

EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE GASES EM SUPERFÍCIES SÓLIDAS: DE LANGMUIR AO ADVENTO DA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Equilibrium adsorption of gases on solid surfaces: from Langmuir to the advent of molecular simulation

Sarah Arvelos*

*Pesquisadora de Pós-Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121, 38408-144, Uberlândia-MG, Brasil.

*Autor para correspondência: sarvelos@gmail.com

Recebido em: 12/03/2019, Aceito em: 17/06/2019, Publicado em: 23/07/2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2019.v11.p.16-37>.

RESUMO

A adsorção é considerada um fenômeno complexo por envolver espécies de natureza química e física muito diferentes. Esta complexidade se reflete na natureza do adsorvente, que pode ser considerado um sólido homogêneo ou heterogêneo, nas interações sólido-fluido e nas interações fluido-fluido. Este trabalho visa apresentar a evolução dos modelos que têm sido aplicados na modelagem do equilíbrio de adsorção de gases, ressaltando sua base teórica e suas aplicações.

Palavras-chave: Adsorção, Equilíbrio, Gases, Termodinâmica.

ABSTRACT

Adsorption is considered a complex phenomenon since it involves very different species that have different chemical and physical characteristics. This complexity is reflected in the nature of the adsorbent, which can be considered a homogeneous or heterogeneous solid, in the solid-fluid interactions, and in the adsorbed fluid-fluid interactions. This work aims to present the evolution of the models which have been applied to the modeling of gas adsorption equilibrium, highlighting its theoretical basis and its applications.

Keywords: Adsorption, Equilibrium, Gases, Thermodynamics.

INTRODUÇÃO

A habilidade de sólidos porosos adsorverem reversivelmente grandes volumes de gás foi reconhecida no século XVIII e os primeiros experimentos foram realizados por Scheele e Fontana, mas a aplicação desta propriedade só veio a ter utilidade prática a partir da década de 1970 em processos industriais de purificação e separação (RUTHVEN, 1984). A adsorção, amplamente utilizada nos processos químicos industriais, tem por base um fenômeno que é tema recorrente em pesquisas acadêmicas.

Uma busca na plataforma ScienceDirect®¹ mostra a palavra-chave “*adsorption*” sendo apresentada em 50.134 trabalhos só em 2018 dentre revistas e livros. Para o ano de 2019, até o momento, somam-se 19.753 documentos. Dentre estes, destacam-se processos envolvendo a adsorção de misturas líquidas e de gases.

Quanto ao estudo da adsorção de gases, os propósitos são variados. A título de exemplo, citam-se os processos de concentrações de correntes gasosas através do processo conhecido como *Pressure Swing Adsorption* (PSA), o qual já foi utilizado para realizar a concentração de hidrogênio proveniente de misturas de diversas fontes (DELGADO *et al.*, 2017; YOU *et al.*, 2012). A adsorção para separação de gases é tema comum quando se trata da captura de dióxido de carbono (GA *et al.*, 2016; RIBOLDI & BOLLAND, 2015) e separação de olefinas e parafinas (NARIN *et al.*, 2014; PAN *et al.*, 2016; RUTHVEN & REYES, 2007).

A princípio, processos de separação podem ser projetados com base na seletividade do equilíbrio ou com base na cinética de adsorção. Contudo, como experimentos realizados no equilíbrio são mais fáceis de serem realizados, a grande parte dos processos de separação em larga escala são projetados com base no equilíbrio (RUTHVEN & REYES, 2007). Logo, estudar o equilíbrio de adsorção configura-se como um propósito de grande valia para as pesquisas em Termodinâmica, tendo em vista a sua aplicabilidade em processos. Contudo, para o entendimento do fenômeno, grande bagagem teórica e aplicação de modelos robustos são necessários para a sua correta interpretação. O aprimoramento da teoria e conseqüentemente dos modelos que representam o equilíbrio de adsorção tem chamado a atenção da comunidade acadêmica há várias décadas. A precisão destes modelos e o seu uso para a descrição de fenômenos complexos deve ser estudado visando entender a influência de seus parâmetros na predição de isotermas de sistemas multicomponentes (LADSHAW *et al.*, 2015).

Quanto aos adsorbatos, fatores como diferença de tamanho, interação lateral e diferença da natureza química entre os compostos da mistura são fatores primordiais para o entendimento de comportamentos obtidos na prática. Outros fatores de relevância referem-se ao sólido, como, por exemplo, a diferença de energia entre os sítios de adsorção e a distribuição de poros. Somando-se a todos estes itens, já é sabido por técnicas experimentais que a adsorção em um ou em múltiplos sítios pode ocorrer e que uma ou múltiplas camadas são possíveis durante a adsorção (DUNNE & MYERS, 1994).

O fenômeno da adsorção é multifacetado, pois forças de diferentes origens podem afetar os comportamentos experimentais obtidos. Obter um modelo que seja abrangente, no que tange à representação destas múltiplas nuances do fenômeno, é uma tarefa difícil do ponto de vista teórico. Contudo, variados modelos estão disponíveis na literatura e ainda foram pouco estudados para diferentes sistemas adsorvidos. Neste viés, cabe ao pesquisador entender quando (ou não) lançar mão de modelos mais complexos para representar a adsorção de um sistema, principalmente quando não se dispõem de dados experimentais.

DESENVOLVIMENTO

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Taylor (1925), ao estudar os mecanismos da catálise heterogênea em uma superfície metálica, considerou que a catálise acontece em regiões do sólido às quais chamou de sítios ativos ou sítios catalíticos. O material aderido à superfície é chamado de adsorbato (ou adsorbato) e o sólido é chamado de adsorvente ou substrato. O caráter das interações adsorbato-adsorvente depende da natureza dos átomos envolvidos no fenômeno e da geometria do adsorvente e do adsorbato.

O adsorbato pode se ligar à superfície do sólido de duas maneiras: por fisissorção ou quimissorção, fenômenos geralmente exotérmicos. Na primeira, o adsorvente e o adsorbato interagem predominantemente por forças de van der Waals, que são forças atrativas de longo alcance e repulsivas de curto alcance. Na segunda, o adsorbato se liga irreversivelmente ao adsorvente por uma ligação química e o fenômeno tem uma energia superior à observada na fisissorção (HILL, 1946).

O termo “adsorção” foi proposto por du Bois-Reymond mas foi introduzido na literatura por Kayser (1881a, b) que foi um pesquisador pioneiro sobre a adsorção de gases. Seus trabalhos apresentaram estudos que se tornaram fundamentais para o desenvolvimento da teoria da adsorção monomolecular (DABROWSKI, 2001). Por exemplo, na literatura científica, Kayser apresentou o primeiro aparato experimental para levantamento de isotermas de adsorção de gases e discutiu os efeitos de temperatura e pressão sobre o fenômeno. Durante os anos seguintes aos trabalhos de Kayser, os termos “isoterma” e “curva isotérmica” foram utilizados para descrever os resultados de adsorção medidos à temperatura constante (VAIDYA, 2016). Na atualidade, entende-se por isotermas de adsorção as relações quantitativas entre a quantidade adsorvida em um material e a pressão (ou concentração) da fase *bulk* a uma temperatura constante. Uma isoterma de adsorção é a fonte primária de informação de um processo adsorptivo.

Com o desenvolvimento das técnicas de separação industrial, catálise e controle de poluição, novos procedimentos têm sido introduzidos nos últimos anos para a interpretação de dados de adsorção, procedimentos estes ligados à caracterização das estruturas e experimentos ligados à cinética do processo. Contudo, a obtenção experimental de isotermas e a modelagem das mesmas para representação do equilíbrio, ainda se mostram como as ferramentas mais utilizadas na atualidade para interpretar as forças motrizes do fenômeno em questão (DABROWSKI, 2001).

A descrição teórica do fenômeno da adsorção tem uma história de mais de um século e tem um marco histórico quando Gibbs (1878) estabeleceu os princípios rudimentares da adsorção ao desenvolver uma equação que correlacionava a pressão de equilíbrio, a fração de cobertura e o potencial químico das espécies envolvidas (CEROFOLINI & RUDZINSKI, 1997). Na teoria de Gibbs, é possível representar um sistema em equilíbrio de adsorção por duas fases separadas por uma superfície imaginária: uma fase *bulk* composta apenas pelos adsorbatos e uma fase adsorvida que é composta por um sólido inerte e os adsorbatos aderidos.

Cerofolini e Rudzinski (1997) classificaram as etapas do desenvolvimento da modelagem do equilíbrio de adsorção. Eles caracterizaram em seu trabalho a “Era Pioneira”, a “Era Média” e a “Era Atual”.

A Era Pioneira da adsorção (Item b) pode ser entendida como aquela caracterizada pela busca de modelos microscópicos que fossem fisicamente plausíveis e matematicamente simples. A Era Média (Item c) representa a fase de ascensão da modelagem heterogênea tanto *patchwise* quanto randômica. A Era Atual (Item d) é caracterizada por uma série de tendências como, por exemplo, a adsorção de moléculas estruturadas em sólidos com superfícies irregulares e a adsorção em múltiplos sítios em superfícies homogêneas e heterogêneas. Apesar da Era Atual descrita pelos autores referir-se há duas décadas (1997), as tendências apontadas pelos autores se mantêm até a atualidade. O objetivo do presente trabalho foi apresentar a evolução dos modelos teóricos referentes ao equilíbrio de adsorção de gases. Nas seções seguintes, serão apresentados alguns modelos de diversas naturezas (clássicos e estatísticos). Os mesmos foram selecionados devido a sua relevância e ao uso frequente na literatura.

A ERA PIONEIRA DA ADSORÇÃO

Modelos de adsorção em monocamada são particularmente simples uma vez que estipulam que a adsorção termina quando esta camada está totalmente preenchida. Grande parte dos modelos desenvolvidos na Era Pioneira representa o fenômeno da adsorção em monocamada.

Entende-se por adsorção localizada aquela em que as moléculas adsorvidas não podem mover-se livremente ao longo da superfície enquanto que nos modelos de adsorção móvel há liberdade de movimento. São modelos importantes de adsorção localizada e em monocamada os modelos de Langmuir, *Ideal Adsorbed Solution* (IAS), de Fowler-Guggenheim e de Solução de Vazios. Um modelo importante de adsorção móvel é o modelo bidimensional de van der Waals. Algumas informações sobre os mesmos são explicitados nos parágrafos seguintes.

O MODELO DE LANGMUIR

No início do século XIX, a ciência dos processos adsorptivos manteve os progressos iniciados por nomes como Gibbs, Kayser, Scheele e Fontana e novos modelos foram desenvolvidos, como, por exemplo, o modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918). Este modelo, apesar da sua simplicidade, ainda é um dos modelos mais utilizados para representar a adsorção monocamada tanto de líquidos quanto de gases (KHALED, 2010; PIRBAZARI *et al.*, 2014; RUTHVEN *et al.*, 1994). O modelo de Langmuir foi originalmente demonstrado igualando-se no equilíbrio as taxas de adsorção e dessorção de um componente puro, mas ele pode ser obtido através da termodinâmica estatística pela função de partição do *ensemble* Canônico. Para o modelo de Langmuir, as hipóteses da termodinâmica estatística são: (a) um número fixo de sítios vazios estão disponíveis na superfície; (b) todos os sítios têm o mesmo tamanho, forma e energia na superfície; (c) cada sítio pode adsorver apenas uma molécula; (d) não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos ($\bar{E}_c = 0$). Assim, a isoterma de Langmuir (Equação 1) é obtida:

$$PK = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (1)$$

na qual K é constante de equilíbrio. A fração de cobertura (θ) é definida como na Equação 2, na qual W^* é a capacidade máxima a ser adsorvida pelo sólido para a formação de uma monocamada e W é a quantidade adsorvida.

$$\theta = \frac{W}{W^*} \quad (2)$$

OS MODELOS IAS E RAS

A hipótese de uma solução adsorvida ideal foi proposta por Myers e Prausnitz (1965), a qual provê um método termodinamicamente consistente para prever o equilíbrio de misturas adsorvidas, a partir da adsorção monocomponente de gases. A adsorção monocomponente pode ser predita por qualquer modelo de isoterma.

Para obtenção do modelo IAS (*Ideal Adsorbed Solution*), deve-se lançar mão da isoterma de Gibbs, a qual é obtida através da equação de consistência de Gibbs-Duhem considerando-se o processo isotérmico e com pouca influência do volume da fase adsorvida:

$$\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = A_s d\pi_s \quad (3)$$

Na Equação 3, A_s representa a área superficial do sólido, π_s representa a pressão de espalhamento, μ_i é o potencial químico da espécie i na fase *bulk* e N_i o número de mols de i . Para obtenção do modelo, assume-se que a fase fluida tem comportamento de gás ideal e que o potencial químico da fase adsorvida e fase fluida são iguais em analogia à termodinâmica do equilíbrio de fases. A partir destas simplificações, encontra-se que:

$$\frac{1}{W^*} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{W_i} + \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (\pi_s A_s / (RT))} \right]_{T, x_{j \neq i}} \quad (4)$$

em que γ_i representa o coeficiente de atividade da espécie i e x_i representa a fração molar da espécie i na fase adsorvida. R é a constante universal dos gases perfeitos e T é a temperatura. Caso sejam utilizados modelos para obtenção dos coeficientes de atividade, a abordagem leva ao chamado modelo da adsorção da solução real (RAS). Se a fase adsorvida é considerada ideal, então os coeficientes de atividade são unitários, o que leva ao modelo da adsorção da solução ideal (IAS). O uso do modelo IAS tem sido extensivo na literatura. A título de exemplo, cita-se o trabalho de Clarkson e Bustin (2000), os quais estudaram o efeito da água sobre a adsorção de dióxido de carbono e metano em carvão ativado.

O MODELO BIDIMENSIONAL DE VAN DER WAALS

Um grande avanço na modelagem das isotermas de adsorção foi feita quando equações começaram a contabilizar a interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Uma destas equações é o modelo bidimensional de van der Waals. Esta equação foi apresentada por Hoory e Prausnitz (1967), os quais realizaram uma modelagem em que uma fugacidade superficial foi definida. Neste modelo, a não-idealidade de uma mistura em monocamada está relacionada com as constantes da equação de estado de van der Waals (TAVARES, 1992). A equação de estado de van der Waals para processos adsorptivos é escrita como na Equação 5:

$$\left(\pi_s + \frac{\alpha}{\bar{A}^2}\right)(\bar{A} - b) = RT \quad (5)$$

em que \bar{A} a área superficial molar. α e b são constantes características com significado análogo à equação de van der Waals. A isoterma bidimensional fica como na Equação 6:

$$PK = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp\left(\frac{-2\alpha\theta}{bRT}\right) \quad (6)$$

na qual θ é calculado como no modelo de Langmuir.

Um exemplo de aplicação deste modelo pode ser consultado na própria referência de origem (HOORY & PRAUSNITZ, 1967). Estes autores utilizaram o modelo para representar o equilíbrio de adsorção de CFCl_3 - CHCl_3 e CFCl_3 - C_6H_6 em carvão ativado em variadas condições de temperatura e pressão. Estes autores verificaram que a correlação de misturas a partir dos parâmetros obtidos por regressão dos dados das isotermas dos componentes puros é similar à obtida pelo modelo IAS.

O MODELO DE FOWLER-GUGGENHEIM

A contabilização das interações laterais entre moléculas adsorvidas faz com que os modelos sejam mais realistas porque algumas características das formas das isotermas são provenientes destas importantes forças. Um modelo notório que apresenta a interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos é o modelo de Fowler-Guggenheim (FOWLER & GUGGENHEIM, 1939).

Os autores utilizaram a aproximação de Bragg-Williams, que é baseada na aditividade de pares e considera randômica a distribuição de moléculas pelos sítios vizinhos para a energia configuracional média. A expressão para a isoterma dos componentes puros fica como expresso pela Equação 7:

$$PK = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \exp\left(-\theta \frac{u^*}{RT}\right) \quad (7)$$

na qual K e θ são definidos como na isoterma de Langmuir e o parâmetro u^* está relacionado com a energia de interação adsorvato-adsorvato. Este modelo foi testado por diversos autores: Durimel *et al.* (2013); Hamdaoui e Naffrechoux (2007); Kowalczyk *et al.* (2004); Roque-Malherbe (2000); Tvardovski *et al.* (2003) com relativo sucesso. Entretanto, o desempenho preditivo do modelo de Fowler-Guggenheim é limitado à adsorção de misturas com comportamento próximo ao ideal.

O MODELO VSM

Suwanayuen e Danner (1980a, b) desenvolveram o modelo de solução de vazios (VSM, *Vacancy Solution Model*), baseado na teoria dos vazios (DUBININ, 1977), para ser aplicado à modelagem do equilíbrio de adsorção. A fase adsorvida é tratada como uma solução de vazios, onde o vazio é um solvente imaginário. Utilizando o critério de potenciais químicos iguais para as espécies presentes nas diferentes fases, a isoterma foi definida:

$$y_i \tilde{\phi}_i P = x_i^s \gamma_i^s \exp\left(\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\pi_s \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (8)$$

Para cada componente, a Equação 8 correlaciona a fração molar da fase gasosa (y_i) com a fração molar da fase adsorvida (x_i^s), a qual é baseada na quantidade total adsorvida, incluindo o componente vazio. Nesta equação, ΔG_i^0 é a energia de Gibbs padrão de adsorção do componente puro i ; \bar{a}_i é a área superficial molar da molécula i e $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade da molécula i na fase gasosa.

Suwanayuen e Danner (1980a, b) e muitos outros autores (HEYMANS *et al.*, 2011; HYUN & DANNER, 1982; JEONG *et al.*, 2007; MOFARAHI & GHOLIPOUR, 2014; TALU & ZWIEBEL, 1986; YU & NERETNIEKS, 1990) utilizaram o modelo VSM com as equações de Margules e Wilson (SMITH *et al.*, 2005) para avaliar o coeficiente de atividade das espécies na fase adsorvida: γ_i^s e γ_v^s . Munakata (2007) e Haghtalab e Farzad (2010) utilizaram o modelo NRTL (*non-random two-liquid*) (RENON & PRAUSNITZ, 1968) para avaliar estes coeficientes de atividade. O modelo NRTL assim como o modelo de Wilson é baseado no conceito da composição local. De forma simplificada, este conceito explica o caráter não ideal de uma solução pela ocorrência de composições locais que são diferentes da composição global da mistura. Contudo, o NRTL tem um parâmetro a mais que o modelo de Wilson. Tal parâmetro está relacionado à não-aleatoriedade da mistura.

Aplicar estas equações (Wilson e NRTL) para avaliar o coeficiente de atividade para todas as espécies " N_c " no modelo VSM implica em somar a este número de componentes um termo extra, referente ao vazio. A Equação 9 apresenta uma equação genérica para estes dois modelos, sendo que N_c+1 é o contador do somatório, indicando a presença do vazio:

$$\ln y_i = s \left(1 - \ln \sum_{j=1}^{N_c+1} x_j G_{ji} - \sum_{j=1}^{N_c+1} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{N_c+1} G_{kj} x_k} \right) + p \left[\frac{\sum_{j=1}^{N_c+1} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{N_c+1} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{N_c+1} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{N_c+1} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^{N_c+1} \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{k=1}^{N_c+1} G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (9)$$

Na Equação 9, os parâmetros G_{ij} estão relacionado à magnitude da interação energética entre os pares i e j . Para o modelo de Wilson: $s=1$ e $p=0$ e $G_{ij} = \Lambda_{ij}$. Para o modelo NRTL: $s=0$; $p=1$ e G_{ij} é dado pela expressão:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (10)$$

sendo α_{ij} o parâmetro de não-aleatoriedade da mistura formada pelos componentes i e j . Além disso, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$.

O trabalho de Haghtalab e Farzad (2010) apresentou uma comparação entre os desempenhos do modelo VSM utilizando os modelos de Wilson e NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade. Foram avaliados 12 sistemas adsorvente-adsorvato em diferentes temperaturas. Os adsorventes avaliados foram zeólitas e carvões ativados. Em geral, a utilização do modelo NRTL aprimorou o ajuste dos dados experimentais, principalmente de sistemas que continham adsorvatos polares como, por exemplo, a água. Os resultados reportados mostraram que o modelo VSM pode descrever comportamento adsorativo altamente não ideal.

ADSORÇÃO EM MULTICAMADAS

Quanto à adsorção em múltiplas camadas, são exemplos de modelos proeminentes o BET e o modelo de Hill, os quais são apresentados na sequência.

Atualmente, um modelo simples que é bastante utilizado é o modelo BET, publicado em 1938 (BRUNAUER *et al.*, 1938), que é um tipo de extensão do modelo de Langmuir para o regime multicamada. Este modelo é muito aplicado para a caracterização da área superficial (S_B) de diferentes materiais cristalinos. Para isto, o gás nitrogênio é comumente utilizado. Este modelo é baseado no balanço entre os fenômenos de adsorção e dessorção ocorrendo em multicamadas. Baseada nos dados de adsorção de N_2 , a área superficial pode ser calculada pela equação BET, a qual pode ser escrita na forma linearizada como na Equação 11:

$$\frac{P/P_0}{W(1-P/P_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} P/P_0 \quad (11)$$

na qual P e P_0 são a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação, respectivamente. W é a capacidade para a adsorção de N_2 a uma dada razão P/P_0 e V_m é o volume da monocamada BET. C é a constante de adsorção da isoterma. O intervalo de validade da equação é de $P/P_0=0,05$ à $0,35$ para dados obtidos a 77 K. Obtido o volume da monocamada do N_2 adsorvido a 77 K, a área superficial (S_B) pode ser calculada pela Equação 12:

$$S_B = \frac{V_m N_A A_T}{V_m(g)} \quad (12)$$

na qual $V_m(g)$ é o volume do gás na temperatura e pressão padrões ($2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), N_A é o número de Avogadro e A_T é a área da seção transversal da molécula adsorvida ($1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) (CHEN *et al.*, 2016).

Um modelo notável que envolve a descrição das interações laterais em um sistema de múltiplas camadas para adsorção móvel é o modelo de Hill (HILL, 1946). Nesta formulação, a adsorção multicamada é avaliada e a relação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos é contabilizada na primeira camada que é considerada móvel e obedece à equação bidimensional de van der Waals.

A ERA MÉDIA DA ADSORÇÃO: A EMERGÊNCIA DE ESTUDOS SOBRE OS EFEITOS DA HETEROGENEIDADE DA SUPERFÍCIE

O calor liberado durante a adsorção é conhecido como calor isostérico (Q_{st}) e o mesmo explicita a força da adsorção e a diferença de energia dos sítios da superfície. Para superfícies homogêneas, geralmente, o calor independe da fração da quantidade adsorvida, exceto próximo à região de saturação, na qual o mesmo cai ligeiramente devido à interação entre os adsorbatos (GOLDEN & SIRCAR, 1994).

A maioria dos estudos que se dedicaram à modelagem do equilíbrio de adsorção de gases são aplicados a superfícies consideradas homogêneas. Quando existe algum tipo de heterogeneidade superficial, a resolução do problema estatístico torna-se extremamente difícil e talvez por causa disso haja menor quantidade de trabalhos na área (SANCHEZ-VARRETTI *et al.*, 2016).

Antes de apresentar os modelos pertinentes, é necessário diferenciar as origens da heterogeneidade. Existem dois principais tipos de heterogeneidade do adsorvente que podem ser observados nas isotermas de adsorção: a heterogeneidade energética e a heterogeneidade superficial.

A heterogeneidade energética é comumente associada às propriedades do adsorvente. Já foi observado que uma molécula adsorvida pode apresentar diferentes graus de afinidade com a superfície do adsorvente dependendo do local da superfície. O termo “sítio de adsorção” é muito utilizado neste contexto, assumindo que a molécula está parcialmente localizada e ocupa certa área. Devido à natureza atômica da matéria, às vezes podem existir vales, dobras e picos mesmo nos materiais mais puros e mais ordenados. Além disso, deve-se ter em mente que os poços de energia potencial dependem não somente do sólido, mas também da molécula adsorvida. Estes poços atuam como um fator de localização. O grau desta localização depende da profundidade do potencial do sítio e da energia cinética da molécula na superfície. Além disso, moléculas assimétricas e de cadeia longa podem adsorver-se em mais de um sítio, o que pode produzir distintos efeitos da heterogeneidade do sólido.

Partindo-se deste ponto de vista, a heterogeneidade superficial (ligada à porosidade da estrutura e também aos defeitos estruturais) comumente é tratada como função do ajuste a algumas isotermas de adsorção, como, por exemplo, as isotermas de Dubinin-Radushkevich para microporos e a isoterma de Barret-Joyner-Halena para mesoporos para as quais a heterogeneidade superficial é vista como uma fonte da heterogeneidade energética. A consideração da heterogeneidade superficial e energética separadamente para avaliação do fenômeno da adsorção ainda está conectada com uma série de incertezas (BUREVSKI, 1997). A heterogeneidade superficial geralmente é estudada quando se tem sólidos com porosidade muito complexa como é o caso dos carvões ativados. A isoterma mais comum que contabiliza a heterogeneidade estrutural é a isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR) (DUBININ *et al.*, 1947).

A heterogeneidade energética é uma das principais fontes de comportamento não ideal. A estrutura complexa dos poros dos carvões ativados dotados de microporos de diferentes dimensões e formas leva à heterogeneidade energética. Planos de cristais diferentes, grupos funcionais, imperfeições e contaminações na superfície de peneiras moleculares podem ser possíveis sítios de adsorção. A heterogeneidade energética do sólido pode apenas se apresentar para um sistema adsorvente-adsorvato porque as interações entre os sítios de adsorção possíveis com a molécula de adsorvato dependem da natureza química das espécies (SIEVERS & MERSMANN, 1993).

Quanto aos modelos que representam a heterogeneidade em função das características do sólido, duas situações extremas são comumente avaliadas, a saber, a heterogeneidade *patchwise* e a superfície randômica:

- A heterogeneidade *patchwise* é a situação geralmente considerada quando é necessário avaliar a topografia do sólido. Neste tipo de formulação, existe uma distribuição discreta da energia de adsorção e assume-se que a superfície é formada por pequenas regiões (*patches*) nas quais a energia de adsorção é igual, mas diferente de outras regiões; O uso de uma distribuição estatística para representar um problema de adsorção em várias regiões homogêneas é uma ideia útil do ponto de vista prático;

- Outra técnica para avaliar topografia da superfície é através do método randômico. Neste caso, os sítios que têm a mesma energia são distribuídos aleatoriamente pela superfície. Neste tipo de formulação, a distribuição da energia de adsorção é contínua. Este tipo de formalismo é menos empregado que o *patchwise* porque é necessário um grande esforço computacional e existem poucas expressões para representar as situações físicas (CEROFOLINI & RUDZINSKI, 1997; HU & DO, 1994; RICCARDO *et al.*, 1993).

Ainda sobre a adsorção *patchwise*, esta abordagem permite o cálculo da distribuição de energias dos sítios de adsorção através de uma distribuição estatística a qual deve correlacionar as frações da superfície nas quais cada tipo de sítio de localiza. Os parâmetros são determinados através do ajuste do modelo aos dados experimentais. Os primeiros trabalhos que citam este tipo de abordagem são da década de 1960 e 1970 (ROSS & OLIVIER, 1964; THOMAS *et al.*, 1973). Se a função homogênea que descreve a adsorção em cada *patch* é conhecida, uma distribuição estatística apropriada permite conhecer a adsorção em todo o sólido (PUTNAM & FORT, 1975). A Figura 1 apresenta um esquema para comparação entre os dois tipos de representação da superfície heterogênea.

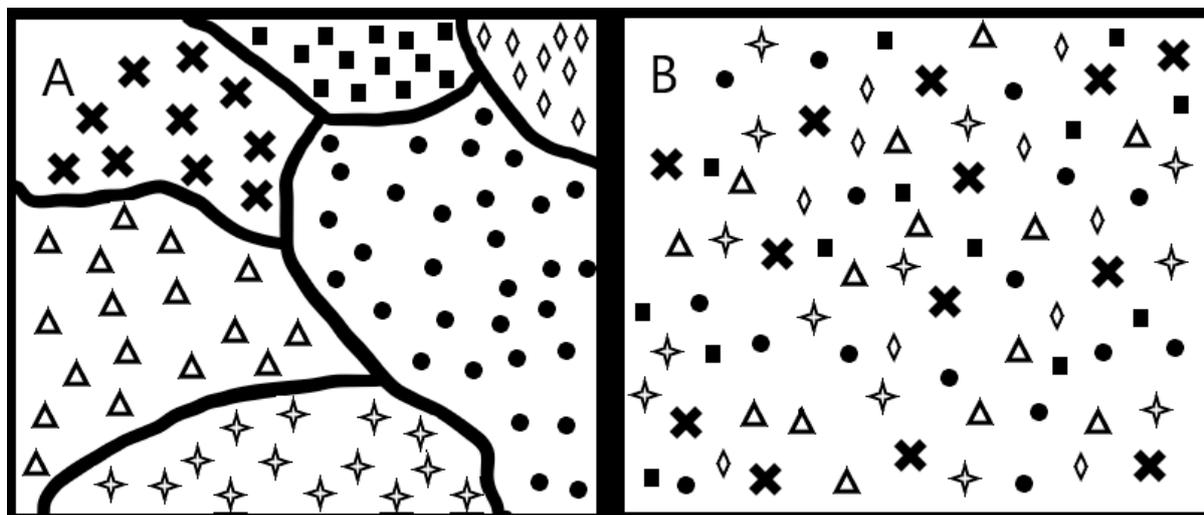


Figura 1. Representação esquemática dos modelos para superfície heterogênea: A – *patchwise*; B – randômica. Cada símbolo representa um tipo de sítio de adsorção. Fonte: Autoria própria (2019).

A modelagem mais comum da adsorção se dá pela contabilização da heterogeneidade energética. Em geral, prevalece nos modelos já desenvolvidos o tratamento proposto por Ross e Oliver (1964) para a representação das distribuições de energia. Nele, a quantidade total adsorvida (N_T) de um gás puro a dadas pressão (P) e T fixas, utilizando-se a hipótese de uma distribuição discreta de energia é:

$$N_T = \sum_{k=1}^m n^k(T, P, \varepsilon^k) h^k \quad (13)$$

na qual m é a região do sólido caracterizada por uma certa energia adsorviva (ε^k); n^k é a quantidade adsorvida no *patch* que tem certa energia ε^k ; h^k é a probabilidade ou a fração do sólido que tem energia ε^k . A principal diferença entre os modelos que utilizam deste tratamento está na isoterma local, a qual avalia a quantidade adsorvida em cada região homogênea e na função de distribuição de probabilidades para avaliação de h^k .

Várias tentativas foram feitas no passado para resolver o problema da adsorção de uma mistura em adsorventes heterogêneos. Uma contribuição seminal para este campo foi feita por Sircar (SIRCAR, 1991a, b; SIRCAR, 1995), que desenvolveu um modelo, chamado Langmuir heterogêneo (HL), capaz de descrever o efeito da heterogeneidade superficial. Na adsorção pura e multicomponente, o modelo de HL é baseado em duas suposições principais: (1) o adsorvente pode ser descrito por uma distribuição *patchwise* com modelos locais de Langmuir, e (2) uma distribuição uniforme de constantes da lei de Henry caracteriza a heterogeneidade energética, conforme a Equação 14:

$$\int_{K_L}^{K_H} h^k(K) dK = 1 \quad (14)$$

na qual K_L e K_H são os maiores e menores valores de K para a adsorção de um gás na superfície heterogênea.

Para além desta importante contribuição teórica, a descrição do processo de adsorção na presença de adsorbatos multicomponentes e superfícies heterogêneas é um complexo problema que ainda não tem um tratamento exato na mecânica estatística (SANCHEZ-VARRETTI *et al.*, 2016).

A Tabela 1 apresenta os principais modelos relacionados à adsorção pela teoria *patchwise*. Nesta Tabela fica claro que houve o uso de diferentes isotermas locais, bem como distribuições estatísticas.

Os trabalhos apresentados na Tabela 1, em sua maioria, apresentam a adsorção de sistemas monocomponentes, binários e ternários para adsorção em carvão ativado. Trabalhos que fizeram estudos referentes à heterogeneidade em zeólitas são mais escassos, como o trabalho de Mathias *et al.* (1996). Estes autores utilizaram o modelo de Langmuir de Dois Sítios (DSL), que é a simplificação do HL de Sircar (1991a, b; 1995) para a adsorção em dois *patches*. A modelagem utilizada por Mathias *et al.* (1996) foi aplicada para representar a adsorção de O₂ e N₂ em zeólita 5A. Os autores conseguiram bons resultados com o modelo e justificam que poucos sítios (no caso dois) são importantes para representar a adsorção em uma zeólita que tem, por exemplo, um tipo de cátion para representar fortes sítios de adsorção e o restante da estrutura cristalina para representar sítios de adsorção mais fracos.

A ERA ATUAL

Na era atual, o desenvolvimento de modelos para representação da adsorção física focam principalmente a representação de moléculas estruturadas e a irregularidade do sólido. Assim, apresenta-se a seguir os principais modelos reportados nesta tendência.

Tabela 1. Modelos heterogêneos para adsorção em superfície *patchwise*

Modelo	Distribuição	Isotermas locais	Referência
HIAS (Modelo de solução ideal estendido a superfícies heterogêneas)	<ul style="list-style-type: none"> • Gaussiana • Binomial • Uniforme 	<ul style="list-style-type: none"> • Equação bidimensional de van der Waals • IAS • Isoterma de Langmuir 	Hoory e Prausnitz (1967); Moon e Tien (1988); Nakahara, 1986; Ross e Oliver (1964); Valenzuela e Myers (1988)
SIPS	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo senoidal 	<ul style="list-style-type: none"> • Isoterma de SIPS 	Sips (1950); Yu e Neretnieks (1990)
Langmuir com Dois Sítios	<ul style="list-style-type: none"> • Distribuição discreta em dois sítios 	<ul style="list-style-type: none"> • Isoterma de Langmuir 	Mathias <i>et al.</i> (1996)
Jovanovic-Freundlich heterogêneo	<ul style="list-style-type: none"> • Distribuição de Morse 	<ul style="list-style-type: none"> • Isoterma de Jovanovic-Freundlich 	Quiñones e Guiochon (1996)
Modelo de Múltiplos Espaços	<ul style="list-style-type: none"> • Distribuição discreta em duas regiões 	<ul style="list-style-type: none"> • Isoterma de Langmuir 	Gusev <i>et al.</i> (1996); Jensen <i>et al.</i> (1997)
Modelo de Fluido Bidimensional heterogêneo (HTDFM)	<ul style="list-style-type: none"> • Assimétrica-gaussiana 	<ul style="list-style-type: none"> • Modelo do fluido bidimensional 	Nitta <i>et al.</i> (1991)

MODELAGEM DA ADSORÇÃO HETEROGÊNEA

Nas duas primeiras décadas do século XXI, a literatura sobre adsorção heterogênea é escassa. Os poucos modelos da Era Atual visam informar maiores informações sobre a estrutura do sólido. Como um exemplar da Era Atual, pode-se citar, por exemplo, o modelo de Sanchez-Varreti, Bulnes e Ramirez-Pastor (2016), como um dos poucos que tentou apresentar novos estudos. No caso deste trabalho, os autores desenvolveram a Aproximação *Cluster*, baseada na teoria do *lattice*, na qual faz-se o cálculo de configurações de células finitas para caracterizar n tipos de sítios, cada um com uma energia de adsorção diferente. Os valores de energia são utilizados para o cálculo da função de partição grande canônica Ξ . Os autores testaram o modelo para a predição da adsorção do binário metano-etano em carvão ativado e mostram que o modelo é superior ao modelo IAS.

O uso da aproximação *Cluster* reflete a tendência dos modelos da Era Atual de demonstrarem as irregularidades da superfície do adsorvente. Equacionamentos complexos podem ser obtidos, mas muitas simplificações são necessárias para a resolução do problema matemático gerado.

Por exemplo, outro trabalho do mesmo grupo (SÁNCHEZ-VARRETTI *et al.*, 2012) apresentou um equacionamento para adsorção multicomponente e multicamada heterogênea, sendo representadas as interações laterais entre os adsorbatos. A função de partição grande canônica foi utilizada para o cálculo das quantidades adsorvidas nos dois tipos de *patches* avaliados. Um estudo paramétrico do modelo foi realizado, mas nenhum dado experimental foi correlacionado com o modelo.

Nikitas (1996) apresentou um modelo multicamada para a adsorção em múltiplos sítios que restringia os efeitos da heterogeneidade à primeira camada. Eles mostraram uma metodologia que simplifica o problema de multicamadas a um problema monocamada, considerando, por exemplo, que um filme de três camadas pode ser simplificado para uma monocamada de três componentes. A metodologia apresentada tem por base uma abordagem mecânica estatística. Volumes de monocamada foram arbitrados e o modelo proposto foi utilizado para verificar os valores arbitrados. Eles observaram que a heterogeneidade da superfície pode levar a uma subestimação da área da superfície quando as interações laterais são negligenciadas. Esta constatação foi anteriormente relatada nos trabalhos de Walker e Zettemoyer (1948) e Cortés e Araya (1987). No trabalho de Nikitas (1996) e Cortes e Araya (1987) a heterogeneidade foi contabilizada pelo método randômico. De acordo com Nikitas *et al.* (1996), a subestimação pode alcançar 25% dos casos que o adsorbato ocupa mais de um sítio e quando o modelo é estendido de forma a considerar a heterogeneidade o modelo se torna pior. Entretanto, quando as interações laterais são contabilizadas pela aproximação do campo médio (HILL, 1960), o volume da monocamada pode ser pouco superestimado.

MODELOS DE OCUPAÇÃO DE MÚLTIPLOS SÍTIOS

Em relação aos adsorbatos gasosos, os modelos iniciais tratavam as moléculas como espécies não estruturadas. Por molécula “não estruturada” entende-se por uma molécula caracterizada exclusivamente pelo seu co-volume (CEROFOLINI & RUDZINSKI, 1997).

Em muitos casos, as moléculas adsorvidas podem ser consideradas como consistindo de um número de distintos fragmentos (*mers*) e, de acordo com uma modelagem mais realística, estes fragmentos interconectados interagem com os sítios adsorptivos, ocorrendo a adsorção em múltiplos sítios. Esta modelagem é comumente utilizada quando as moléculas de uma mistura adsorvida têm diferentes tamanhos.

Alguns modelos foram publicados nos anos 1940 e 1950, contendo as primeiras ideias sobre a configuração de moléculas representadas por diferentes segmentos (FLORY & KRIGBAUM, 1951; HUGGINS, 1943; ISIHARA, 1950; FLORY, 1955; ZIMM, 1946). Estas novas funções matemáticas, que envolvem o cálculo de propriedades termodinâmicas com base no tamanho das moléculas, foram aplicadas a modelos que representam a adsorção. São exemplos de modelos desta natureza os de Honig e Mueller (1962) e Nitta *et al.* (1984).

Honig e Mueller (1962) apresentaram uma adaptação da teoria do *lattice* para representar o fenômeno da adsorção de um gás puro. O modelo utiliza a teoria das soluções de Flory-Huggins. Para a adaptação da teoria, foi feita uma analogia em que o adsorvente se comportava semelhantemente a um polímero. A expressão final para este modelo é:

$$PK = \frac{\theta}{(1-\theta)^r} \exp\left(Z\theta \frac{u}{k_B T}\right) \quad (15)$$

Na qual a fração de cobertura θ é definida por:

$$\theta = \frac{rW}{W^*} \quad (16)$$

Honig e Mueller (1962) estudaram os efeitos da interação lateral (u/k) e do número de segmentos (r), diretamente relacionado com o tamanho da molécula). Eles mostraram que a forma da isoterma está fortemente afetada por estes dois parâmetros. O modelo é capaz de descrever a condensação quando o parâmetro de interação lateral é atrativo.

Nitta *et al.* (1984) propôs um modelo de ocupação de múltiplos sítios (MSOM-N) para superfícies homogêneas, o qual usa a mesma expressão obtida por Honig e Mueller (1962). Entretanto, eles estenderam o modelo para a adsorção multicomponente. Este modelo foi utilizado por Cavenati *et al.* (2004); Dunne e Myers (1994); Lísal *et al.* (2008); Mohr *et al.* (1999); Ribeiro *et al.* (2008) para descrever a adsorção de misturas tendo obtido boa correlação. Entretanto, este modelo é inadequado para prever o comportamento azeotrópico a partir dos parâmetros obtidos utilizando as isotermas dos componentes puros. Outros modelos relativos à adsorção em monocamada foram desenvolvidos nos últimos vinte anos (Ramirez-Pastor *et al.*, 1999; Ramirez-Pastor *et al.*, 2000; Romá *et al.*, 2003; Riccardo *et al.*, 2005).

Ramirez-Pastor *et al.* (1999) apresentaram uma solução exata para um problema de adsorção em *lattice* objetivando-se calcular as propriedades termodinâmicas em uma dimensão. Estes autores, em seu trabalho, fizeram uma comparação entre a abordagem apresentada por eles e a abordagem de Flory e algumas discrepâncias foram observadas no cálculo da entropia configuracional e, por conseguinte, em outras propriedades termodinâmicas relacionadas. Apesar do interesse na descrição de um fenômeno complexo, o trabalho em questão não apresenta correlação de dados experimentais.

Em Ramirez-Pastor *et al.* (2000), o mesmo grupo de pesquisa trabalhou em um modelo de ocupação de múltiplos sítios, mas neste trabalho, eles contabilizaram a interação entre dímeros homonucleares. A aproximação do campo médio se dá pelo Hamiltoniano e aproximação de Bragg-Williams. O artigo apresenta interessante formalismo para a adsorção em múltiplos sítios, mas não é apresentado o equacionamento para a adsorção de misturas, nem sequer a qualidade do ajuste a dados experimentais.

Outros trabalhos como Romá *et al.* (2003); Riccardo *et al.* (2005) apresentaram diferentes abordagens (teoria do *lattice* e estatística de Haldane) para desenvolver uma teoria para a adsorção em múltiplos sítios por moléculas poliatômicas, contudo, há ainda uma carência de modelos que descrevam a obtenção de isotermas multicomponentes.

Visando aprimorar o desempenho de modelos existentes através da melhor contabilização das contribuições do tamanho e forma das moléculas para a adsorção multicomponente, Romanielo *et al.* (2015) apresentaram uma nova forma para a apresentação do modelo de ocupação de múltiplos sítios de Nitta *et al.* (1984). Neste novo modelo, a ideia original de Nitta e colaboradores foi seguida, na qual uma molécula pode ocupar múltiplos sítios em uma superfície homogênea. Entretanto, foi proposta que a aproximação de Guggenheim fosse utilizada para contabilizar o número de estados configuracionais e, conseqüentemente, um novo termo para a energia configuracional.

O MÉTODO DE MONTE CARLO APLICADO AO *ENSEMBLE* GRANDE CANÔNICO

O método Monte Carlo (MC) pode ser definido como todo tipo de método que emprega simulação estatística de um sistema de interesse quer este sistema seja ou não a representação de um processo físico. O termo “Monte Carlo” foi dado por Metropolis e Ulam (1949) os quais desenvolveram o algoritmo Metropolis, que envolve o uso de números randômicos para geração e critério de aceitação de novas configurações do sistema. O algoritmo Metrópolis é baseado no conceito da cadeia de Markov, que estabelece uma matriz de probabilidade de transição entre todos os possíveis estados do sistema. Para se determinar a probabilidade de cada estado configuracional acessível ao sistema é necessário estabelecer inicialmente o conjunto (*ensemble*) representativo do sistema, como na termodinâmica estatística.

Nas aplicações do método Monte Carlo em processos adsortivos, observa-se que o *ensemble* Grande canônico (GCMC) tem sido o mais utilizado. Em uma simulação molecular tipo GCMC, o volume, o potencial químico e a temperatura do sistema têm seus valores fixos. Ao contrário de outras propriedades, o número de moléculas, a pressão e a energia interna têm valores instantâneos que flutuam. Admite-se que se forem realizados um número de passos suficientemente grande, tal que todo o espaço amostral do sistema seja visitado, a média desses valores instantâneos seja igual ao valor macroscópico observado para cada propriedade.

Ou seja, o valor de uma propriedade termodinâmica qualquer do sistema (F) é obtida através do cálculo da média desta propriedade $\langle F \rangle$ através da Equação 17:

$$\langle F \rangle \approx \frac{1}{NP_{MC}} \sum_{i=1}^{NP_{MC}} F(m) \quad (17)$$

na qual NP_{MC} representa o número de tentativas de geração de movimentos realizadas durante a simulação Monte Carlo. $F(m)$ é o valor da propriedade no microestado m , acessado no passo NP_{MC} . Detalhes sobre a implementação do GCMC podem ser acessadas em literatura específica sobre o tema (FRENKEL & SMITH, 2002).

Uma forma de contornar a lacuna de dados experimentais e/ou aprimorar o conhecimento sobre o fenômeno adsorptivo é através do uso da simulação molecular. A lacuna de dados pode ser preenchida, pois através de campos de força confiáveis é possível realizar simulações preditivas. O aprimoramento do conhecimento sobre o fenômeno vem do fato de que as simulações são realizadas para representar o fenômeno em nível microscópico. Ou seja, é possível representar a topografia do sistema, visualizando-se a disposição de adsorbatos e poros no volume de controle. Além disso, é possível calcular as energias de interação entre os pares adsorvente-adsorbato e adsorbato-adsorbato. Estas energias dificilmente seriam acessíveis por um modelo baseado na termodinâmica clássica com tamanha precisão. A Figura 2 apresenta um *screenshot* de uma simulação realizada para modelagem da adsorção de dióxido de carbono em zeólita silicalita. A Figura ilustra a riqueza de detalhes passível de ser obtida em um tipo de simulação tipo GCMC.

Devido ao crescimento da velocidade e da capacidade de cálculos dos computadores atuais, a simulação molecular tem se mostrado uma ferramenta robusta para a compreensão de fenômenos da natureza, tais como a adsorção (LIU *et al.*, 2013). Na última década, as técnicas de simulação computacional, incluindo-se o método de Monte Carlo têm ganhado grande expressividade na área de desenvolvimento de novos materiais e previsão de processos plausíveis. Gowers *et al.* (2017) fizeram um levantamento dos principais *softwares* passíveis de serem utilizados para a modelagem da adsorção de gases via GCMC. Dentre os avaliados, os autores destacam os seguintes: o Cassandra, o DL Monte, o Music, o Raspa e o Towhee. De acordo com os autores, o desempenho dos mesmos é muito similar. Cummings e Gilmer (2019) também ressaltaram a importância do Cassandra, do Raspa e do Towhee para a comunidade científica por terem códigos robustos e abertos. Além disso, Cummings e Gilmer (2019) destacaram, em sua revisão de literatura, uma nova ferramenta computacional chamada GOMC. A mesma tem como adicional a utilização de uma unidade de processamento gráfico (GPU) para a aceleração do processamento dos dados.

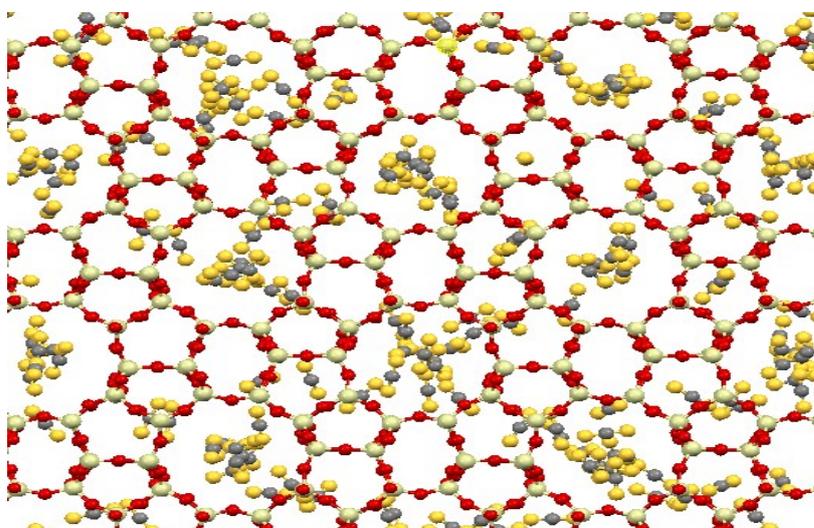


Figura 2. Simulação molecular de CO₂ adsorvido a 308 K e 0,96 bar em silicalita. Projeção ao longo da estrutura [0 1 0]. Cor dos átomos: Si – bege, Oxigênio da zeólita – vermelho; C – cinza, Oxigênio do CO₂ – amarelo. Fonte: Autoria própria (2019).

Nas últimas duas décadas, notáveis são os estudos envolvendo a adsorção em redes metalorgânicas (*metal organic frameworks* - MOFs), zeólitas, carvões ativados, carbonos nanoporosos e argilas. Revisar tal material está fora do escopo deste trabalho devido ao volume de informações disponíveis, mas sugere-se ao leitor alguns importantes estudos sobre a adsorção em zeólitas, MOFs e carbonos nanoporosos que podem nortear uma leitura mais específica e aprofundada.

Uzun e Keskin (2014) revisaram a literatura disponível sobre a adsorção de hidrogênio, dióxido de carbono, metano e outros gases em redes metalorgânicas. Os autores ressaltam como simulações do tipo GCMC foram capazes de prever os sítios de adsorção preferenciais em MOFs do tipo IRMOF-1, CuBTC, ZTF-1, MIL-53, MAF-25 e outros. A Figura 3 apresenta um *screenshot* de uma simulação realizada para a modelagem de adsorção de dióxido de carbono em MOF CuBTC. Heinen e Dubbeldam (2017) e Lee *et al.* (2019) descreveram os progressos na modelagem computacional e na obtenção de dados experimentais da adsorção de gases em redes metalorgânicas com foco em materiais flexíveis. Segundo estes autores, campos de força tais como MOF-FF, BTW-FF, Quick-FF e UFF4MOF são exemplos de metodologias que podem ser aplicadas com certa segurança para o estudo do processo adsorptivo. Segundo Heinen e Dubbeldam (2017), existe a possibilidade de geração de novos campos de força pelo uso de parâmetros estimados via técnicas de otimização mais robustas baseadas na computação evolutiva, tais como os algoritmos genéticos.

Abdelrasoul *et al.* (2017) apresentaram um importante *review* sobre as técnicas de simulação molecular para modelagem da adsorção em zeólitas. Em relação ao GCMC, os autores destacam como têm sido contabilizadas as interações adsorventes/adsorvatos e o efeito dos cátions na estrutura do sólido sobre isotermas de adsorção. Estes autores descrevem exemplos de sucesso de como a simulação molecular já foi capaz de auxiliar no projeto de processos de captura de dióxido de carbono, desidratação de misturas, purificação da água, separação de ácidos dentre outras técnicas industrialmente empregados.

Saha e Kienbaum (2019) publicaram uma revisão dos principais trabalhos relacionados à captura de dióxido de carbono em carbonos nanoporosos. Os autores estudaram tanto trabalhos experimentais quanto computacionais que avaliaram no efeito de heteroátomos como o oxigênio, o nitrogênio e o enxofre na captura. Através de cálculos computacionais, foi possível correlacionar a geometria dos poros dos materiais à capacidade de captura do dióxido de carbono.

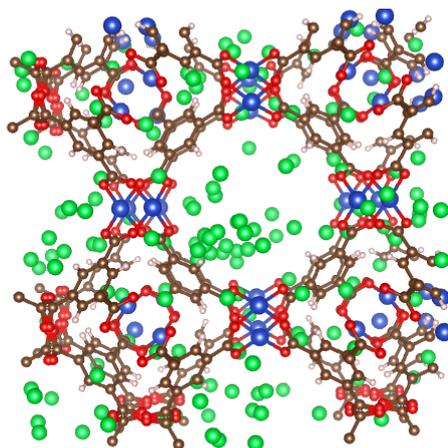


Figura 3. Simulação molecular de CO₂ adsorvido a 298 K e 34 bar em CuBTC. Projeção ao longo da estrutura [1 0 0]. Cor dos átomos: Cu – azul, O – vermelho; C – marrom; H – rosa; CO₂ – verde (modelo de átomos unidos). Fonte: A autoria própria (2019).

CONCLUSÕES

Espera-se que esse manuscrito possa auxiliar a despertar o interesse pela área de conhecimento, cuja importância tem sido reforçada pelo número de estudos ao longo de várias décadas. O equilíbrio de adsorção é um fenômeno complexo e a sua compreensão é necessária para a aplicação de modelos adequados. A simulação molecular abre um novo horizonte para a avaliação dos fenômenos e, por ser uma área relativamente nova, ainda há muito a ser estudado.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - PNPd - Projeto 8882.31472012013-01. Também foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Este trabalho é um excerto da tese de doutorado da autora, intitulada “Modelagem Termodinâmica Da Adsorção De Gases: Um Estudo Teórico-Computacional Sobre Sistemas Não-Ideais”, defendida pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia e orientado pela prof. Dra. Lucienne Lobato Romanielo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELRASOUL, A.; ZHANG, H.; CHENG, C-H.; DOAN, H. Applications of molecular simulations for separation and adsorption in zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, **242**, 294-348, 2017.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, **60**(1), 309-319, 1938.
- BUREVSKI, D. Structural And Energetic Heterogeneities Of Microporous Active Carbons. **Carbon**, **35**(7), 1001-1004, 1997.
- CAVENATI, S.; GRANDE, CA; RODRIGUES, AE. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, **49**(4), 1095-1101, 2004.
- CEROFOLINI, GF.; RUDZINSKI, W. Theoretical Principles of Single- and Mixed-Gas Adsorption Equilibria on Heterogeneous Solid Surfaces. **Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces**, **104**, 1-103, 1997.
- CHEN, S.; FU, Y.; HUANG, Y.; TAO, Z. Adsorption characteristics analysis of CO₂ and N₂ in 13X zeolites by molecular simulation and N₂ adsorption experiment. **Journal of Porous Materials**, v. 23(3), 713-723, 2016.
- CLARKSON, CR.; BUSTIN, RM. Binary gas adsorption/desorption isotherms: Effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. **International Journal of Coal Geology**, **42**(4), 241-271, 2000.
- CORTÉS, J.; ARAYA, P. Surface Heterogeneity and the Solid's Absolute Surface Area. **Journal of Colloid and Interface Science**, **115**(1), 271-273, 1987.
- CUMMINGS, PT.; GILMER, JB. **Open-source molecular modeling software in chemical engineering**, **23**, 99-105, 2019.
- DABROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, **93**(1-3), 135-224, 2001.
- DELGADO, JA.; ÁGUEDA, VI; UGUINA, MA.; BREA, P.; GRANDE, CA. Comparison and evaluation of agglomerated mofs in biohydrogen purification by means of pressure swing adsorption (psa). **Chemical Engineering Journal**, **326**, 117-129, 2017.
- DUBININ, MM.; ZAVERINA, ED.; RADUSHKEVICH, LV. Sorption and structure of active carbons. Adsorption of organic vapors. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, **21**, 1351-1362, 1947
- DUBININ, MM. **New Results in Investigations of Equilibria and Kinetics of Adsorption of Gases on Zeolites**. In: 4th Int. Conf. Molecular Sieves, University of Chicago, Chicago, IL, USA, April 18-22, 1977.
- DUNNE, J.; MYERS, AL. Adsorption of gas mixtures in micropores: effect of difference in size of adsorbate molecules. **Chemical Engineering Science**, **49**(17), 2941-2951, 1994.

- DURIMEL, A.; ALTENOR, S.; MIRANDA-QUINTANA, R.; COUESPEL DU MESNIL, P.; JAUREGUI-HAZA, U.; GADIOU, R.; GASPARD, S. PH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties. **Chemical Engineering Journal**, **229**, 239–249, 2013.
- FLORY, P.J.; KRIGBAUM, WR. Thermodynamics of High Polymer Solutions. **Annual Review of Physical Chemistry**, **2**(1), 383–402, 1951.
- FLORY, P. J. Statistical thermodynamics of semi-flexible chain molecules. **Proceedings of the Royal Society of London**, **268**, 60–73, 1955.
- FOWLER, R.; GUGGENHEIM, E. **Statistical thermodynamics**. 1th ed. London: Cambridge University Press, 1939. 271 p.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. 2nd ed. New York. Academic Press, 2002. 664 p.
- GA, S.; JANG, H.; LEE, JH. New performance indicators for adsorbent evaluation derived from a reduced order model of an idealized PSA process for CO₂ capture. **Computers and Chemical Engineering**, **102**, 188-122, 2016.
- GIBBS, JW. On the equilibrium of heterogeneous substances. **American Journal of Science**, **16**, 441-458, 1878.
- GOLDEN, TC.; SIRCAR, S. Gas Adsorption on Silicalite. **Journal of Colloid and Interface Science**, **162**(1), 182–188, 1994.
- GOWERS, RJ.; FARMAHINI, AH.; FRIEDRICH, D.; SARKISOV, L. Automated analysis and benchmarking of GCMC simulation programs in application to gas adsorption. **Molecular Simulation**, **44**(4), 309-321, 2017.
- GUSEV, V.; O'BRIEN, JA.; JENSEN, CRC.; SEATON, NA. Theory for multicomponent adsorption equilibrium: Multispace adsorption model. **AIChE Journal**, **42**(10), 2773–2783, 1996.
- HAGHTALAB, A.; FARZAD, S. A new gas adsorption isotherm using the vacancy solution theory and NRTL activity coefficient model. **Fluid Phase Equilibria**, **292**(1–2), 36–41, 2010.
- HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, **147**(1–2), 381–394, 2007.
- HEINEN, J.; DUBBELDAM, D. On flexible force fields for metal organic frameworks: Recent developments and future prospects. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, **8**(4), 1-15, 2018.
- HEYMANS, N.; ALBAN, B.; MOREAU, S.; DE WEIRELD, G. Experimental and theoretical study of the adsorption of pure molecules and binary systems containing methane, carbon monoxide, carbon dioxide and nitrogen. Application to the syngas generation. **Chemical Engineering Science**, **66**(17), 3850–3858, 2011.
- HILL, TL. **An Introduction to Statistical Thermodynamics**. London: Addison-Wesley, 1960. 508 p.
- HILL, TL. Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption. I. **The Journal of Chemical Physics**, **14**(4), 263, 1946.
- HONIG, JM.; MUELLER, CR. Adaptation Of Lattice Vacancy Theory To Gas Adsorption Phenomena. **The Journal of Physical Chemistry**, **51**(4), 1952–1955, 1962.
- HOORY, SE.; PRAUSNITZ, JM. Monolayer adsorption of gas mixtures on homogeneous and heterogeneous solids. **Chemical Engineering Science**, **22**(7), 1025–1033, 1967.
- HU, X.; DO, DD. Effect of surface heterogeneity on the adsorption kinetics of gases in activated carbon: pore size distribution vs energy distribution. **Langmuir**, **15**(10), 3296–3302, 1994.
- HUGGINS, R. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks. **The Journal of Chemical Physics**, **11**(11), 521–526, 1943.
- HYUN, SH.; DANNER, RP. Equilibrium Adsorption of Ethane, Ethylene, Isobutane, Carbon Dioxide, and Their Binary Mixtures on 13X Molecular Sieves. **Journal of Chemical & Engineering Data**, **27**(4), 196–200, 1982.
- ISHIHARA, A. Determination of Molecular Shape by Osmotic Measurement. **The Journal of Chemical Physics**, **18**(11), 1446–1449, 1950.
- JENSEN, CRC.; SEATON, NA.; GUSEV, V.; O'BRIEN, JA. Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Using a New Model of Adsorbed Phase Nonuniformity. **Langmuir**, **13**(5), 1205–1210, 1997.
- JEONG, BM.; AHN, ES.; YUN, JH.; LEE, CH.; CHOI, DK. Ternary adsorption equilibrium of H₂/CH₄/C₂H₄ onto activated carbon. **Separation and Purification Technology**, **55**(3), 335–342, 2007.
- KAYSER, H. Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. **Annalen Der Physik**, **250**(11), 450–468, 1881a
- KAYSER, H. Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. **Annalen Der Physik**, **248**(4), 526–537, 1881b.

- KHALED, K.F. Experimental, Monte Carlo and molecular dynamics simulations to investigate corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solutions. **Arabian Journal Of Chemistry**, 7(3), 319-326, 2010.
- KOWALCZYK, P.; TANAKA, H.; KANO, H.; KANEKO, K. Adsorption Energy Distribution from the Aranovich-Donohue Lattice Density Functional Theory. **Langmuir**, 20(6), 2324–2332, 2004.
- LADSHAW, A.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C.; DEPAOLI, D. Generalized gas-solid adsorption modeling: Single-component equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, 388, 169–181, 2015.
- LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, 40(9), 1361–1403, 1918.
- LEE, JH.; JEOUNG, S.; CHUNG, YG.; MOON, HR. Elucidation of flexible metal-organic frameworks: Research progresses and recent developments. **Chemistry Reviews**, 389, 161-188, 2019.
- LÍŠAL, M.; COSOLI, P.; SMITH, WR.; JAIN, SK.; GUBBINS, KE. Molecular-level simulations of chemical reaction equilibrium for nitric oxide dimerization reaction in disordered nanoporous carbons. **Fluid Phase Equilibria**, 272(1–2), 18–31, 2008.
- LIU, D.; LIN, YS.; LI, Z.; XI, H. Adsorption and separation of CH₄/H₂ in MIL-101s by molecular simulation study. **Chemical Engineering Science**, 98, 246–254, 2013.
- MATHIAS, PM.; KUMAR, R.; MOYER, JD.; SCHORK, JM.; SRINIVASAN, SR.; AUVIL, SR.; TALU, O. (1996). Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 5885(95), 2477–2483, 1996.
- METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo method. **Journal of the American Statistical Association**, 44(247), 335–341, 1949.
- MOFARAHI, M.; GHOLIPOUR, F. Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A. **Microporous and Mesoporous Materials**, 200, 1–10, 2014.
- MOHR, RJ.; VORKAPIC, D.; RAO, MB.; SIRCAR, S. Pure and binary gas adsorption equilibria and kinetics of methane and nitrogen on 4A zeolite by isotope exchange technique. **Adsorption**, 5(2), 145–158, 1999.
- MOON, H.; TIEN, C. Adsorption of gas mixtures on adsorbents with heterogeneous surfaces. **Chemical Engineering Science**, 43(11), 2967–2980, 1988.
- MUNAKATA, K. Vacancy solution model formulated by the NRTL equation for correlation of adsorption equilibria. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 40(5), 398–409, 2007.
- MYERS, AL.; PRAUSNITZ, JM. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. **AIChE Journal**, 11(1), 121–127, 1965.
- NAKAHARA, T. Calculation of adsorption equilibria for the binary gaseous mixtures on heterogeneous surface. **Chemical Engineering Science**, 41(1), 2093–2098, 1986.
- NARIN, G.; MARTINS, VFD.; CAMPO, M.; RIBEIRO, AM.; FERREIRA, A.; SANTOS, JC.; RODRIGUES, AE. Light olefins/paraffins separation with 13X zeolite binderless beads. **Separation and Purification Technology**, 133, 452–475, 2014.
- NIKITAS, PA Simple Statistical Mechanical Approach for Studying Multilayer Adsorption: Extensions of the BET Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, 100(37), 15247–15254, 1996.
- NITTA, T.; KURO-OKA, M.; KATAYAMA, T.; SHIGETOMI, T. An Adsorption Isotherm of Multi-Site Occupancy Model for Homogeneous Surface. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 17(1), 45–52, 1984.
- NITTA, T.; YAMAGUSHI, A.; TOKUNAGA, N.; KATAYAMA, T. A practical isotherm equation for adsorption on a heterogeneous surface and its applications to single and mixed gas adsorption on an activated carbon fiber. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 24(3), 312–319, 1991.
- PAN, Y.; JIA, C.; LIU, B.; ZHANG, Z.; TONG, X.; LI, H.; ...CHEN, G. Separation of methane/ethylene gas mixtures efficiently by using ZIF-67/water-ethylene glycol slurry. **Fluid Phase Equilibria**, 414, 14–22, 2016.
- PIRBAZARI, A.E.; SABERIKHAH, E.; KOZANI, SSH. Fe₃O₄-wheat straw: Preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption. **Water Resources and Industry**, 7–8, 23–37, 2014.
- PUTNAM, FA.; FORT, T. Physical Adsorption on Patchwise Heterogeneous Surfaces .1. Heterogeneity, 2-Dimensional Phase-Transitions, and Spreading Pressure of Krypton-Graphitized Carbon-Black System near 100 K. **Journal of Physical Chemistry**, 79(5), 459–467, 1975.
- QUIÑONES, I.; GUIOCHON, G. Derivation and Application of a Jovanovic-Freundlich Isotherm Model for Single-Component Adsorption on Heterogeneous Surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, 183, 57–67, 1996.
- RAMIREZ-PASTOR, AJ.; EGGARTER, TP.; PEREYRA, VD.; RICCARDO, JL. Statistical thermodynamics and transport of linear adsorbates. **Physical Review B**, 59(16), 11027-11036, 1999.

- RAMIREZ-PASTOR, AJ.; ALIGIA, A.; ROMÁ, F.; RICCARDO, JL. Multisite-Occupancy Adsorption and Surface Diffusion of Linear Adsorbates in Low Dimensions: Rigorous Results for a Lattice Gas Model. **Langmuir**, **16**, 5100-5105, 2000.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, JM. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, **14**, 135-144, 1968.
- RIBEIRO, RP.; SAUER, TP.; LOPES, FV.; MOREIRA, RF.; GRANDE, CA.; RODRIGUES, AE. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ in activated carbon honeycomb monolith. **Journal of Chemical and Engineering Data**, **53**(10), 2311-2317, 2008.
- RIBOLDI, L.; BOLLAND, O. Comprehensive analysis on the performance of an IGCC plant with a PSA process integrated for CO₂ capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, **43**, 57-69, 2015.
- RICCARDO, JL.; PEREYRA, V.; ZGRABLICH, G.; ROJAS, F.; KORNHAUSER, I. Characterization of Energetic Surface Heterogeneity by a Dual Site-Bond Model. **Langmuir**, **9**(5), 2730-2736, 1993.
- RICCARDO, JL.; ROMÁ, F.; RAMIREZ-PASTOR. Generalized statistical description of adsorption of polyatomics. **Applied Surface Science**, **252**, 505-511, 2005.
- ROMÁ, F.; RAMIREZ-PASTOR, J.; RICCARDO, JL. Multisite Occupancy Adsorption: Comparative Study of New Different Analytical Approaches. **Langmuir**, **19**, 6770-6777, 2003.
- ROMANIELO, LL.; ARVELOS, S.; TAVARES, FW.; RAJAGOPAL, K. A modified multi-site occupancy model: evaluation of azeotropelike behavior in adsorption. **Adsorption**, **21**(1-2), 3-16, 2015.
- ROQUE-MALHERBE, R. Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, **41**(1-3), 227-240, 2000.
- ROSS, S.; OLIVIER, J.P. **On Physical Adsorption**. New York: Interscience, 1964. 123 p.
- RUTHVEN, DM. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.
- RUTHVEN, DM.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, KS. **Pressuring swing adsorption**. New York: VCH Publishers, 1994. 352 p.
- RUTHVEN, DM.; REYES, SC. Adsorptive separation of light olefins from paraffins. **Microporous and Mesoporous Materials**, **104**(1-3), 59-66, 2007.
- SAHA, D; KIENBAUM, MJ. Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in CO₂ adsorption: A critical review. **Microporous and Mesoporous Materials**, **287**, 29-55, 2019.
- SÁNCHEZ-VARRETTI, FO.; GARCÍA, GD.; RAMIREZ-PASTOR, A.J. Modeling multilayer adsorption of interacting polyatomic species on heterogeneous surfaces. **Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications**, **391**(4), 1158-1171, 2012.
- SANCHEZ-VARRETTI, FO.; BULNES, FM.; RAMIREZ-PASTOR, AJ. A cluster-exact approximation study of the adsorption of binary mixtures on heterogeneous surfaces. **Applied Surface Science**, **387**, 268-273 2016.
- SAWANAYUEN, S; DANNER, RP. A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory. **AIChE Journal**, **26**(1), 68-76, 1980a.
- SAWANAYUEN, S; DANNER, RP. Vacancy Solution Theory of Adsorption From Gas Mixtures. **AIChE Journal**, **26**(1), 76-83, 1980b.
- SIEVERS, W.; MERSMANN, A. Prediction of High Pressure Multicomponent Adsorption Equilibria. **Studies in Surface Science and Catalysis**, **80**(C), 583-590, 1993.
- SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, **18**(8), 1024-1026, 1950.
- SIRCAR, S. Isosteric Heats of Multicomponent Gas-Adsorption on Heterogeneous Adsorbents. **Langmuir**, **7**(12), 3065-3069, 1991a.
- SIRCAR, S. Role of Adsorbent Heterogeneity on Mixed Gas-Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **30**(5), 1032-1039, 1991b.
- SIRCAR, S. Influence of adsorbate size and adsorbent heterogeneity of IAST. **AIChE Journal**, **41**(5), 1135-1145, 1995.
- SMITH, JM.; VAN NESS, HC.; ABBOTT, MM. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 7 ed. Boston: McGraw-Hill, 2005. 817 p.
- TALU, O.; ZWIEBEL, I. Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures. **AIChE Journal**, **32**(8), 1263-1276, 1986.
- TAVARES, FW. **Modelo termodinâmico semi-empírico aplicado ao equilíbrio líquido-vapor e adsorção de misturas gasosas**. (Tese) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.
- TAYLOR, HS. A Theory of the Catalytic Surface. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, **108**(745), 105-111, 1995.

- THOMAS, HE.; RAMSEY, RN.; PIEROTTI, R. A. Physical adsorption of argon on boron nitride. A two-surface analysis of high-temperature adsorption data. **The Journal of Chemical Physics**, **59**(11), 6163–6170, 1973.
- TVARDOVSKI, A.; TONDEUR, D.; FAVRE, E. Description of multicomponent adsorption and absorption phenomena from a single viewpoint. **Journal of Colloid and Interface Science**, **265**(2), 239–244, 2003.
- UZUN, A.; KESKIN, S. Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption. **Progress in Surface Science**, **89**(1), 56-79, 2014.
- VAIDYA, PS. **Pure and Binary Adsorption of Methane and Nitrogen on Silicalite**. (Dissertação). Cleveland State University, 2016.
- VALENZUELA, DP.; MYERS, AL. Adsorption of Gas Mixtures : Effect of Energetic Heterogeneity, **AIChE Journal**, **34**(3), 397–402, 1988.
- WALKER, WC.; ZETTLEMOYER, AC. A Dual-Surface B.E.T. Adsorption Theory. **The Journal of Physical and Colloid Chemistry**, **52**(1), 47–58, 1948.
- YOU, YW.; LEE, DG.; YOON, KY.; MOON, DK.; KIM, SM.; LEE, CH. H₂ PSA purifier for CO removal from hydrogen mixtures. **International Journal of Hydrogen Energy**, **37**(23), 18175–18186, 2012.
- YU, J-W.; NERETNIEKS, I. Single-Component and Multicomponent Adsorption Equilibria on Activated Carbon of Methylcyclohexane, Toluene, and Isobutyl Methyl Ketone. **Industrial & Engineering Chemical Research**, **29**(2), 220–231, 1990.
- ZIMM, BH. Application of the Methods of Molecular Distribution to Solutions of Large Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, **14**, 164, 1946.