.31 – Isotermas experimentais de N<sub>2</sub> em LiX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin *et al.* (—●—), regra empírica (—▲—) e UFF (—▼—).

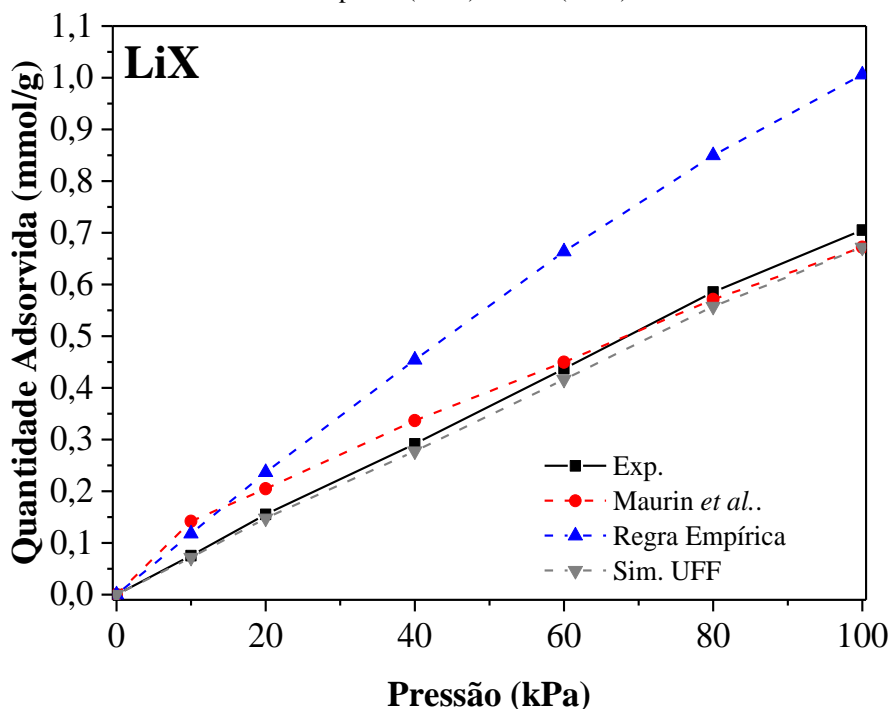
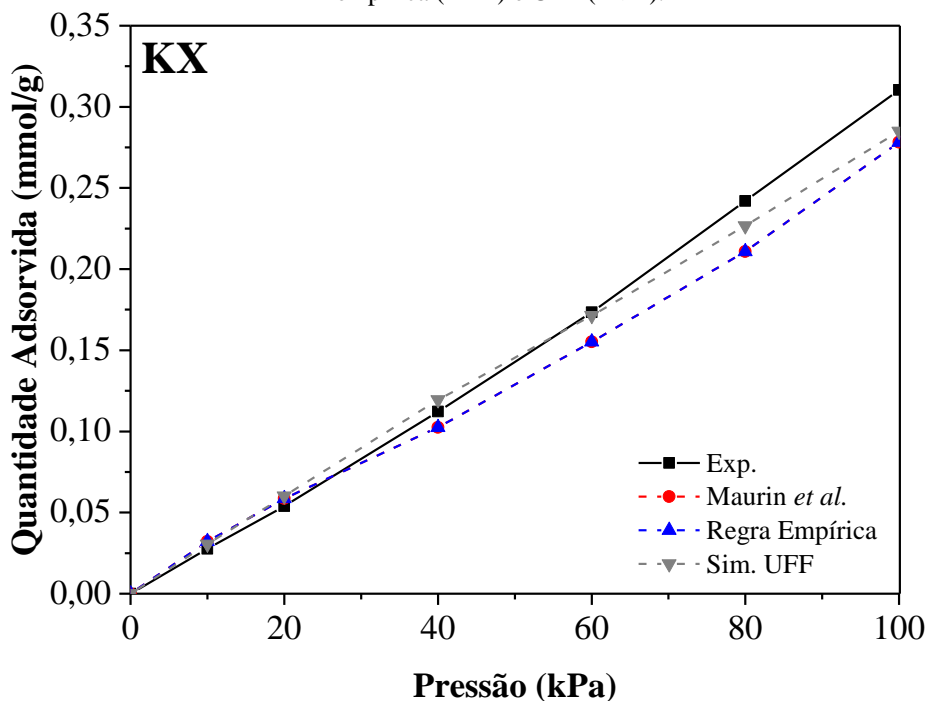


Figura 4.32 – Isotermas experimentais de N<sub>2</sub> em KX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin *et al.* (—●—), regra empírica (—▲—) e UFF (—▼—).



Os modelos simulados com UFF apresentaram excelente concordância com os modelos experimentais, o campo de força transferido obteve resultados com erros inferiores a

5%. A regra empírica de transferência apresentou valores próximos para KX, mas em LiX foram encontrados erros de 60% no cálculo das isotermas.

Esse resultado mostra a robustez do modelo desenvolvido na predição da adsorção em cátions monovalentes. Outra característica importante do modelo foi representação da tendência experimental da adsorção nesses materiais ( $\text{LiX} > \text{NaX} > \text{KX}$ ).

#### 4.7.3 – Cátions Bivalentes

As isotermas dos cátions bivalentes foram realizadas para CaX (Figura 4.33), BaX (Figura 4.34), SrX (Figura 4.35) e MnX (figura 4.36). Assim como para os cátions monovalentes a seqüência dos adsorventes observadas experimentalmente foi mantida,  $\text{MnX} > \text{CaX} > \text{SrX} > \text{BaX}$ . Observa-se que as isotermas simuladas com a regra de transferência obtiveram bons valores para CaX e MnX, com erros de 20% para cálcio e 7% para o manganês. Já os parâmetros do UFF tiveram bons resultados na reprodução das isotermas de BaX.

**Figura 4.33** – Isotermas experimentais de  $\text{N}_2$  em CaX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin *et al.* (-●-), regra empírica (-▲-) e UFF (-▼-).

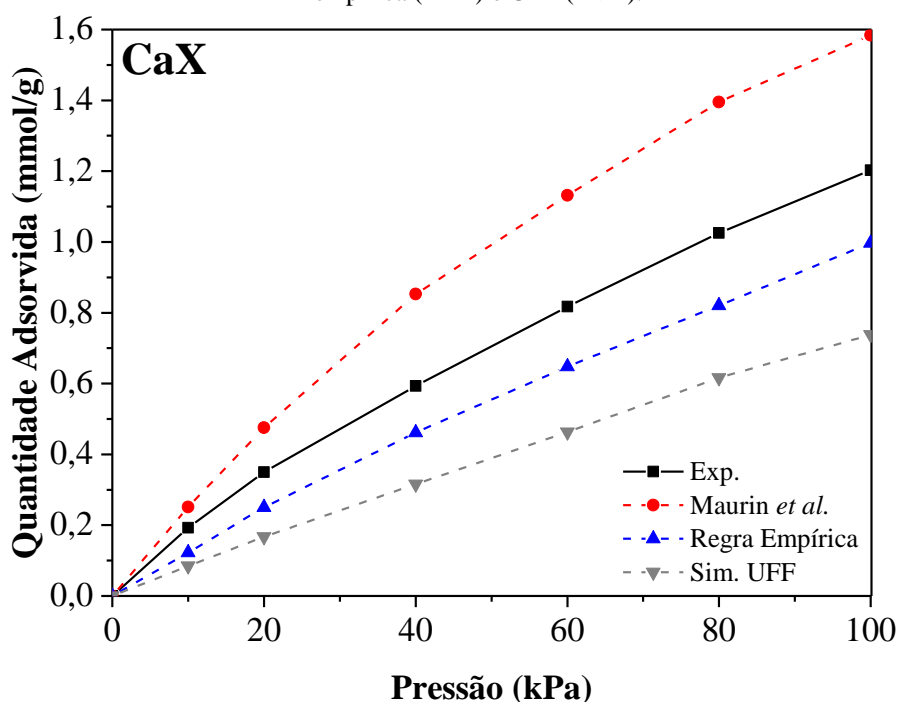


Figura 4.34 – Isotermas experimentais de N<sub>2</sub> em BaX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin *et al.* (—●—), regra empírica (—▲—) e UFF (—▼—).

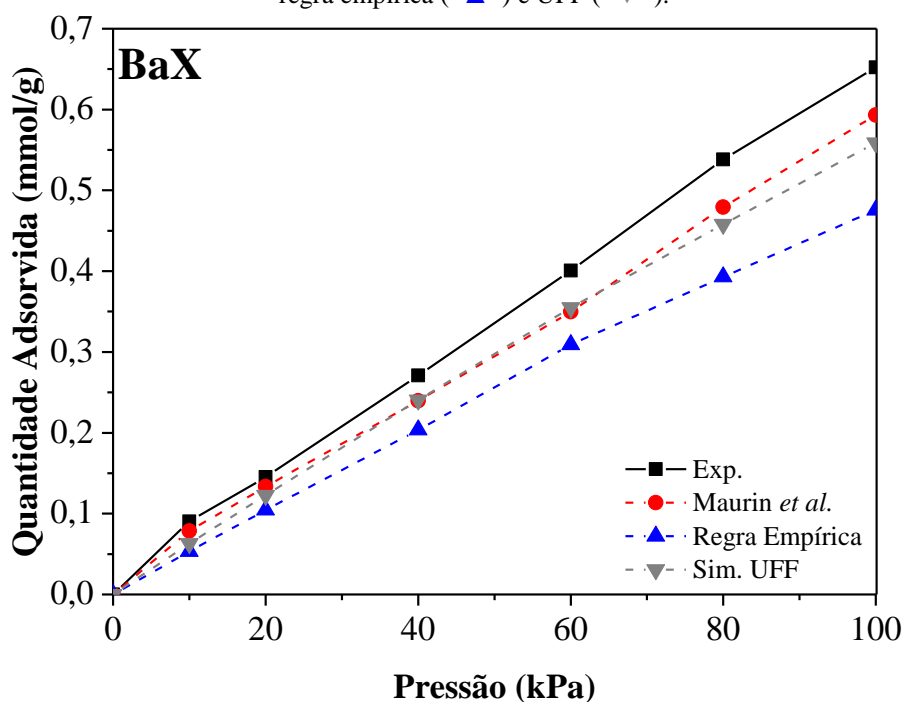


Figura 4.35 – Isotermas experimentais de N<sub>2</sub> em MnX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin *et al.* (—●—), regra empírica (—▲—) e UFF (—▼—).

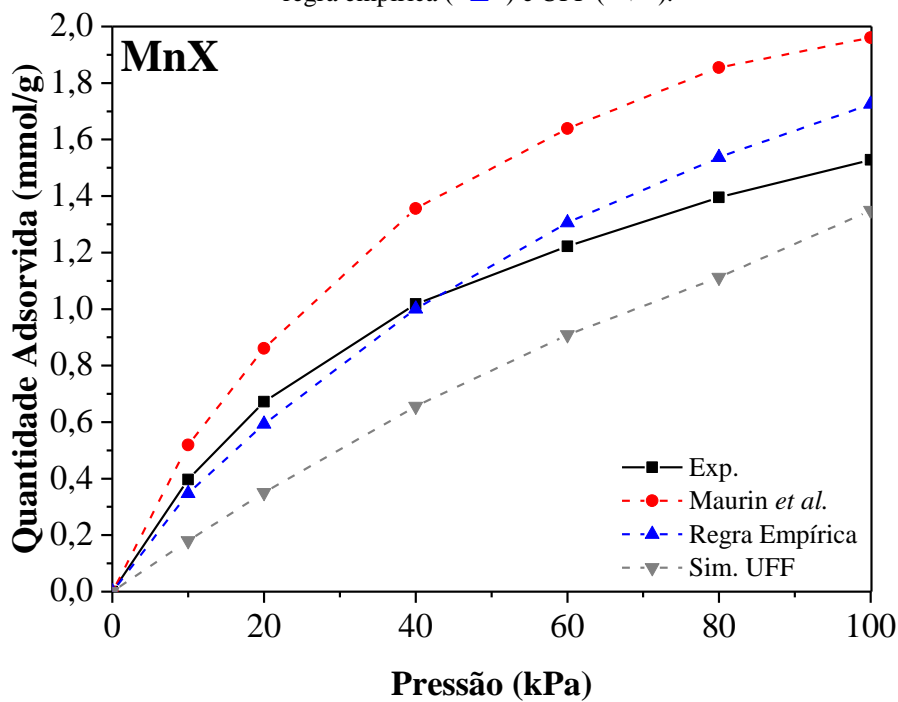
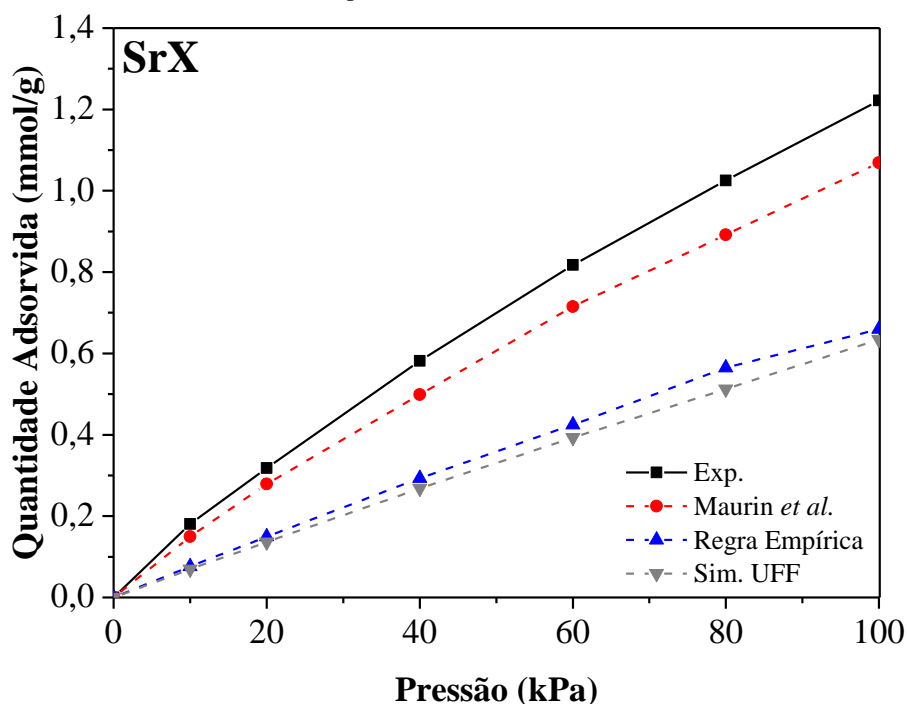


Figura 4.36 – Isotermas experimentais de N<sub>2</sub> em SrX(1) a 300 K. Experimental (—■—), Maurin *et al.* (—●—), regra empírica (—▲—) e UFF (—▼—).



Outra característica importante é o comportamento das isotermas, todas estão abaixo das isotermas experimentais. Esse comportamento indica que os valores de carga utilizados no modelo não representam os valores reais. Diante disso, as isotermas calculadas com os parâmetros do UFF poderiam ser melhoradas por um processo de otimização das cargas. É recomendável a utilização do método de equilíbrio de carga, ou uma metodologia empírica que permita a variação de carga entre +1,536 e +2.

## 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 – Conclusões

A Baseado em metodologia empírica desenvolvemos campos de força para previsão da adsorção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em zeolitas Faujasitas. Os trabalhos de Kiselev e Du (1981) e Karger e Raskó (1978) foram centrais para o desenvolvimento da metodologia. Os autores evidenciam que cátion do sitio III possuem carga diferentes dos cátions do sitio II e I. Além disso, a escolha criteriosa de isotermas experimentais com cruzamento assegura a obtenção de parâmetros com significado físico (DUBBELDAM *et al.*, 2004).

CO<sub>2</sub> foi utilizado o modelo de Harris e Yang (1995). As isotermas simuladas reproduziram e o ponto de cruzamento ( $p = 68$  kPa) previsto experimentalmente para NaX e NaY ( $p = 53$  kPa) de Walton *et al.* (2006). O campo de força também reproduziu com erros inferiores a 1% a isoterma experimental de CO<sub>2</sub> em USY.

Isotermas simuladas em diferentes temperaturas (313 K e 328 K) também reproduziram os dados experimentais de Kim *et al.* (1994) e Cavenati *et al.* (2004). Os sítios e os calores de adsorção para CO<sub>2</sub> foram calculados.

Os estudo comparou os resultados experimentais com as simulações utilizando os parâmetros de Maurin *et al.* (2005)b, García-Sánchez *et al.* (2009) e Fang *et al.* (2013). No processo observou-se que os três modelos apresentam bons resultados, calculando isotermas próximas as isotermas experimentais. Mas não apresentam o ponto de cruzamento observado nas isotermas experimentais.

Com os parâmetros testados e consolidados a adsorção do H<sub>2</sub>S foi estudada. O modelo de Kristof foi escolhido para estudo, e utilizado para o cálculo de isotermas e otimização de parâmetros e a razão Si/Al da NaX definida como 1,49.

As isotermas experimentais de H<sub>2</sub>S foram ajustadas para NaY otimizando os parâmetros de LJ para 35% do UFF (para o CO<sub>2</sub> foi utilizado 22,5%). Os erros apresentados pela isoterma simulada foram inferiores a 5%. Para NaX o Na<sub>III</sub> foi otimizado em +0,42. A isotermas calculada para NaX obtiveram excelente concordância com a isoterma experimental, com erros inferiores a 4%. O principal ponto positivo do modelo dos parâmetros foi o ponto de inflexão. As isotermas de Cruz *et al.* se cruzam em 9,2 kPa, enquanto as isotermas simuladas em 9,8. Estudos sobre a ocupação do H<sub>2</sub>S nas cavidades de sodalita também foram desenvolvidos.

Para o nitrogênio o modelo de Kaneco *et al.* (1994) foi escolhido para as simulações, permitindo otimizar parâmetros de campo de força para ajustar a isoterma de Jayaraman *et al.* (2002). A isoterma calculada teve inferiores a 2%, ajustando com precisão o modelo experimental. Com esses parâmetros os sítios e os calores de adsorção foram estimados. Isotermas foram calculadas em diferentes temperaturas e comparados com os resultados experimentais de Kim *et al.* (1994), obtendo resultados próximos aos experimentais, com erros inferiores a 20% para 313K e 6% a 338 K.

Isotermas foram simuladas para O<sub>2</sub> e comparadas com o modelo de Jayaraman *et al.* Observou-se uma excelente concordância com os dados experimentais, sem que nenhum ajuste de parâmetros fosse realizado. Os sítios de adsorção foram calculados e apresentaram um comportamento simétrico na célula unitária, o calor de adsorção calculado foi de 3,1 kcal/mol.

A mistura de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foi calculada e comparada com os dados experimentais de Kim *et al.* As isotermas obtiveram boa concordância com os dados experimentais, mostrando a eficiência da simulação molecular no cálculo de misturas e o desempenho dos parâmetros de campo de força propostos neste trabalho.

Por fim a transferência de cátions, partindo de sódio (Na) para outros cátions, foi estudada. Os parâmetros otimizados para N<sub>2</sub> foram utilizados para gerar isotermas para LiX, KX, MnX, CaX, SrX e BaX. As isotermas calculadas foram comparadas com os dados experimentais e com o campo de força proposto por Maurin *et al.* Para cátions monovalentes observou-se as duas metodologias obtiveram bons. Nos cátions bivalentes os dois modelos apresentaram resultados consistentes mas imprecisos.

A principal característica do modelo de transferência de carga utilizando o UFF é a manutenção da tendência experimental para cátions monovalentes (LiX>NaX>KX) e para bivalentes (MnX>CaX>SrX>BaX).

## 5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, temos:

- Testar o campo de força desenvolvido para outros adsorbatos importantes como: Etano, propano, butano, monóxido de carbono e outros;
- Estudar misturas em condições utilizadas em ambientes industriais;
- Estimar um banco de isoterma em diversas temperaturas e razões Si/Al que possam ser utilizadas no dimensionamento de unidades PSA.

- Estudar a adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em zeolitos com outros cátions de compensação, como: Ag, K, Li e Ca.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-ZAHRA, M. R. M.; SCHNEIDERS, L. H. J.; NIEDERER, J. P. M.; FERON, P. H. M.; VERSTEEG, G. F. *CO<sub>2</sub> capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine*, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, v. 1, p. 37 – 46, 2007.

AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria Anp No 41, DE 15.4.1998 – Dou 17.4.1998**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder\\_portarias\\_anportarias\\_anp\\_tec/1998/abril/panp%2041%20-201998.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anportarias_anp_tec/1998/abril/panp%2041%20-201998.xml)>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.

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

ARAÚJO, J. C. S. Levantamento experimental e modelagem da adsorção de Gás Natural em materiais porosos. **Dissertação de Mestrado**, DEQ-UFC, Fortaleza-CE, 2004.

BAE, M. N; SONG, M. K; KIM, Y.; SEFF, K. *Crystal structure of  $Mn_{46}Si_{100}Al_{92}O_{384} \cdot 89H_2S$ , a hydrogen sulfide sorption complex of fully dehydrated  $Mn^{2+}$ -exchanged zeolite X*. **Microport. Mesopor. Mater.**, v. 63, p. 21-31, 2003.

BAE, T.; HUDSON, M. R.; MASON, J. A.; QUEEN, W. L.; DUTTON, J. J.; SUMIDA, K.; MICKLASH, K. J.; KAYE, S. S.; BROWN, C. M.; LONG, J. R. *Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture*. **Energy Environ. Sci.** v. 6, p. 128-138, 2013.

BAGREEV, A.; RAHMAN, H.; BANDOSZ, T. J. *Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent*. **Carbon**, v. 39, p. 1319-1326, 2001.

BATJES, N.H.; SOMBROEK, W.G. *Possibilities for carbon sequestration in tropical and subtropical soils*. **Global Change Biology**, v. 3, p. 161-173, 1997.

BEAUVAIS, C.; BOUTIN, A.; FUCHS, A. H. *Adsorption of water in zeolite sodium-faujasite: A molecular simulation study*. **C. R. Chimie**, v. 8, p 485–490, 2005.

BEERS, A. E. W.; VAN BOKHOVEN, J. A.; DE LATHOUDER, K. M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. *Optimization of zeolite Beta by steaming and acid leaching for the acylation of anisole with octanoic acid: a structure–activity relation*. **Journal of Catalysis**, v. 218, p. 239–248, 2003.

BERGEL, M.; TIerno, I. *Sweetening Technologies – A look at the whole picture*. **Petrotech**, 2009.

BEVERIDGE, D. L.; DICAPUA, F. M. *Free Energy Via Molecular Simulation: Applications to Chemical and Biomolecular Systems*. **Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry**, v. 28, p. 431-492, (1989).

BEZUS, A. G., KISELEV, A. V., , LOPATKIN, A. A., DU, P. Q. *Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom-atom approximation. Part 1 – Adsorption of methane by zeolite NaX*. **J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2**, v. 74, p. 367-379, 1978.

BEZUS, A. G., KISELEV, A. V., LOPATKIN, A. A., DU, P. Q. *Molecular-statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of ethane adsorption by zeolite NaX and NaY*. **J Colloid and Interf. Sci.**, v. 45, 2, p. 386-395, 1973.

BOORAS, G. S.; SMELSER, S. C. *An Engineering and Economic Evaluation of CO<sub>2</sub> Removal From Fossil-Fuel-Fired Power Plants*. **Energy**, v.16, p. 1295 – 1305, 1991.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieve**. John Wiley & Sons, NY, 1974.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 1723 – 1732, 1940.

CALERO, S.; DUBBELDAM, D.; KRISHNA, R.; SMIT, B. VLUGT, T. J. H., DENAYER, J. F. M.; MARTENS, J. A.; MAESEN, T. L. M. *Understanding the Role of Sodium during Adsorption: A Force Field for Alkanes in Sodium-Exchanged Faujasites*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 11377-11386, 2004.

CASTELLAN, G. W. **Adsorção sobre sólidos: Em fenômenos de superfície. Físico-Química**, Livros Técnicos e Científicos, 3ª edição, Rio de Janeiro, 1978.

CATLOW, C. R. A.; FREEMAN, C. M.; VESSAL, B.; TOMLINSON, S. M.; LESLIE, M. *Molecular dynamics studies of hydrocarbon diffusion in zeolites*. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v.87, p. 1947-1950, 1991.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A.E. *Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures*. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 1095–1101, 2004.

CHEN, L.; WU, C.; FENGRUI, S. *Finite Time Thermodynamic Optimization or Entropy Generation Minimization of Energy Systems*. **Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics**, v. 24, p. 327 – 359, 2005.

CHOI, J. G.; DO, D. D.; DO, H. D. *Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 4005 – 4031, 2001.

[com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/gas-natural/](http://com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/gas-natural/)>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.

CONTRERAS-CAMACHO, R. O.; UNGERER, P.; BOUTIN, A.; MACKIE, A. D. *Optimized Intermolecular Potential for Aromatic Hydrocarbons Based on Anisotropic United Atoms. 1. Benzene*. **J. Phys. Chem.**, v. 108, p. 14109–14114, 2004.

COSOLI, P., FERRONE, M., PRICL, S., FERMEGLIA, M. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption – Part I. GCMC molecular simulations. **Chem. Eng. J.**, v. 145, p. 86-92, 2008.

COSTA, I. V.L. Análise do potencial técnico do sequestro geológico de CO<sub>2</sub> no setor petróleo no Brasil. **Dissertação de Mestrado**, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

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

CRUZ, A.J.; PIRES, J.; CARVALHO, A.P.; DE CARVALHO, M. B. *Physical adsorption of H<sub>2</sub>S related to the conservation of works of art: the role of the pore structure at low relative pressure*. **Adsorption**, v. 11, p. 569–576, 2005.

DAȦBROWSKI, A. *Adsorption – from theory to practice*. **Adv. Coll. Interf. Sci.**, v. 93, p. 135 – 224, 2001.

DAUBER-OSGUTHORPE, P.; ROBERTS, V. A.; OSGUTHORPE, D. J.; WOLFF, J.; GENEST, M.; HAGLER, A. T. *Structure and energetics of ligand binding to proteins: E. coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system*. **Proteins: Struct., Function Genetics**, v. 4, p. 31-47, 1988.

DAVIES, G.M., SEATON, N.A.: *The effect of the choice of pore model on the characterization of the internal structure of microporous carbons using pore size distribution*. **Carbon**, v. 36, p. 1473–1490, 1998.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. *Zeolite and Molecular Sieve Synthesis*. **Chem. Mater.**, v. 4, p. 756-768, 1992.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. New York: Ed. Wiley, 2008.

DI LELLA, A.; DESBIENS, N.; BOUTIN, A.; DEMACHY, I.; UNGERER, P.; BELLAT, J.-P.; FUCHS, A. H.; *Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites*. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 5396–5406, 2006.

DIAS, A. M. A.; BONIFÁCIO, R. P.; MARRUCHO, I. M.; PÁDUA, A. A. H.; GOMES, M. F. C. *Solubility of oxygen in n-hexane and in n-perfluorohexane. Experimental determination and prediction by molecular simulation*. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 5, p. 543-549, 2003.

DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; VLUGT, T. J. H.; KRISHNA, R.; MAESEN, T. L. M.; BEERDSEN, E.; SMIT, B. *Force field parametrization through fitting on inflection points in isotherms*. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, p. 088302, 2004.

EBNER, A. D.; RITTER, J. A. *State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries*. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 1273 – 1421, 2009.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **Carbon Capture**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/aml/revital/cseqfact.pdf>>. Acesso em: 22 de Outubro de 2014.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **The Petroleum Industry**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch05/final/c05s03.pdf>>. Acesso em: 22 de Outubro de 2014.

ESSENHIGH, R. H. *Potential Dependence of Global Warming on the Residence Time (RT) in the Atmosphere of Anthropogenically Sourced Carbon Dioxide*. **Energy & Fuel**, v. 23, p. 2773 – 2784, 2009.

FANG, H.; KAMAKOTI, P.; RAVIKOVITCH, P. I.; ARONSON, M.; PAUR, C.; SHOLL, D. S. *First principles derived, transferable force fields for CO<sub>2</sub> adsorption in Na-exchanged cationic zeolites*. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 12882–12894, 2013.

FANG, H.; KAMAKOTI, P.; ZANG, J.; CUNDY, S; PAUR, C.; RAVIKOVITCH, P. I.; SHOLL, D. S. *Prediction of CO<sub>2</sub> Adsorption Properties in Zeolites Using Force Fields Derived from Periodic Dispersion-Corrected DFT Calculations*. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 10692 –10701, 2012.

FITCH, A. N.; JOBIC, H.; RENOUPREZ, A. *Localization of benzene in sodium-Y-zeolite by powder neutron diffraction*. **J. Phys. Chem.**, v. 90, p. 1311–1318, 1986.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. *Carbon sequestration in dryland soils*. **Rome: World Soil Resources Reports**, 2004.

FORESTER, T. R., MCDONALD, I. R., KLEIN, M. L. *Intermolecular potentials and the properties of liquid and solid hydrogen sulphide*. **Chem. Phys.**, v. 129, p. 225-234, 1989.

FRENKEL, D.; SMITH, B. **Understanding Molecular Simulation**. Ed. Academic Press, NY, 2002.

FRINK, L. J. D.; SALINGER, A. G. *Wetting of a chemically heterogeneous surface*. **J. Chem. Phys.**, v. 110, p. 5969-5977, 1999

GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; DUBBELDAM, D.; VLUGT, T. J. H.; KRISHNA, R.; CALERO, S. *Transferable force field for carbon dioxide adsorption in zeolites*. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 8814–8820, 2009.

GHOUFI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VICENT, D.; LLEWELLYN, P. L.; MAURIN, G. *Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry–manometry and microcalorimetry measurements*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 117–128, 2009.

GOMES, V. A. M.; COELHO, J. A.; PEIXOTO, H. R.; LUCENA, S. M. P. *Easily tunable parameterization of a force field for gas adsorption on FAU zeolites*. **Adsorption**. DOI:10.1007/s10450-014-9647-3.

GONÇALVES, D. V.; SILVINO, P. F. G.; LUCENA, S. M. P. Coleção de isotermas de CO<sub>2</sub> via simulação molecular em materiais carbonosos visando caracterização e captura. **VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO**, 2011.

GRAMLICH, V.; MEIER, W. M. *The crystal structure of hydrated NaA: A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure*, **Z. Kristallogr.**, v. 133, p. 134-149, 1971.

GRANATO, M. A.; LAMIA, N.; VLUGT, T. J. H.; RODRIGUES, A. E. *Adsorption Equilibrium of Isobutane and 1-Butene in Zeolite 13X by Molecular Simulation*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 6166–6174, 2008.

GRANATO, M. A.; VLUGT, T. J. H.; RODRIGUES, A. E. *Molecular Simulation of Propane-Propylene Binary Adsorption Equilibrium in Zeolite 13X*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p. 7239-7245, 2007.

HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. *An experimental adsorbent screening study for CO<sub>2</sub> removal from N<sub>2</sub>*, **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 76, p 71-79, 2004.

HARRIS, J. G.; YUNG, K. H. *Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model*. **J. Phys. Chem.** v. 99, p. 12021-12024, 1995.

HILL, J.-R.; SAUER, J. *Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. I. Dense and microporous silica*. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 1238-1244, 1994.

HO, K. L.; LIN, W. C.; CHUNG, Y. C; CHEN, Y. P; TSENG, C. P.; *Elimination of high concentration hydrogen sulfide and biogas purification by chemical-biological process*. **Chemosphere**, v. 92, p. 1396 – 1401, 2013.

HOYER, K. G.; HOLDEN E. *Alternative fuels and sustainable mobility: is the future road paved by biofuels, electricity or hydrogen?* **Int. J. of Alternative Propulsion**, v. 1, p. 352 – 368, 2007.

HTUN, M. M. H.; HTAY, M. M.; LWIN, M. Z. *Preparation of Zeolite (NaX, Faujasite) from Pure Silica and Alumina Sources*. In: *INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL PROCESSES AND ENVIRONMENTAL ISSUES*, 2012, Singapura. **Anais...** Singapura: ICCEEI'2012, 2012. p. 212-216.

HYUN, S.H.; DANNER, R.P. *Equilibrium adsorption of ethane, ethylene, isobutane, carbon dioxide and their binary mixtures*. **J. Chem. Eng. Data**, v. 27, p. 196–200, 1982.

IWATA, M.; MARTIN, A. *Japan Warns of Ocean Contamination*. **Wall Street Journal**, 2013.

JARAMILLO, E.; AUERBACH, S. M. *New Force Field for Na Cations in Faujasite-Type Zeolites*. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, p. 9589-9594, 1999.

JARAMILLO, E.; GREY, C. P.; AUERBACH, S. M. *Molecular Dynamics Studies of Hydrofluorocarbons in Faujasite-type Zeolites: Modeling Guest-Induced Cation Migration in Dry Zeolites*. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 12319-12329.

JAYARAMAN, A.; YANG, R. T.; CHO, S.-H.; BHAT, T. S. G.; CHOUDARY, V. N.; *Adsorption of nitrogen, oxygen and argon on Na-CeX zeolites*. **Adsorption**, v. 8, p. 271–278, 2002.

KANECO, K.; CRAKNELL, R. F.; NICHOLSON, D. *Nitrogen adsorption in slit pores at ambient temperatures: comparison of simulation and experiment*. **Langmuir**, v. 10, p. 4606–4609, 1994.

KARGE, H.G.; RASKÓ, J. *Hydrogen sulfide adsorption on faujasite-type zeolites with systematically varied Si-Al ratios*. **Colloid Interface Sci.**, v. 64, p. 522–532, 1978.

KELVIN, L. *Nineteenth Century Clouds Over the Dynamical Theory of Heat and Light*. **Philos. Mag.**, v. 2, p. 1, 1901.

KIM, J. N.; CHUE, K. T.; KIM, K. I.; CHO, S. H.; KIM, J. D. *Nonisothermal adsorption of nitrogen-carbon dioxide mixture in a fixed-bed of zeolite-X*. **J. Chem. Eng. Jpn.**, v. 27, p. 45–51, 1994.

KIM, J.; LIN, L-C; LEE, K.; NEATON, J. B.; SMIT, B. *Efficient Determination of Accurate Force Fields for Porous Materials Using ab Initio Total Energy Calculations*. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, p. 2693–2701, 2014.

KISELEV, A. V.; DU, P. Q. *Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom-atom approximation Part 2- adsorption of non-polar and polar inorganic molecules by zeolites of types X and Y*. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 277, p. 1–15, 1981.

KITAGAWA, T.; TSUNEKAWA, T.; IWAYAMA, K. *Monte Carlo simulations on adsorptions of benzene and xylenes in sodium-Y zeolites*. **Microporous Mater.**, v. 7, p. 227–233, 1996.

KLEIN, H.; KIRSCHHOCK, C.; FUESS, H. *Adsorption and Diffusion of Aromatic Hydrocarbons in Zeolite Y by Molecular Mechanics Calculation and X-ray Powder Diffraction*. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 12345-12360, 1994.



KRISTOF, T., LISZI, J. *Effective Intermolecular Potential for Fluid Hydrogen Sulfide*. **J.Phys. Chem. B**, v. 101, p. 5480-5483, 1997.

KUMAR, P.; SUNG, C.-Y.; MURAZA, O.; COCOCCIONI, M.; AL HASHIMI, S.; MCCORMICK, A.; TSAPATSI, M.; *H<sub>2</sub>S adsorption by Ag and Cu ion exchanged faujasites*. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 146, p. 127–133, 2011.

KUMELAN, J.; KAMPS, A. P; URUKOVA, I.; TUMA, D. MAURER, G. *Solubility of oxygen in the ionic liquid: experimental and molecular simulation results*. **J. Chem therm.** v. 37, p. 595-602, 2005.

LAI, Z.; BONILLA, G.; DIAZ, I; NERY, J. G; SUJAOTI, K.; AMAT, M. A.; KOKKOLI, E.; TERASAKI, O.; THOMPSON, R. W.; TSAPATSI, M.; VLACHOS, D. G. *Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation*. **Science**, v. 300, p. 456-460, 2003.

LEE, J. S.; KIM, J. H.; KIM, J. T.; SUH, J. K.; LEE, J. M.; LEE C. H. *Adsorption Equilibria of CO<sub>2</sub> on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite*. **J. Chem. Eng.**, v. 47, p. 1237 – 1242, 2002.

LENNARD-JONES, J. E. *Cohesion*. **P Phys. Soc.** v. 43, p. 461-482, 1931.

LIU, D.; WU, Y.; XIA, Q.; LI, Z.; XI, H. *Experimental and molecular simulation studies of CO<sub>2</sub> adsorption on zeolitic imidazolate frameworks: ZIF-8 and amine-modified ZIF-8*. **Adsorption**, v. 19, p. 23–37, 2013.

LIU, S.; YANG, X. *Gibbs ensemble Monte Carlo simulation of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption on NaA and NaX zeolites*. **J. Chem. Phys.**, v. 124, p. 244705, 2006.

LLEWELLYN, P. L.; MAURIN, G. *Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterize zeolites and related materials*. **C. R. Chim.**, v. 8, p. 283–302, 2005.

LOWENSTEIN, W. *The distribution of Al in the tetrahedra of silicates and aluminates*. **Am. Mineral.**, v. 39, p. 92–96, 1954.

LUCENA, S. M. P.; FRUTUOSO, L. F. A.; SILVINO, P. F. G.; AZEVEDO, D. C. S.; TOSO, J. P.; ZGRABLICH, G.; CAVALCANTE, C. L. *Molecular simulation of collection of methane isotherms in carbon material using all atom and united atom models*. **Colloids Surf. A**, v. 357, p. 53–60, 2010.

MACEDONIA, M. D.; MOORE, D. D.; MAGINN, E. J. *Adsorption Studies of Methane, Ethane, and Argon in the Zeolite Mordenite: Molecular Simulations and Experiments*. **Langmuir**, v. 16, p. 3823-3834, 2000.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, p. 358 – 364, 2006.

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. L.; POYET, T.; KUCHTA, B. *Influence of extraframework cations on the adsorption properties of X-faujasite systems: microcalorimetry and molecular simulations*. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 125–129, 2005a

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P.L.; BELL, R.G.; *Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: grand canonical monte carlo simulations and microcalorimetry measurements*. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 16084–16091, 2005b.

MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. *DREIDING: A generic forcefield*. **J. Phys. Chem.**, v. 94, p. 8897-8909, 1990.

METROPOLIS, N. *The Beginning of the Monte Carlo Method*. **Los Alamos Sci.**, v. 15 (Special Issue dedicated to Stanislaw Ulam), p. 125-130, 1987.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., TELLER, E. *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. **J. Chem. Phys.**, v. 21, p. 1087-1092, 1953.

MOKHATAB, S.; POE, W.; SPEIGHT, J. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing**, 1st Edition, 2006.

MURTHY, C., S.; SINGER, K.; KLEIN, M., L.; MCDONALD, I., R. *Pairwise additive effective potentials for nitrogen*. **Molecular Physics**, v. 41, p. 1387-1399, 1980.

N.-THANH, D.; BANDOSZ, T. J. *Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide*. **Carbon**, v. 43, p. 359-367, 2005.

NONHEBEL, G. *A Commercial Plant for Removal of Smoke and Oxides of Sulfur from Flue Gases*. **Trans. Faraday Soc.**, v. 32, p. 1291 – 1296, 1936.

OLAJIRE, A. A. *CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review*. **Energy**, v. 35, p. 2610 – 2628, 2010.

PACALA, S.; SOCOLOW, R. *Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for next 50 years with current technologies*. **Science**, v. 305, p. 968 – 972, 2004.

PETROBRAS BRASILEIRO S.A. **Gás Natural**. Disponível em: <<http://www.petrobras>>.

PILLAI, R. S.; PETER, S. A.; JASRA, R. V. *CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption in alkali metal ion exchanged X-Faujasite: Grand canonical Monte Carlo simulation and equilibrium adsorption studies*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 162, p. 143–151, 2012.

PILLAI, R. S.; SETHIA, G.; JASRA, V. *Sorption of CO, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in alkali metal ion exchanged zeolite-X*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 5816–5825, 2010.

PIRES, J. C. M.; MARTINS, F. G.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; SIMÕES, M. *Recent developments on carbon capture and storage: An overview*. **Chem. Eng. Research and Design**, v. 89, p. 1446 – 1460, 2011.

PLANT, D.F., SIMPERLER, A., BELL, R.G.: *Adsorption of methanol on zeolites X and Y. An atomistic and quantum chemical study*. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 6170–6178, 2006.

Plévert, J.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Structure of dehydrated zeolite Li - LSX by neutron diffraction: evidence for a low-temperature orthorhombic faujasite*. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, p. 10340–10346, 1997.

RAMÍREZ-SÁENZ, D.; ZARATE-SEGURA, P. B.; GUERRERO-BARAJAS, C.; GARCÍA-PENA, E.I. *H<sub>2</sub>S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: Clean-up process for biogas potential use*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1272–1281, 2009.

RAO, A. B.; RUBIN, E. S. *A Technical, Economic and Environmental Assessment of Amine-based Carbon Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control*. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 4467 – 4475, 2002.

RAPPÉ, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD, W. A.; SKIFF, W. M. *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10024-10035, 1992.

RAPPÉ, A. K.; GODDARD III, W. A. *Charge equilibration for molecular dynamics simulations*. **J. Phys. Chem.**, v. 95, p. 3358–3363, 1991.

RAVIKOVITCH, P. I.; VISHNYAKOV, A.; RUSSO, R.; NEIMARK, A. V. *Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> Adsorption Isotherms*. **Langmuir**, v. 16, p. 2311-2320, 2000.

RAZMUS, D. M.; HALL, C. K. *Prediction of Gas Adsorption in 5 Å Zeolites Using Monte Carlo Simulation*. **AIChE Journal**, v. 37, p. 769-779, 1991.

ROBERT, M. *Soil carbon sequestration for improved land management*. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Rome, 2001.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders & Porous Solids**, Academic Press, v. 1, San Diego, CA, 1999.

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

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. 2ª Edição, Ed. John Wiley & Sons: New York, 2014.

SALLA, I.; SALAGRE, P.; CESTEROS, I.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. *Study of the influence of several mordenite modifications on its N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> adsorption properties*. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 5359-5364, 2004.

SCHAEFFER, R.; SZKLO, A.; CASTELO BRANCO, D.; CUNHA, D.; COSTA, I. Cenários futuros de baixa emissão de carbono nas cadeias de produção de combustíveis fósseis (downstream). **Banco Mundial**, 2009.

SEBASTIAN, J.; PETER, S. A.; JASRA, R. V. *Adsorption of Nitrogen, Oxygen, and Argon in Cobalt(II)-Exchanged Zeolite X*. **Langmuir**, v. 21, p. 11220-11225, 2005.

SILLAR, K.; HOFMANN, A.; SAUER, J. *Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 4143-4150, 2009.

SILVA, J. A. C.; SCHUMANN, K.; RODRIGUES, A. E. *Sorption and kinetics of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in binderless beads of 13X zeolite*. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 158, p. 219–228, 2012.

SILVINO, P. F. G.; GONÇALVES, D. V.; GOMES, V. A. M.; LUCENA, S. M. P. Modelagem molecular aplicada à caracterização de materiais carbonosos. **VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO**, 2011.

SING, K. S. W. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. **Pure and App. Chem.**, v. 54, p. 2201 – 218, 1982.

SKARMOUTSOS, I.; KAMPANAKIS, L. I.; SAMIOS, J. *Investigation of the vapor–liquid equilibrium and supercritical phase of pure methane via computer simulations*. **J. Mol. Liq.**, v. 117, p. 33–41, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS H. C.; ABBOTT M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. 7<sup>a</sup> Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

STOGRYN, D. E.; STOGRYN, A. P. *Molecular multipole moments*. **Molecular physics**, v. 11, p. 371-393, 1966.

SU, F.; LU, C.; *CO<sub>2</sub> capture from gas stream by zeolite 13X using a dual-column temperature/vacuum swing adsorption*. **Energy Environ. Sci.** v. 5, p. 9021-9027, 2012.

SUN, H.; MUMBY, S. J.; MAPLE, J. R.; HAGLER, A. T. *An ab initio CFF93 all-atom forcefield for polycarbonates*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, p. 2978-2987, 1994.

SUN, W.; LIN, L.-C.; PENG, X.; SMIT, B. *Computational screening of porous metal-organic frameworks and zeolites for the removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gases*. **AIChE J.**, v. 60, p. 2314–2323, 2014.

SUNG, C.-Y.; BROADBELT, L. J.; RANDALL, Q. S. *QM/MM study of the effect of local environment on dissociative adsorption in BaY zeolites*. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 15643–15651, 2009.

SWEATMAN, M. B.; QUIRKE, N. *Characterization of porous materials by gas adsorption at ambient temperatures and high pressure*, **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 1403–1411, 2001.

TAGLIABUE, M.; BELLUSSI, G.; BROCCIA, P.; CARATI, A.; MILLINI, R.; POLLESEL, P.; RIZZO, C. *High pressure hydrogen sulphide adsorption on silica–aluminas*. **Chem. Eng. J.**, v. 210, p. 398-403, 2012.

TAKAHASHI, A., YANG, F.H., YANG, R.T., in: LEVAN, M. D. (Ed.), **FOA7—Fundamentals of Adsorption**, v. 7, p. 578–585, 1996.

TUINIER, M. J.; ANNALAND, M. V.; KRAMER, G. J.; KUIPERS, J. A. M. *Cryogenic CO<sub>2</sub> capture using dynamically operated packed beds*. **Chem. Eng. Sci.**, v. 65, p. 144 – 119, 2010.

UYTTERHOEVEN, L.; DOMPAS, D.; MORTIER, W. J. *Theoretical investigations on the interaction of benzene with faujasite*. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 88, p. 2753–2760, 1992.

VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. *Molecular Level Models for CO<sub>2</sub> Sorption in Nanopores*. **Langmuir**, v. 15, p. 8736 – 8742, 1999.

VITALE, G.; BULL, L. M.; MORRIS, R. E.; CHEETHAM, A. K.; TOBY, B. H.; COE, C. G.; Macdougall, J. E. *Combined neutron and X-ray powder diffraction study of zeolite Ca LSX and a 2H NMR study of its complex with benzene*. **J. Phys. Chem. B**, v. 99, p. 16087–16092, 1995.

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D. *CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, p. 78 – 84, 2006.

WATANABE, K.; AUSTIN, N.; STAPLETON, M. R. *Investigation of the air separation properties of zeolites types A, X and Y by Monte Carlo simulations*. **Mol. Simul.**, v. 15, p. 197–221, 1995.

WONG-NG, W.; KADUK, J. A.; HUANG, Q.; ESPINAL, L.; LI, L.; BURRESS, J. W. *Investigation of NaY zeolite with adsorbed CO<sub>2</sub> by neutron powder diffraction*. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 172, p. 95–104, 2013.

XIAO, Y.; WANG, S.; WU, D.; YUAN, Q.; *Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions*. **J Hazard Mater**, v. 153, p.1193-1200, 2008.

YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I. *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 14 – 27, 2008.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and applications**. New Jersey, J. Wiley, 2003.

YEOM, Y. H.; KIM, Y.; HAN, Y. W.; SEFF, K. *Crystal structure of a hydrogen sulfide sorption complex of zeolite LTA*. **Zeolites**, v. 17, p. 495-500, 1996.

YU, C.; HUANG, C.; TAN, C. *A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption*. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 745-769, 2012.

ZENG, Y.; JU, S.; CING, W.; CHEN, C. *Computer Simulation of Benzene Adsorbed in All-Silica Y and NaY Zeolites*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p. 242-248, 2007.

ZHANG, J.; BURKE, N.; ZHANG, S.; LIU, K.; PERVUKHINA, M. *Thermodynamic analysis of molecular simulations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption in FAU zeolites*. **Chemical Engineering Science**, v. 113, p. 54–61, 2014.

---

ZHANG, Z.; LIU, H.; ZHU, J.; CHEN, B.; TIAN, H.; HE, Z. *Molecular Simulations of Adsorption and Diffusion Behaviors of Benzene Molecules in NaY Zeolite*. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v, 17, p. 618-624, 2009.

ZHOU, R.; ZHANG, Z.; SHAO, J.; WANG, Z.; CHEN, X.; KITA, H. *Optimization of NaY zeolite membrane preparation for the separation of methanol/methyl methacrylate mixtures*. **Desalination**, v. 291, p. 41–47, 2012.

Zhu, L.; Seff, K. *Cation crowding in zeolites. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated potassium-exchanged zeolite X*. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 8946–8951, 2000.