

CAMPO DE FORÇA PARA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO DE METANO E ARGÔNIO EM FAUJASITAS

V. A. M. GOMES, H. R. PEIXOTO, A. E. O. LIMA, L. A. LIMA, C. B. SOUSA e S. M. P. de LUCENA

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: vicaiasm@gmail.com

RESUMO – O desenvolvimento de campos de força são de grande importância para representar e calcular isotermas de adsorção em materiais porosos. A adsorção no zeólito 13X da classe das faujasitas foi estudada utilizando o Método de Monte Carlo no ensemble grande canônico. Partindo do Campo de Força Universal (UFF), parâmetros empíricos foram desenvolvidos obtendo excelentes resultados. Os sítios de adsorção e as isotermas foram calculadas para o metano e para o argônio obtendo erros inferiores a 1%.

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas são matérias nanoporosas aplicados nos mais diversos campos tecnológicos, sendo utilizadas em processos catalíticos, estocagem de gás e separação de compostos orgânicos (Frink e Salinger, 2000). Nas últimas décadas, vários estudos foram realizados com objetivo de otimizar e aperfeiçoar a seletividade e a natureza do material para uma aplicação específica, como os de Maurin *et al.* (2005) e de Walton *et al.* (1999).

As faujasitas são uma das principais classes de zeólitas, pois possuem um conjunto de propriedades que as tornam adequadas para diversas aplicações. Elas apresentam uma estrutura cristalina que lhes confere um tamanho de poro fixo e bem definido, e uma razão Si/Al variável que fornece ao material um caráter básico. A carga residual negativa da célula unitária é compensada por cátions que são impregnados ao material e se posicionam em regiões específicas no cristal. A seleção do cátion de compensação interfere diretamente no desempenho do material, alterando características como: capacidade de estocagem e volume livre de poros, formação de sítios fortes, aumento das forças de interação e a formação de ligações químicas seletivas entre o adsorvente e o adsorbato (Di Lella *et al.*, 2008). Estudos como o de Salla *et al.* (2004) utilizam troca iônica para melhorar o desempenho da adsorção de N_2/O_2 , obtendo bons resultados. Maurin utiliza a mesma metodologia para adsorção de metano.

Esses estudos apresentam o zeólito NaX como o mais promissor no desenvolvimento de tecnologias industriais para separação de Metano. Atualmente a separação do argônio e do metano é realizada em equipamentos de destilação. O Argônio é produzido em destilação criogênica, método desenvolvido por Carl von Linde (Smith, 2007). Nesse processo, o ar é comprimido a altas pressões

para remoção de dióxido de carbono e de impurezas. Em seguida, o gás resultante é resfriado a temperaturas extremamente baixas e comprimido até a obtenção de argônio no estado líquido. Para o metano, a separação ocorre por destilação em condições mais brandas, sendo utilizadas também a extração líquido e o processo de separação por membranas. Ambos os processos utilizados são processos caros que exigem elevada demanda energética e alto custo de manutenção.

Como solução para a demanda financeira, temos uma tecnologia baseada na adsorção a partir da utilização de colunas PSA (*Pressure Swing adsorption*), que possuem menor custo quando comparadas à destilação e à separação por membranas. Porém sua aplicação é limitada pela necessidade de dispendiosos estudos experimentais relacionados à ampla faixa operacional onde essa tecnologia pode ser utilizada.

Diante disso utilizamos a Simulação Molecular, 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 permite o cálculo de propriedades relacionadas a sistemas em equilíbrio, como isotermas e entalpias de adsorção, podendo ser utilizado para obtenção de dados importantes para o dimensionamento e para a avaliação de faixas e condições operacionais. Utilizando uma metodologia empírica simples, é possível desenvolver um campo de força que represente as propriedades físicas do sistema.

Nesse trabalho, a adsorção de CH_4 e de argônio foi investigada utilizando como referência o *Universal Force Field (UFF)*, resultando no desenvolvimento de um campo de força capaz de calcular suas isotermas de adsorção. Os resultados obtidos foram comparados com os apresentados por Cavenati *et al.* (2004) e Llewellyn e Maurin (2005). Os sítios de adsorção também são apresentados.

2. MODELOS E MÉTODOS

2.1. Modelos

Faujasitas: O cristal utilizado nas simulações foi construído tomando como base o posicionamento obtido pelo refinamento da difração de nêutrons de alta resolução apresentada no trabalho de Fitch *et al.* (1986). Em seu trabalho, Fitch estudou a adsorção de benzeno no zeolito X com objetivo de determinar os sítios de adsorção. A célula do cristal pertence ao grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ($a=b=c=24,85 \text{ \AA}$), e a regra de Lowenstein (1954) é obedecida, não sendo permitidas ligações Al-O-Al . O cristal possui estruturas simplificadas que se agrupam de modo a formar um poro maior. Ela é composta pela junção entre cavidades sodalitas e prismas hexagonais, formando um poro maior (aproximadamente $12,5 \text{ \AA}$) chamado de supercavidade. A Figura 1 abaixo apresenta as unidades de formação da célula unitária, representado a cavidade alfa como uma esfera amarela.

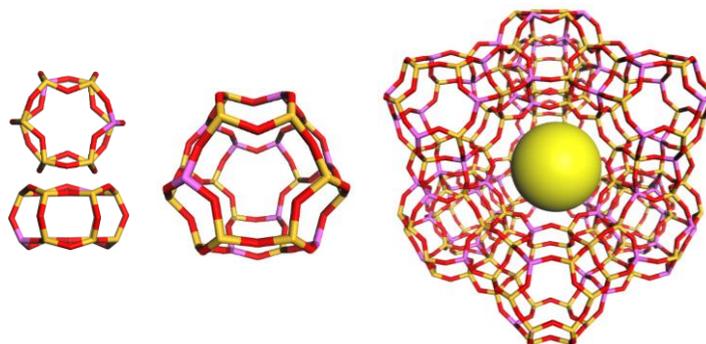


Figura 1 – Estruturas de formação da faujasita: prisma hexagonal (esquerda), cavidade sodalita (centro) e zeolito X com visão da supercavidade (direita). (Alumínio – Roxo, Silício – Amarelo e Oxigênio – Vermelho).

Os cátions de compensação foram posicionados tomando como referências os modelos desenvolvidos por Zhu e Seff (1999) e por Di Lella *et al.* (2006). Os sítios são divididos em quatro grupos: I, I', II, III. O sítio I é localizado no centro do prisma hexagonal, o I' está localizado no plano entre o prisma hexagonal e a cavidade sodalita, o sítio II é localizado nas janelas expostas à supercavidade, enquanto o sítio III é localizado dentro da supercavidade. A Figura 2 apresenta o posicionamento dos cátions em uma secção da célula unitária.

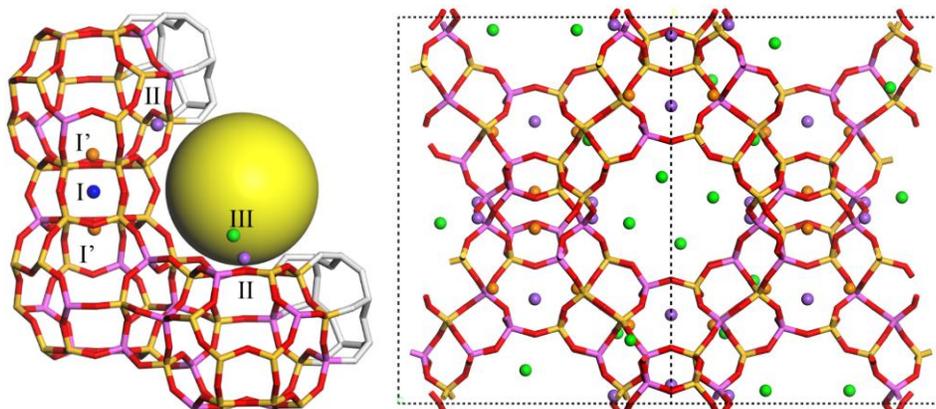


Figura 2 – Posicionamento dos cátions de compensação. (Verde – III, Roxo – II, Laranja – I' e Azul – I).

Metano: O modelo utilizado no trabalho de Contreras-Camacho *et al.* (2004) foi utilizado para representar o sistema. O trabalho referenciado obteve resultados positivos na representação do equilíbrio líquido-vapor para hidrocarbonetos leves. O modelo utilizado é *all-atom*, ou seja, todos os átomos presentes na molécula real são utilizados. O comprimento de ligação C–H (L) é 1,094 Å. O modelo possui cargas assinaladas para o hidrogênio com $|q|=0,06$. Assim, o átomo de carbono possui carga $-4|q|$.

Argônio: O modelo para o argônio foi o utilizado no trabalho de Watanabe *et al.* (1990), e obteve excelentes resultados para a adsorção em faujasitas.



Figura 3 – Modelo molecular pra o metano e para o argônio.

2.1. Campo de força

O cálculo das interações entre os átomos do sistema foi realizado utilizando a equação de Lennard-Jones (1) em seu formato mais comum, sendo incluídas as contribuições eletrostáticas.

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

Na equação, ε_{ij} é o parâmetro de energia, σ_{ij} é a distância entre os centros atômicos onde o potencial LJ é zero, r_{ij} é a distância entre os centros moleculares e q_i e q_j são as cargas. A regra de Lorentz-Berthelot foi utilizada para o cálculo dos parâmetros cruzados, de modo que, para energia (ε) utiliza a média geométrica, enquanto que, para o raio (σ) utiliza a média aritmética.

Parâmetros de interação: Utilizando a metodologia empírica proposta por Kiselev *et al.* (1981), tendo como referência os parâmetros do UFF, foi possível simular a adsorção de metano. Para o oxigênio os valores de ε foram elevados em 15%, enquanto os do Silício e do Alumínio foram reduzidos em 40%. As cargas foram calculadas pelo método de equilíbrio de cargas. Os mesmos valores foram testados para o Argônio, obtendo excelentes resultados. A Tabela 1 apresenta o campo de força.

Tabela 1 – Parâmetros de campo de força.

Átomo	R_0 (Å)	ε (kcal/mol)	q (e ⁻)
Si	4,295	0,241	+1,208
Al	4,499	0,303	+1,200
O	3,500	0,070	-0,765
Na (I' e II)	2,983	0,030	+0,768
Na (III)	2,983	0,030	+0,610

Detalhes computacionais: O método de Monte Carlo no ensemble grande canônico foi utilizado para o cálculo das isotermas de adsorção para os sistemas. O método se baseia em calcular propriedades de equilíbrio entre um reservatório contendo o fluido livre e a célula de simulação, de modo que o volume, a temperatura e o potencial químico sejam fixados e iguais nos dois sistemas. O algoritmo padrão utiliza quatro movimentos básicos: criação, destruição, translação e rotação. Com esses movimentos, o sistema é alterado de modo a diminuir a energia total. O método calcula o número total de moléculas adsorvidas no sistema.

As simulações foram realizadas utilizando o código MUSIC (Gupta et al., 2003). Foram utilizados 5×10^6 passos de Monte Carlo e $2,5 \times 10^6$ passos de produção. O *cutoff* utilizado foi de 12,5 Å, aproximadamente metade da caixa de simulação. Enquanto o *low cutoff* foi de 0,4Å.

3. RESULTADOS

3.1. Ajuste Metano

A Figura 4 apresenta a isoterma de adsorção calculada com o campo de força proposto. Observa-se que o modelo obteve boa concordância com os valores calculados por Cavenati *et al.* (2004) apresentando erros inferiores a 1%, demonstrando a eficiência do método para o cálculo da adsorção do sistema.

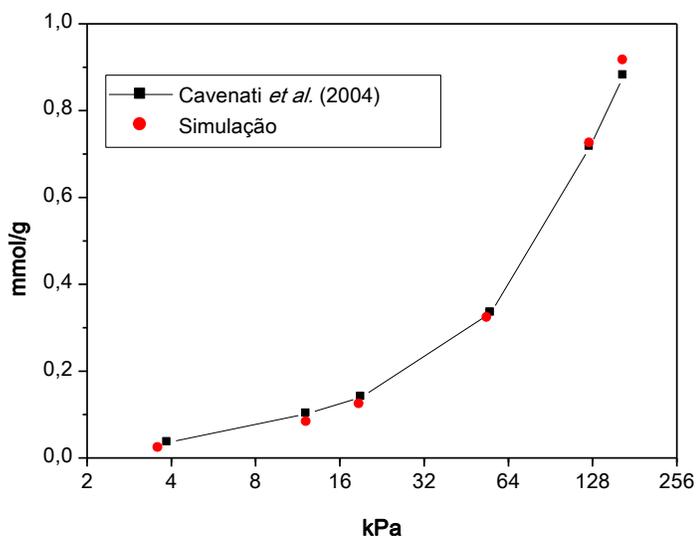


Figura 4. Isotermas de metano a 298 K. Isoterma experimental (■) e simulada (●).

Baseado nas interações moleculares, os sítios de adsorção podem ser determinados. Cada sítio tem um valor de energia associado. Para determinação dos sítios de adsorção, a pressão foi reduzida até 1 kPa. Observa-se que o sistema apresenta sítios de adsorção com energia de 3,2 kcal/mol e que as moléculas de metano têm preferência pelas regiões próximas aos cátions de compensação do sítio III. Observa-se também a presença de regiões secundárias próximas aos cátions do sítio II. A Figura 5 apresenta os sítios de adsorção.

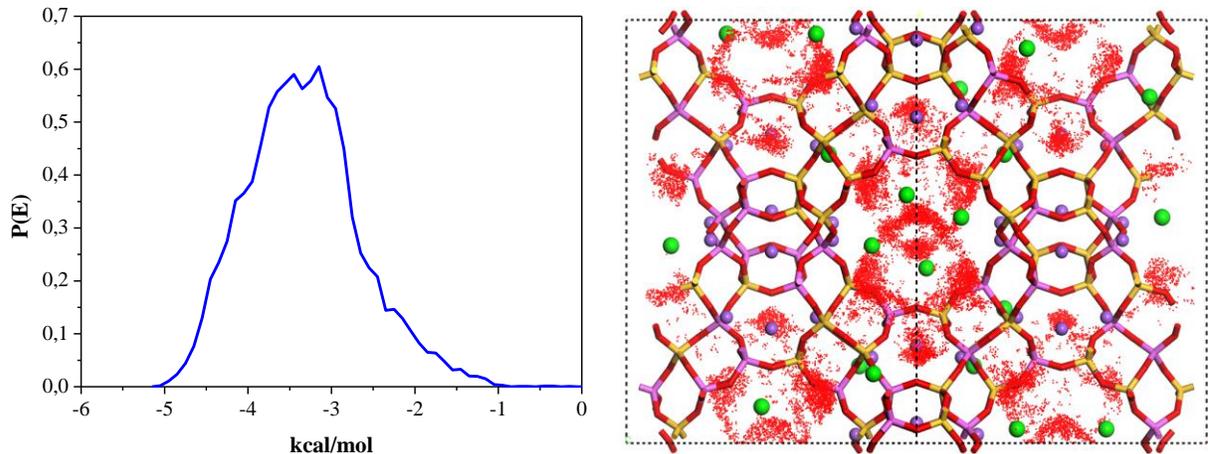


Figura 5. Distribuição de probabilidade e sítios de adsorção para o Metano.

3.2. Ajuste Argônio

Os resultados obtidos para o Argônio são apresentados na figura abaixo e comparados com os resultados obtidos por Llewellyn e Maurin (2005). Os erros obtidos são baixos, inferiores a 1,5 %, apresentando, então, boa correlação com os resultados experimentais. A Figura 6 apresenta a isoterma simulada e experimental.

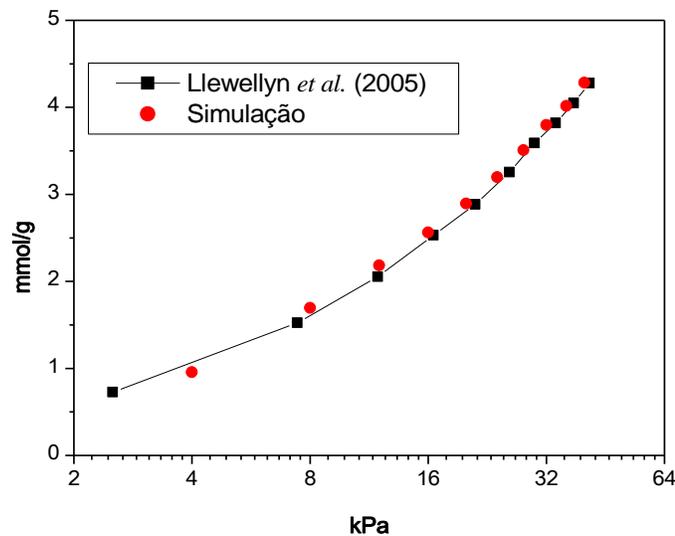


Figura 6. Isotermas de Metano à 298 K. Isoterma experimental (■) e simulada (●).

A localização dos sítios de adsorção e a energia dos sítios são apresentadas na Figura 7. Observa-se que os sítios de adsorção possuem energia de 2,6 kcal/mol, enquanto o posicionamento dos sítios apresenta um comportamento diferente quando comparado ao metano. Os sítios para o argônio estão mais distribuídos no poro no volume do poro.

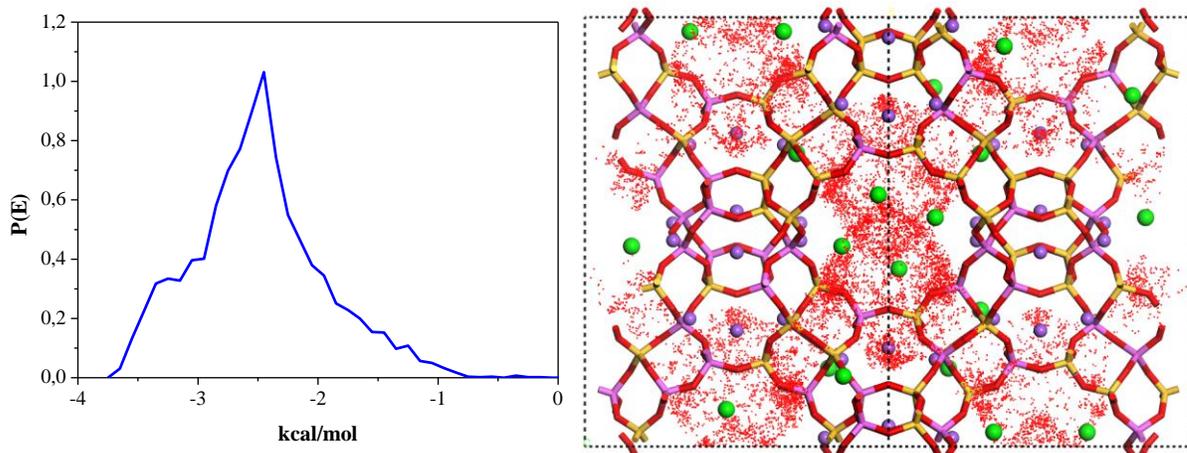


Figura 7. Distribuição de probabilidade e sítios de adsorção para o Argônio.

4. CONCLUSÃO

A metodologia empírica funcionou de forma satisfatória, obtendo bons resultados no desenvolvimento de um campo de força que calcula de forma exata a adsorção do Metano e do Argônio nas faujasitas. O modelo apresenta erros inferiores a 1,5%.

Os sítios de adsorção foram localizados e posicionados na estrutura. Observa-se que a maioria dos sítios do metano possui energia de 3,2 kcal/mol, enquanto para o argônio os valores são de 2,6 kcal/mol. Observa-se que os adsorbatos tem preferência pelos sítios próximos aos sítios III, com sítios secundários na região dos cátions do sítio II.

5. REFERÊNCIAS

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.

CONTRERAS-CAMACHO, R. O.; UNGERER, P.; AHUNBAY, M. G.; LACHET, V.; PEREZ-PELLITERO, J.; MACKIE, A. D. Optimized Intermolecular Potential for Aromatic Hydrocarbons Based on Anisotropic United Atoms. 2. Alkylbenzenes and Styrene. *J. Phys. Chem. B*, v.108, p. 14115, 2004.

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

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.

FRINK, L. J. D.; SALINGER, A. G. Nome. *Journal of Computational Physics*, v. 159, p. 407-424, 2000.

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

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. 2*, v. 77, p. 1-16, 1981.

LLEWELLYN, P. L.; MAURIN, G. Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials. *C. R. Chimie*, 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.

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, 2005.

SALLA, I.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Study of the Influence of Several Mordenite Modifications on Its N₂ and O₂ Adsorption Properties. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 5359-5364, 2004.

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

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D. CO₂ 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. *Molecular Simulation*, v. 15, P. 197-221, 1995.

ZHU, L.; SEFF, K. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated sodium zeolite X, *J Phys Chem B*, v. 103, p. 9512-9518, 1999.