



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LUIS FELIPE ALVES FRUTUOSO

CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO ATIVADO POR ADSORÇÃO E SIMULAÇÃO  
MOLECULAR USANDO METANO COMO GÁS-SONDA

FORTALEZA

2010

LUIS FELIPE ALVES FRUTUOSO

CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO ATIVADO POR ADSORÇÃO E SIMULAÇÃO  
MOLECULAR USANDO METANO COMO GÁS-SONDA

Relatório apresentado à disciplina de Trabalho Final de Curso do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará em 2010, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof.<sup>o</sup> Dr. Sebastião Mardônio. P. de Lucena.

FORTALEZA

2010

LUIS FELIPE ALVES FRUTUOSO

CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO ATIVADO POR ADSORÇÃO E SIMULAÇÃO  
MOLECULAR USANDO METANO COMO GÁS-SONDA

Relatório apresentado a disciplina de Trabalho Final de Curso do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará em 2010, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

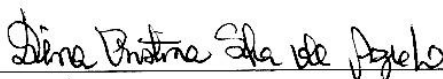
Aprovado em: 24 / 06 / 2010

BANCA EXAMINADORA



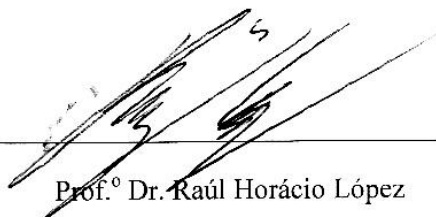
Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)

Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof.ª Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof.º Dr. Raúl Horácio López

Universidade Nacional de San Luiz - UNSL

*A minha mãe, Sebastiana.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por sempre me dar forças em todos os momentos e ser meu norte em decisões.

A minha mãe, por todo o apoio e esforço dado na minha caminhada.

Ao Professor Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, pela paciência e dedicação na orientação a execução do projeto e desenvolvimento dessa monografia.

A minha namorada, Danielly Patrício, pelo apoio constante e pela paciência em me ajudar, independente da distância e dos meios.

Aos amigos Breno, Cícero, Bárbara e Jeferson, pela amizade desde o primeiro ano do curso.

Aos amigos Vando e Gabriel, por desde todo o sempre serem grandes amigos, dando forças em todos os momentos e etapas da minha vida.

A todos os professores, por terem compartilhado seus conhecimentos e por alguns se tornarem exemplos a se seguir.

A todos que direta ou indiretamente, por meios positivos ou negativos, me ajudaram a crescer pessoal e profissionalmente.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável (...) para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”

*(Albert Einstein)*

## RESUMO

Materiais carbonos apresentam complexidade de estrutura por serem amorfos (não apresentam estrutura cristalina definida). Cada carbono ativado é único em termos de tamanho, formato e variabilidade de sua porosidade. A sua caracterização apresenta-se como um desafio significativo da área da química de superfície. Varias técnicas como adsorção energética de superfície, raios-X e difração de nêutrons devem ser combinadas para se chegar a uma caracterização satisfatória. Por outro lado, 60% dos processos de adsorção fazem uso de materiais carbonosos. Nesta aplicação a caracterização por adsorção e a obtenção de uma distribuição de tamanho de poros (PSD) é essencial. Podem-se utilizar diversos gases-sonda com o intuito de se realizar esta caracterização como, por exemplo: nitrogênio, argônio, metano, e dióxido de carbono. O metano apresenta uma vantagem em comparação com os demais, pois o uso de metano como gás-sonda para a caracterização tem a vantagem de testar o carbono nas mesmas condições da aplicação industrial (armazenamento de energia, por exemplo). Simulação molecular tem se tornado a técnica padrão para esta caracterização em substituição as abordagens fenomenológicas. Mesmo com desempenho superior ainda encontramos discrepâncias de resultados nas PSD entre os diversos gases sonda utilizados. O presente estudo visa avaliar o desempenho do metano como gás-sonda, e o impacto dos modelos atômicos utilizados para descrição das coleções de isotermas. Dois modelos, o modelo átomo-átomo (AA) e átomo unitário (UA) foram utilizados. As coleções de isotermas foram calculadas aplicando-se o método de Monte Carlo no ensemble grande canônico para ambos os modelos, AA e UA. Os parâmetros foram previamente calibrados sobre uma superfície de grafite. Para construção das isotermas utilizou-se o modelo de poros de fendas de grafeno. Análises de desempenho entre a coleção de isoterma simulada utilizando o modelo AA e UA serão realizadas. Ajustes sólido-fluido também serão avaliados.

Palavras-chave: Adsorção; Monte Carlo; Simulação Molecular; Metano;

## ABSTRACT

Carbonaceous materials do not have a defined structure because they are amorphous materials (i.e. these materials are non-structured). Each carbon is unique because of its size, shape and porosity. So, characterization of carbonaceous materials has been a hard task in separation process. Lots of techniques such as adsorption, surface energy, X-ray and neutron diffraction has been used together to find an approach to the characterization. However, 60% of adsorption processes use carbonaceous materials. So, get the characterization, i.e. the porous surface distribution (PSD), though adsorption is essential. This task can be accomplished using probe gases such as methane, argon, nitrogen and carbon dioxide. Methane has an advantage in comparison with the others gases because the PSD obtained using methane is performed at the same industrial process condition (e.g. energy storage). Molecular simulation has become a very useful tool to perform the characterization of carbonaceous materials and it is replacing some standard techniques. Nevertheless, the calculated PSD depends on which probe gas is used. Therefore, this work analyzes the methane's performance as a probe gas and the performance of all-atom (AA) and united atom (UA) models for the description isotherms on graphite surface and in a collection of graphitic slit pores. We simulated the collection of isotherms using the grand canonical Monte Carlo method with an all-atom (AA) and united atom (UA) models in grapheme layers made up of discrete atoms of carbon. We are going to compare the isotherms obtained from AA and UA models and solid–fluid standard parameterization.

Keywords: Adsorption; Monte Carlo; Molecular Simulation; Methane.



## LISTA DE FIGURAS

| <b>Descrição</b>   | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| Figura 1 – Classificação do grupo de isotermas [4].  | 23          |
| Figura 2 – Vista lateral.  | 26          |
| Figura 3 – Vista em perspectiva.   | 26          |
| Figura 4 – Modelo de Kaneko [4].   | 27          |
| Figura 5 – Um modelo de Segarra e Glandt [4].  | 27          |
| Figura 6 – O modelo de Oberlin [4].  | 28          |
| Figura 7 – Modelo átomo-átomo de uma molécula diatômica [11].  | 29          |
| Figura 8 – Ilustração dos termos da equação 1. [11]  | 31          |
| Figura 9 – Ilustração da interação entre duas moléculas de dois sítio cada. [11]                     | 31          |
| Figura 10 – Forma da energia potencial de LJ entre pares de átomos. [11]                             | 32          |
| Figura 11 – Gráfico da evolução de energia por átomo nos estágios de termalização e equilíbrio [11]. | 35          |
| Figura 12 – Isotermas de adsorção de metano ( $\text{CH}_4$ ) na superfície de grafite. [21]         | 39          |
| Figura 13 – Coleção de isotermas para os modelos AA e UA1. [21]                                      | 40          |
| Figura 14 – Isotermas para os modelos de metano. AA e UA1. [21]                                      | 42          |
| Figura 15 – PSD e isotermas para as amostras W1 e W2N2. [21]   | 43          |
| Figura 16 – PSD e isotermas para as amostras C1 e C2. [21]   | 44          |
| Figura 17 – Algumas isotermas para o modelo UA2 a 303 K. [21]  | 45          |
| Figura 18 – PSD obtida pelo modelo UA2. [21]   | 46          |

## LISTA DE TABELAS

| <b>Descrição</b>   | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| Tabela 1 – Comparativo entre quimissorção e fisissorção. [4]   | 22          |
| Tabela 2 – Grupos de isotermas. [5]  | 22          |
| Tabela 3 – Algumas propriedades dominantes de carbono microporosos que devem ser incluídas na modelagem [5]. | 29          |
| Tabela 4 – Modelos e parâmetros.   | 37          |

## NOMENCLATURA

**Å:** Angstrom (referente a comprimento)

**Σ:** Somatório

**θ:** Ângulo

**φ:** Rotação

**ε:** “profundidade” do poço de potencial

**σ:** Diâmetro do átomo

**AA:** Modelo átomo-átomo

**ABEGÁS:** Associação Brasileira de Empresas Distribuidoras de Gás Canalizado

**C1:** Amostra de carvão

**C2:** Amostra de carvão

**CEGÁS:** Companhia de Gás do estado do Ceará

**CH<sub>4</sub>:** Metano

**cm<sup>2</sup>/g:** Área por unidade de massa (Área superficial)

**CO<sub>2</sub>:** Dióxido de carbono

**cos:** Cosseno

**E:** Energia

**g/cm<sup>3</sup>:** Massa por unidade de volume

**GN:** Gás Natural

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:** Ácido Fosfórico

**K:** Graus Kelvin (referente a temperatura)

**KPa:** Kilopascal (referente a pressão)

**MC:** Monte Carlo

**MCGC:** Método de Monte Carlo no ensemble grande canônico

**MPa:** Megapascal (referente a pressão)

**nm:** Nanômetro (unidade de comprimento)

**PSD:** Distribuição do tamanho de poros

**r:** Distância entre moléculas

**U:** Potencial

**UA:** Modelo átomo-unitário

**UA1:** Modelo átomo-unitário calibrado

**UA2:** Modelo átomo-unitário não-calibrado

**VPCs:** Modelos virtuais de carbono condensado

**W1:** amostra de carvão

**W2N2:** amostra de carvão

## SUMÁRIO

|                  |     |
|------------------|-----|
| RESUMO           | i   |
| ABSTRACT         | ii  |
| LISTA DE FIGURAS | iii |
| LISTA DE TABELAS | iv  |
| NOMENCLATURA     | v   |

### CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>1.1. Importância do tema</b>    | <b>17</b> |
| <b>1.2. Problema da Pesquisa</b>   | <b>19</b> |
| <b>1.3. Objetivos</b>              | <b>20</b> |
| <i>1.3.1 Objetivo Geral</i>        | 20        |
| <i>1.3.2 Objetivos Específicos</i> | 20        |

### CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.1. Adsorção</b>                        | <b>21</b> |
| <b>2.2. Carbono Ativado</b>                 | <b>24</b> |
| <b>2.3. Modelos Atômicos para Simulação</b> | <b>25</b> |
| <i>2.3.1 Carbono</i>                        | 25        |
| <i>2.3.2 Metano</i>                         | 29        |

|                             |           |
|-----------------------------|-----------|
| <b>2.4. Campos de Força</b> | <b>30</b> |
|-----------------------------|-----------|

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.5. O Método de Monte Carlo de Simulação Molecular</b> | <b>33</b> |
|--|-----------|

### **CAPÍTULO 3 – MODELOS E MÉTODOS**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3.1. Modelagem da estrutura do adsorvente</b> | <b>36</b> |
|--|-----------|

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3.2. Modelagem das moléculas do adsorbato</b> | <b>36</b> |
|--|-----------|

|   |           |
|---|-----------|
| <b>3.3. Pesquisa, edição e definição de parâmetros de campos de força</b> | <b>36</b> |
|---|-----------|

|   |           |
|---|-----------|
| <b>3.4. Amostragem das configurações via Monte Carlo (MCGC)</b> | <b>38</b> |
|---|-----------|

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3.5. Levantamento dos calores das isotermas e sítios ativos</b> | <b>38</b> |
|--|-----------|

### **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4.1. Isotermas de adsorção na superfície de grafite: Calibração do sistema</b> | <b>39</b> |
|---|-----------|

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4.2. Isotermas de adsorção nos poros</b> | <b>40</b> |
|---|-----------|

|   |           |
|---|-----------|
| <i>4.2.1. Coleção de isotermas simuladas dos modelos AA e UA1</i> | <i>40</i> |
|---|-----------|

|   |           |
|---|-----------|
| <i>4.2.2 Análise da distribuição de poros</i> | <i>42</i> |
|---|-----------|

|   |           |
|---|-----------|
| <i>4.2.3. Coleção de isotermas para o modelo UA2 e impacto do parâmetro de interação carbono-metano</i> | <i>44</i> |
|---|-----------|

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</b> | <b>47</b> |
|--------------------------------|-----------|

|                    |           |
|--------------------|-----------|
| <b>REFERÊNCIAS</b> | <b>48</b> |
|--------------------|-----------|



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Importância do tema

O petróleo é um recurso natural abundante e é a principal fonte de energia atualmente. Diversos produtos que são essenciais ao nosso dia-a-dia, tais como gasolina, óleo diesel, plásticos, alcatrão, gás natural e até mesmo medicamentos são derivados do petróleo. O mesmo já foi motivo de guerras, Invasão do Iraque em 2003 pelos Estados Unidos, e é a fonte econômica de muitos países, principalmente no Oriente Médio.

Combustíveis alternativos estão sendo foco de pesquisas devido à instabilidade do mercado de petróleo e o aumento das exigências ambientais com o intuito de controlar as emissões de poluentes oriundos da combustão dos derivados do petróleo.

Entre os diversos combustíveis; o gás natural tem se destacado (GN) pela sua segurança, não toxicidade e fornecimento contínuo. Segundo a Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Gás Canalizado (ABEGÁS), o consumo de gás natural no Brasil subiu 20,25 por cento em 2008, o que representa uma média diária de 49,5 milhões de metros cúbicos e a companhia de gás do estado do Ceará - CEGAS estima em 90.000 m<sup>3</sup>/dia o consumo potencial do gás engarrafado, somente na grande Fortaleza, o que representa, hoje, cerca de 40% do consumo atual no estado do Ceará. Ainda de acordo com a CEGAS, o consumo potencial de gás por empresas do interior do estado seria ainda maior. Porém, as pressões muito elevadas e/ou temperaturas muito baixas usadas no processo de acondicionamento do gás fazem com que se eleve o preço final do GN, fazendo assim essa rota tecnológica um pouco desvantajosa.

O uso de materiais adsorvente destaca-se como uma forma alternativa para se estocar esse gás. O GN seria estocado na forma adsorvida a pressões bastante inferiores as do sistema convencional de acondicionamento. O estado adsorvido tem comportamento muito próximo do estado líquido saturado com a vantagem de no caso do Gás Natural, se poder trabalhar a temperaturas ambientes, sem haver necessidade de pressões muito elevadas e/ou sistemas de criogenia para obtenção de temperaturas muito baixas. Atualmente os veículos utilizam GN comprimido a 20 MPa, esta pressão cai, no sistema adsorvido, para 3,5 MPa à temperatura ambiente.



Nos dias atuais, as pesquisas têm estudado e buscado materiais adsorventes adequados que cumpram esta necessidade. Os materiais carbonosos tem-se apresentado grandes promissores como materiais adsorventes.

Pode-se dar destaque ao carvão ativo como um bom adsorvente dentre os materiais carbonosos. O carvão ativo é um carvão moído que apresenta poros muito finos que proporcionam uma grande área superficial efetiva e apresenta uma seletividade para certos gases, líquidos ou impurezas em sua superfície, a chamada adsorção. Porém, devido à grande complexidade da estrutura e a relativa aleatoriedade da distribuição de poros durante a síntese do material; ainda não existe um modelo de carvão padrão ideal para esta aplicação.

A grande complexidade na descrição da estrutura do carvão ativo levou ao aumento na densidade de estudos com o intuito de descrever o modelo correto e poder estudar o comportamento dos fenômenos físicos baseados no comportamento do mesmo. Em outras palavras, realizar a modelagem e simulação do carvão ativo e do adsorbato, no caso o metano.

A partir da década de 90, ferramentas da simulação molecular começaram a ser utilizadas para orientar a síntese e a caracterização de materiais carbonosos. Estes trabalhos pioneiros valiam-se de modelos teóricos de carvões ativos constituídos por fendas paralelas de folhas de grafeno, Tan (1992).

Uma tendência recente das pesquisas na área é o desenvolvimento de modelos que vão além do modelo pioneiro de fendas paralelas de folhas de grafeno. Estes novos modelos, denominados modelos virtuais de carbono condensado (VPCs), buscam incorporar efeitos de heterogeneidade geométrica, topológica e química que caracteriza todas as formas reais de carvões ativos.

A geração de uma coleção de isotermas, baseadas em Monte Carlo, tem sido usada como procedimento padrão para predição da PSD. O metano quando usado como o adsorbato tem a vantagem de testar o carvão ativado nas mesmas condições de uso (e.g.: estocagem de gás natural). Contudo, existem algumas discrepâncias ao se usar o metano ou outro gás como adsorbato e acredita-se que esta discrepância pode ser oriunda da escolha dos parâmetros de interação intermolecular entre o adsorbato e o adsorvente.

Os modelos propostos para a molécula de metano são os modelos átomo-átomo, que consiste na molécula tradicional de metano, ou seja, representada pelo átomo de carbono

ligado a quatro átomos de hidrogênio e o modelo átomo unitário, que representa a molécula de metano como uma esfera única, ou seja, os cinco átomos são uma esfera.

Portanto, devido a carências na literatura de referências que usem o modelo UA, este estudo busca avaliar se o modelo UA é tão eficiente quanto o modelo AA na descrição das PSD, ou seja, se as PSD fornecidas por ambos os modelos são ou não semelhantes, e busca, também, avaliar a importância dos parâmetros de interação intermolecular, especificamente, avaliar o parâmetro de interação sólido-fluido, assim como, avaliar o desempenho dos modelos UA1, calibrado, e UA2, não-calibrado, na descrição de PSDs de carvões ativos reais.

## **1.2. Problema da pesquisa**

O problema da pesquisa, de acordo com Lakatos (2006), indica exatamente qual a dificuldade que se pretende resolver sob a forma de uma pergunta diretamente ligada ao tema proposto. Portanto, formular o problema significa dizer de forma clara as dificuldades existentes e como a resolução do mesmo vem a ajudar.

Assim, a pesquisa aqui explicitada, situada no domínio da Engenharia Química, na área de Operações de Separação e Mistura, tem os seguintes problemas de pesquisa:

- Será que os diferentes modelos propostos para simular o carvão ativo e o metano influenciam consideravelmente a coleção de isotermas e a respectiva distribuição de poros?
- Será que podemos utilizar o método de Monte Carlo para descrever e prever o comportamento do fenômeno da adsorção em materiais carbonosos?

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo Geral**

- Modelagem de materiais nanoporosos não estruturados para reprodução de características texturais de materiais carbonosos com o intuito de levantar dados fundamentais de adsorção através da simulação molecular.

#### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- a) Uso do método de Monte Carlo para elaboração de kernel de isotermas de CH<sub>4</sub>.
- b) Determinação de distribuição de poros (PSD) em carvões ativos a partir da respectiva coleção de kernels.
- c) Avaliar o desempenho dos modelos átomo-átomo e átomo-unitário na descrição de isotermas em superfícies de grafite.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Adsorção

O fenômeno da adsorção é enquadrado dentro dos processos de separação e/ou de purificação nos processos industriais, em outras palavras, é uma operação unitária. A adsorção vem sendo foco de pesquisas há bastante tempo, porém o foco em processos de larga escala é algo bastante recente.

É bastante corriqueiro de se encontrar comparações da adsorção com a destilação, dentro do campo dos processos de separação. A adsorção vem tentando ganhar espaço em um ambiente onde a destilação é “dominante”, porém a adsorção apresenta grandes vantagens em alguns processos específicos, por exemplo, na separação de espécies com pressões de vapor próximas e outra vantagem determinante é ao grande uso de energia requerido pela destilação.

Ruthven (1984) destaca a viabilidade do método exemplificando alguns processos que utilizam o princípio. Alguns exemplos são:

- Clarificação de bebidas e produtos farmacêuticos;
- Desidratação de gases;
- Purificação de efluentes de processo para controle de poluição de água;
- Separação de hidrocarbonetos aromáticos de parafínicos.

É preciso esclarecer alguns termos para que se tenha uma visão geral do fenômeno. Estes são: adsorbato, adsorvente, quimissorção e fisissorção.

De acordo com Dabrowski (2001), a adsorção consiste na captação do adsorbato, seja ele líquido ou gás, pela superfície ou interior de um sólido, o adsorvente. Para que essa captação possa ocorrer é necessária uma força motriz. A força motriz da adsorção é oriunda de um campo de forças gerado pelo sólido, este que é responsável pela atração e retenção do adsorbato.

Outros dois conceitos importantes são a fisissorção e quimissorção. A fisissorção é baseada em interações de Van der Waals, este tipo de adsorção é rápido e reversível. O

aquecimento do adsorbato, se um gás, leva a dessorção do mesmo. Já quimissorção é um fenômeno que ocorre pela transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida e assim um composto químico é formado. De forma geral, a fisissorção é a base dos processos de separação e a quimissorção é a base das reações catalíticas.

Segundo Ruthven (1984), a quimissorção e a fisissorção podem ser comparadas em alguns aspectos. O quadro comparativo abaixo mostra alguns destes aspectos.

**Tabela 1 - Comparativo entre quimissorção e fisissorção**

|                     | Quimissorção                | Fisissorção          |
|---------------------|-----------------------------|----------------------|
| Temperatura         | Grande faixa de temperatura | Baixas temperaturas  |
| Reversibilidade     | Irreversível                | Reversível           |
| Energia de ativação | Lenta (ativada)             | Rápida (não ativada) |
| Calor de adsorção   | Alto                        | Baixo                |

Este trabalho foca no estudo da fisissorção do metano na superfície do carbono ativado, logo, o termo fisissorção será tratado diretamente como adsorção.

A informação mais valiosa no estudo da fisissorção é a isoterma de adsorção, que constitui num gráfico da quantidade adsorvida (eixo das ordenadas) versus pressão (eixo das abscissas) do adsorbato a uma temperatura fixa. A isoterma é uma curva contínua, sem saltos, refletindo assim o comportamento da adsorção que é um processo dinâmico que não apresenta intermitências. Reinoso (2006) afirma que a isoterma é uma curva com características especiais, pois ela apresenta a distribuição de energia dos sítios do carbono ativado.

A isoterma pode ser medida experimentalmente através de procedimentos que utilizam métodos volumétricos ou por métodos gravimétricos.

De acordo com Reinoso (2006), as isotermas estão classificadas em seis diferentes grupos. Esses grupos são nomeados como tipo I, tipo II, tipo III, tipo IV, tipo V e tipo VI. A tabela abaixo resume cada grupo.

**Tabela 2 - Grupos de isotermas.**

| Grupo  | Resumo                                    |
|--------|---|
| Tipo I | Isotermas que atingem um valor máximo sem |

|          |   |
|----------|---|
|          | apresentar inflexões. O gradiente ocorre em regiões de baixa pressão.   |
| Tipo II  | Isotermas que apresentam uma inflexão em regiões de baixa pressão e apresentam um aumento significativo na adsorção a elevadas pressões. Característica de sistema com microporosidade. |
| Tipo III | Isoterma de formado convexo. É oriunda da adsorção em sitio de baixo potencial.   |
| Tipo IV  | Relembra a isoterma do tipo II, porém é obtida de superfície com predominância de mesoporos.  |
| Tipo V   | Isotermas de baixa energia obtidas de sólidos com superfície homogênea.   |
| Tipo VI  | Isotermas oriundas de uma superfície extremamente homogênea.  |

A figura 1 mostra o comportamento típico de cada grupo de isotermas.

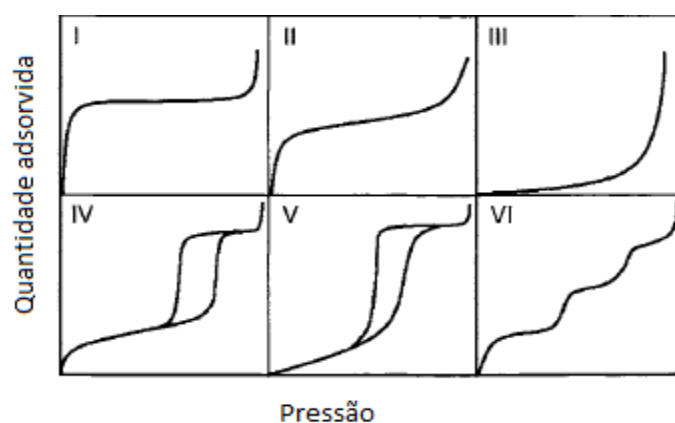


Figura 1 - Classificação dos grupos de isotermas.  
 Fonte: Adaptado de [4].

## 2.2. Carbono ativado

Carbono ativado é um material poroso composto por átomos de carbono. Em linhas gerais, os materiais carbonosos são oriundos da decomposição térmica de materiais orgânicos, ou seja, o tratamento térmico desses materiais orgânicos (e.g. côco, madeira, ossos de animais ou mesmo o caroço de uma fruta) em uma atmosfera inerte resulta na diminuição de heteroátomos e num aumento de conteúdo de carbono. Seguidos pela ativação com, por exemplo, ar, CO<sub>2</sub> ou vapor de água a elevadas temperaturas. O carbono ativado tem grande aplicabilidade na indústria e vai desde a purificação de água (utilizado como meio filtrante) até o refino de produtos derivados do petróleo devido as suas propriedades hidrofóbicas e organofílicas.

O carbono ativado apresenta destaque na área de adsorção devido a sua grande área superficial por unidade de volume e a sua porosidade (constituído por micro, meso e macroporos).

A porosidade por sua vez, é o espaço que as moléculas podem ter acesso, assim formando um caminho para as mesmas. As dimensões desse “caminho” se assemelham com as das moléculas, cerca de 0.5 nm, de modo que cada molécula que segue este caminho esta sujeita a forças de dispersão oriundas dos átomos de carbono, assim, essas superfícies conseguem “capturar” moléculas por períodos de tempo mais longos do que superfícies abertas. Em outras palavras, a adsorção física de gases.

O sítio de adsorção, local de captura das moléculas, varia em relação ao seu tamanho e em termos de sua composição química. A superfície de adsorção pode ser modificada de modo a apresentar uma seletividade; por exemplo, a polaridade da superfície pode ser alterada com a ligação de outras moléculas a mesma. A alteração desta polaridade aumenta a seletividade da adsorção por moléculas polares.

Existem alguns métodos com a finalidade de se melhorar a adsorção sobre uma superfície. Podemos citar, por exemplo, a ampliação da porosidade pela gaseificação com vapor d'água ou pela impregnação com hidróxido de potássio. Essa melhora na adsorção é denominada ativação.

A ativação do carbono pode-se dar através de duas rotas: ativação química ou ativação física.

A ativação física é o processo pelo qual a matéria-prima do carbono ativado sofre um tratamento térmico sob o fluxo de um gás oxidante (normalmente CO<sub>2</sub> vapor de água) que objetiva desenvolver uma porosidade, assim aumentando a área superficial do material.

A ativação química é o processo pelo qual a matéria-prima é impregnada com um agente ativador. Esse agente tem a capacidade desintegrante que proporciona a decomposição por pirólise.

O carbono ativado apresenta algumas peculiaridades intrigantes, dentre as quais podemos destacar que nem todos os carbonos ativados são similares, ou seja, existem centenas disponíveis com diferentes propriedades (e.g.: porosidade), outro fator é que podem existir diferentes carbonos ativados oriundos da mesma matéria-prima.

## **2.3. Modelos Atômicos para Simulação.**

### **2.3.1. Carbono**

Modelar materiais carbonosos é uma tarefa árdua, pois estes materiais não apresentam uma estrutura tridimensional definida, ou seja, são amorfos. Outro ponto de grande dificuldade é que eles apresentam uma grande porosidade que nada mais é do que espaços entre moléculas, porém estas são difíceis de visualizar e apresentam uma grande variedade de distribuição em diferentes materiais (variedades oriundas da estrutura não definida).

Portanto, diversos modelos vêm sendo propostos com a finalidade de se descrever o comportamento dos materiais carbonosos, porém a precisão com a realidade ainda não foi alcançada por completo em um único modelo.

Vários modelos podem ser encontrados na literatura e apresentam vantagens e desvantagens. Alguns são bastante realistas outros são mais simples. É preciso estabelecer um balanço entre complexidade do modelo e o grau de fidelidade que o modelo permite representar as heterogeneidades do material carbonoso real.

O modelo mais simples de carbono é o de placas paralelas de grafeno (Tan, Z; Gubbins, K. E. J. Phys. Chem. 1992, 96, 845). Este modelo consiste em placas distribuídas



aos pares ou trios para formar as duas superfícies, a superior e a inferior. As figuras 2 e 3 apresentam vistas deste modelo.

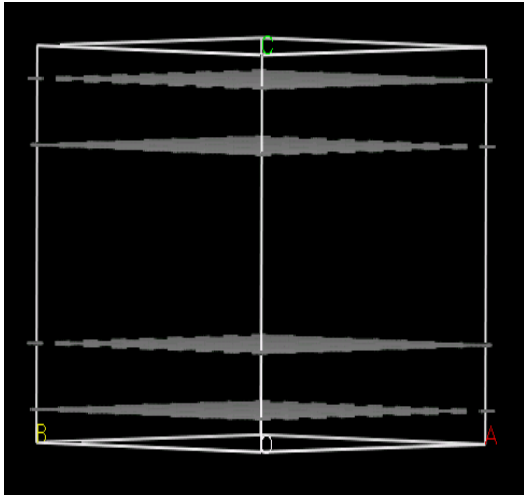


Figura 2 - Vista lateral

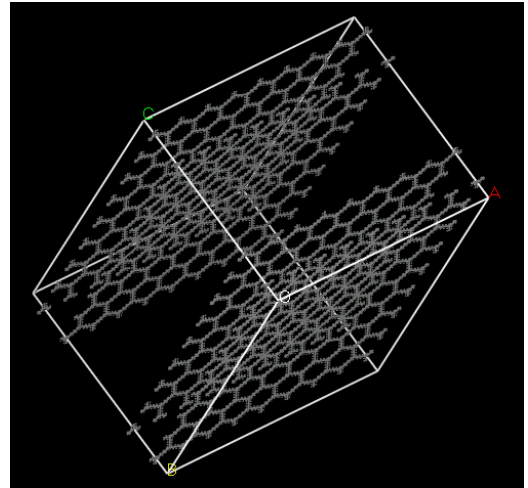


Figura 3 - Vista em perspectiva

As placas são constituídas por átomos discretos com superfície e distâncias entre as mesmas ajustadas para cada poro. O tamanho do poro é definido pela distância entre as duas placas centrais. A vantagem deste modelo, apesar das suas limitações, é a sua simplicidade na estrutura e precisão na descrição dos resultados, comprovado por Seaton (1998).

Reinoso (2006) apresenta alguns modelos mais complexos e suas vantagens e desvantagens. Entre estes podemos citar: o modelo de Kaneko et al (1992), o modelo de Segarra e Glandt (1994) e o modelo de Oberlin (1989).

O modelo de Kaneko (1992) baseia-se na teoria da estrutura do carbono formado por microcristais de grafite. Este modelo propõe que o carbono seja composto por um aglomerado destes microcristais e assim a adsorção ocorra nas bordas e na superfície deste modelo. O modelo de Kaneko consegue descrever uma grande área superficial compatível com valores experimentais de BET, visto que o aglomerado de microcristais também adsorve nas arestas, porém o mesmo não descreve apropriadamente a rede de poros, pois este propõe tipos de poros que não são possíveis de se obter no material carbonoso real.

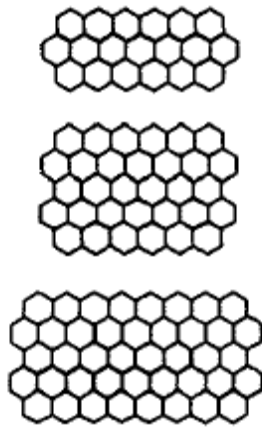


Figura 4 - Modelo de Kaneko  
Fonte: Adaptado de [4].

O modelo de Segarra e Glandt (1994) é baseado na interpretação de dados analíticos estruturais usando simulação computacional. O modelo tem como bloco construtivo fundamental discos cilíndricos feitos de folhas de grafeno empilhadas. O número de folhas é variável entre os discos. Os autores também distribuíram dipolos uniformes nas arestas dos discos. O modelo é construído a partir de alterações sucessivas do posicionamento dos discos de forma a minimizar a energia de todo sistema. As quatro variáveis na construção do modelo são: diâmetro dos discos, espessuras dos discos, densidade do arranjo e polaridade das arestas. Os discos são posicionados utilizando o método de Monte Carlo no ensemble canônico. Eles são movidos até que atinjam um valor termodinamicamente estável (mínima energia) sendo esse arranjo de mínima energia aceito como modelo final. Assim, é possível obter diversos modelos para o mesmo conjunto de dados e se faz necessário o uso de algumas restrições para que se possa chegar a um resultado satisfatório. Exemplos de restrições são o uso de densidades coerentes para o carbono ativado e uma correta distribuição dos átomos de carbono (comparados com os dados experimentais). Este modelo não é visto como um bom padrão, pois ele funciona como um simples ajuste de curva a dados experimentais, logo, o ajuste correto de dados não garante a funcionalidade do modelo.

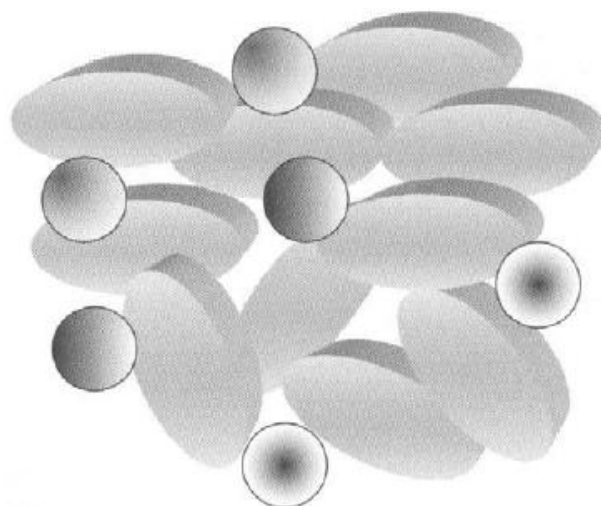


Figura 5 - Um modelo de Segarra e Glandt.  
Fonte: Adaptado de [4].

Os modelos de Oberlin (1989) propõem uma estrutura fundamental que é a base para a obtenção de uma estrutura mais complexa, onde esta estrutura é dependente da orientação da estrutura fundamental. Esta estrutura fundamental se assemelha com as hipóteses feitas por Kaneko (feitos de microcristais de grafite). Inicialmente se constrói a estrutura fundamental (figura 6a). Esta estrutura fundamental é empilhada aleatoriamente para produzir o que se chama de agregado local. Finalmente um agrupamento de agregados locais resulta na estrutura do carbono final (figura 6b). Logo, o modelo representa a porosidade de forma mais realista que o modelo de Kaneko, porém cria agrupamentos de cristais de grafite muito espessos que de certa forma são incompatíveis com os carbonos ativos reais.

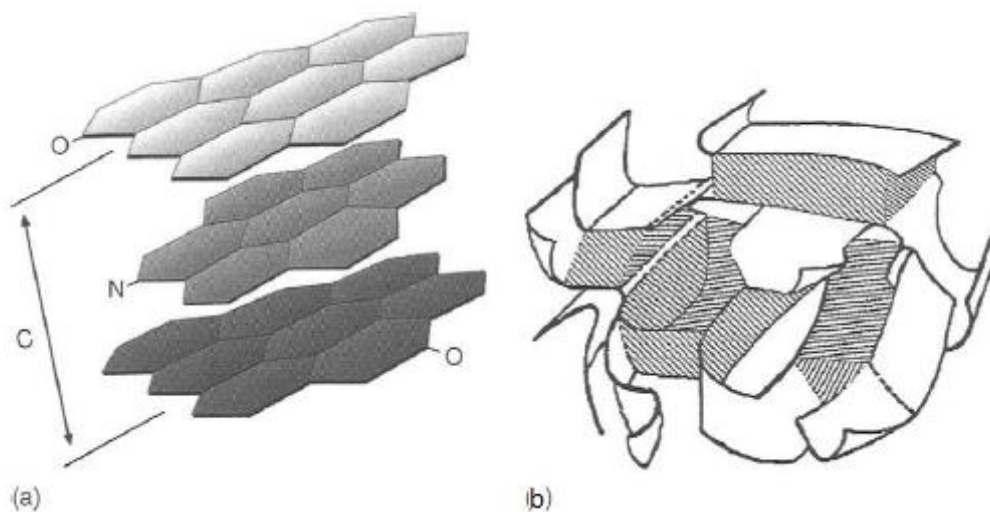


Figura 6 - O modelo de Oberlin. (a) estrutura básica e (b) modelo “montado” pelo conjunto de estruturas básicas.

Fonte: Adaptado de [4].

Qualquer modelo usado para descrever as propriedades do carbono ativado deve apresentar e descrever as suas propriedades e segundo Reinoso (2006) o modelo usado para descrever o carbono deve satisfazer a algumas propriedades, sem exceções.

A tabela 2 lista algumas das propriedades necessárias que qualquer modelo deve conter.

Tabela 3 - Algumas propriedades dominantes de carbono microporososos que devem ser incluídas na modelagem

|   | Propriedade  |
|---|--|
| 1 | Habilidade de adsorver fases líquidas e gasosas.   |
| 2 | A existência de micro e mesoporos.   |
| 3 | Distribuição de poros.   |
| 4 | Habilidade de separar gases a partir de misturas gasosas, ou seja, funcionar como uma peneira molecular. |
| 5 | A conectividade e caminhos fornecidos pelos poros.   |

### 2.3.2. Metano

Pode-se fazer o uso de dois tipos de modelo do gás-sonda na descrição das isotermas, o modelo atômico e o modelo quântico.

De acordo com Allen (1987), o modelo atômico descreve todas as interações, inclusive a formação de ligações e a quebra das mesmas, como simples termos de energia potencial, ao passo que o modelo quântico tenta descrever todos os aspectos da ligação química e seu comportamento em um sistema reacional baseado na mecânica quântica. Logo, a escolha pelo modelo atômico neste trabalho se deu devido a inexistência de reações químicas no sistema de adsorção. A figura 7 mostra a descrição de uma molécula diatômica e suas interações com o uso do modelo atômico.

Os modelos atômicos podem ser átomo-átomo (AA) ou átomo-unitário (UA).

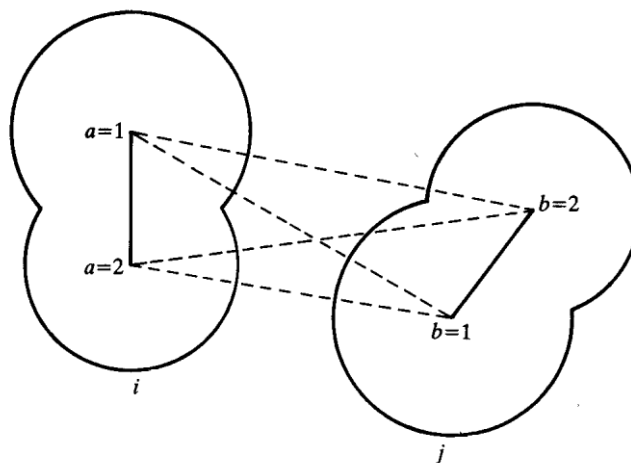


Figura 7 - Modelo átomo-átomo de uma molécula diatômica.  
Fonte: Adaptado de [11].

A molécula de metano (CH<sub>4</sub>) é uma combinação de quatro ligações C-H. Logo, a princípio, o modelo de metano seria representado pelas quatro ligações (modelo AA). Porém, devido ao pequeno raio do átomo de hidrogênio, pode haver um interesse a se apresentar o metano como uma esfera isotrópica (modelos UA).

Estudiosos do campo afirmam que o modelo da esfera isotrópica é ineficiente ao descrever o metano, pois este não leva em consideração o volume de exclusão existente entre os vizinhos próximos, porém não há estudos comprovativos em relação a esta afirmação, ou seja, o objeto de estudo desde trabalho.

Modelos AA foram propostos por Murad (1979) e Stassen (1999), Estes estudos indicam que modelos AA, descrevem as propriedades termodinâmicas do metano mais realisticamente.

Modelos átomo-unitário (UA) foram propostos por Sweatman e Quirke (2001), Seaton (1989), Gubbins (1979) e Steele (1974). Neste modelo o metano é descrito como uma esfera e os potenciais de interação são agrupados no centro do átomo de carbono. Os parâmetros sólido-fluido e sólido-sólido de interações que antes descreviam o comportamento átomo por átomo agora descrevem a esfera como um total.

## 2.4. Campos de força.

O potencial de interação a nível molecular só foi possível graças ao desenvolvimento da mecânica estatística. O potencial de pares é dividido em duas partes: intramolecular e intermolecular.

### *Intramolecular*

O intramolecular descreve as mudanças geométricas ou distorções moleculares. O modelo clássico bastante usado para representar este potencial é:

$$U^{intra}(r) = \sum_{lig} E_r (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{ang} E_\theta (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2 + \sum_{diedro} \frac{E_n}{2} (1 + \cos(n\varphi_{ij} - \gamma)) \quad (1)$$

Onde o primeiro termo descreve na distância entre dois átomos ligados, o segundo descreve a distorção no ângulo entre três átomos ligados e o terceiro termo descreve os possíveis mínimos de energia com respeito ao ângulo diedro entre quatro átomos.

A figura 8 ilustra o que cada termo designa.

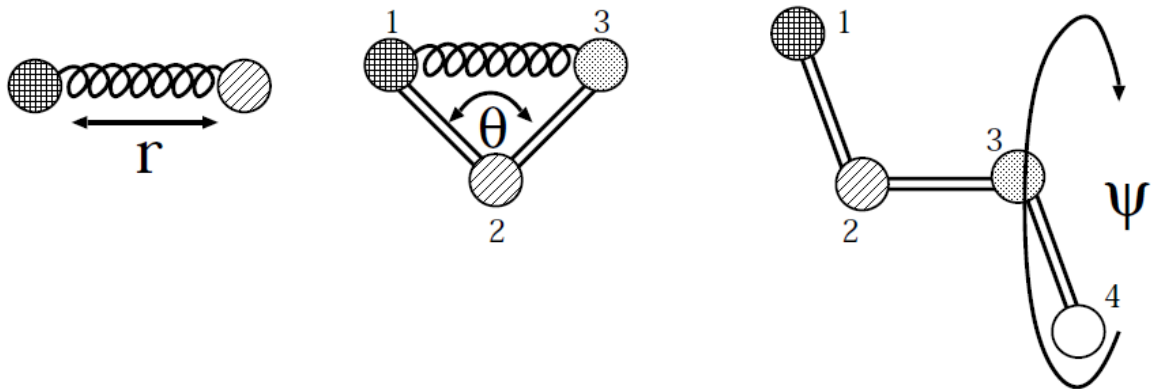


Figura 8 - Ilustração dos termos da equação 1.  
Fonte: Adaptado de [11].

### Intermolecular

Geralmente o potencial intermolecular é descrito pelo potencial atômico devido à dificuldade extra que os termos angulares trazem. Assim, a interação entre duas moléculas, a e b, é descrita por:

$$U_{ab}^{inter} = \sum_i \sum_j U(r_{ij}) \quad (2)$$

Onde i são os sítios da molécula a, j são os sítios da molécula b e  $r_{ij}$  é a distância entre os sítios i e j. Na figura 9, temos a interação entre duas moléculas de dois sítios e o potencial é representado pela soma de quatro termos:  $U(r_{i_1j_1})$ ,  $U(r_{i_1j_2})$ ,  $U(r_{i_2j_1})$  e  $U(r_{i_2j_2})$ .

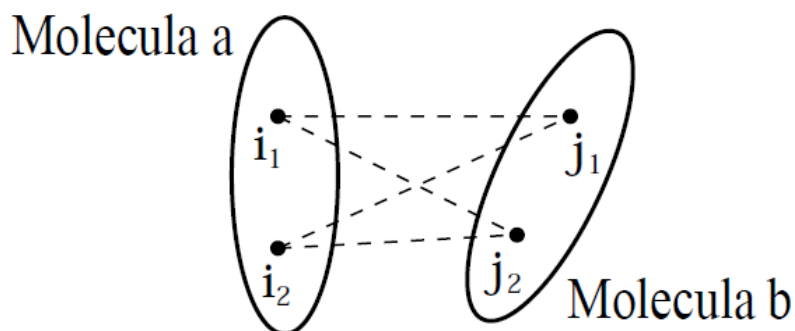


Figura 9 - Ilustração da interação entre duas moléculas de dois sítios cada.  
Fonte: Adaptado de [11].

Um dos potenciais intermoleculares  $U(r_{ij})$  mais utilizados é o potencial de Lennard-Jones - LJ (Lennard-Jones, 1937). Ele será utilizado neste estudo para representar a interação entre a molécula de metano e a superfície do carbono ativado.

O potencial é descrito pela seguinte equação:

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

Onde  $\varepsilon_{ij}$  é a profundidade do “poço de potencial”,  $\sigma_{ij}$  é o diâmetro onde a energia de interação é zero e  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos que estão interagindo. Os parâmetros entre espécies diferentes são obtidos através de uma média. Logo,  $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$  e  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ .

Este potencial é descrito pela ação de forças atrativas e repulsivas. A longa distância existe a predominância das forças atrativas devido a atuação das nuvens eletrônicas que rodeiam os átomos. A medida que se encurta a distância entre os átomos se gera um “poço negativo” de energia que é quando ocorre a adsorção. As forças repulsivas ganham destaque à medida que a distância se encurta, isto ocorre devido a repulsão eletrostática entre átomos.

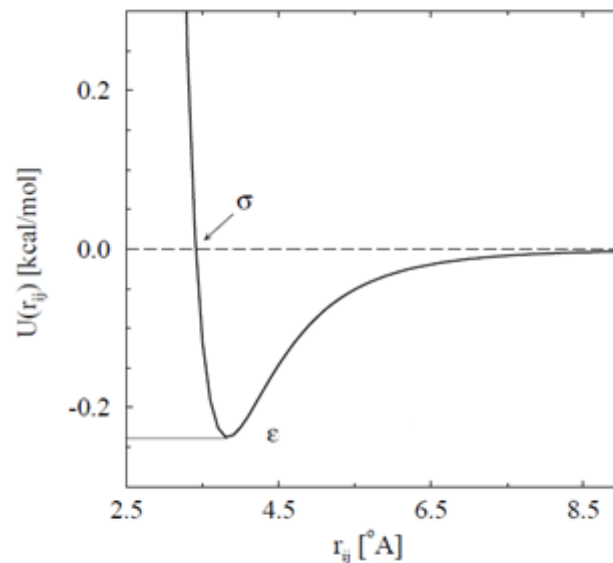


Figura 10 - Forma da energia potencial de LJ entre pares de átomos.

Fonte: Adaptado de [11].

Um aspecto que vale lembrar é que os parâmetros são deduzidos experimentalmente com base em propriedades termodinâmicas do sistema e os mesmos são dependentes da temperatura. Por isso, os parâmetros da equação (3) devem ser usados nas condições especificadas, pois se usados fora das mesmas, pode não descrever o correto comportamento do sistema.

## **2.5. O Método de Monte Carlo de Simulação Molecular**

O intuito de se utilizar a simulação molecular é de se obter informações importantes de um sistema ao nível microscópico e representá-las em termos de propriedades macroscópicas, tais como, pressão, energia interna, etc.

Essas informações a nível microscópico são possíveis graças às bases conceituais da mecânica estatística. Segundo Moore (1976), a mecânica estatística é a disciplina que nos permite efetuar a ligação teórica entre propriedades mecânicas microscópicas e propriedades termodinâmicas macroscópicas.

Para que se possa avaliar o comportamento do sistema a nível microscópico é necessário que se determine o número de estados do sistema e sua distribuição entre os níveis de energia permitidos, porém isso se torna uma tarefa árdua devido ao grande número de moléculas presente e as possíveis configurações das mesmas.

A solução de determinado problema está na escolha correta de um ensemble que, segundo Moore (1976), consiste de um grande número de réplicas do sistema sob discussão e cada uma das quais é sujeita as mesmas restrições termodinâmicas que o sistema original.

Existem três tipos básicos de ensembles: o microcanônico, o canônico e o grande canônico.

O ensemble microcanônico consiste em um sistema isolado do exterior onde o número de moléculas de cada “cópia” do sistema, a temperatura e a energia são fixados. As cópias podem diferir umas das outras pelas diversas configurações que o sistema pode admitir com a mesma energia total.



No ensemble canônico a temperatura é a mesma para cada “cópia”, mas a energia pode flutuar entre as cópias. Portanto, no equilíbrio, cada cópia terá a mesma temperatura, mas não necessariamente a mesma energia.

O ensemble grande canônico descreve o sistema que se encontra em equilíbrio térmico e químico, podendo, portanto trocar energia e partículas, ou seja, o número de partículas não é constante, mas a média é determinada pelas condições externas ao sistema.

A escolha do ensemble grande canônico se dá devido à necessidade da troca de partículas na adsorção, tornando assim, os ensembles microcanônico e canônicos bastante limitados na descrição de processos de adsorção.

Existem dois processos para se gerar as configurações (estados), que um sistema pode ocupar: o determinístico (Dinâmica Molecular) e o estocástico (Monte Carlo). A Dinâmica Molecular é aconselhável para processos em que a variável tempo é importante, já no Monte Carlo o tempo não é essencial. Logo, o método de Monte Carlo é o preferido para se descrever propriedade no equilíbrio, visto que o tempo não é uma variável importante.

Utiliza-se na adsorção o método de Monte Carlo no ensemble grande canônico (MCGC) para prever as propriedades macroscópicas do sistema. Este método explora as propriedades estatísticas dos números aleatórios para poder assegurar o correto resultado. O método utiliza uma série de tentativas aleatórias e a precisão depende da quantidade de tentativas que o método realiza, ou seja, quanto mais visitadas forem as possíveis configurações, mais preciso será o resultado da simulação.

As simulações feitas pelo método de Monte Carlo se dão através de uma sucessão de passos, os passos MC. As moléculas dentro do sistema executam todos os movimentos possíveis, este que são baseados na técnica de amostragem que geram configurações de acordo com a distribuição de equilíbrio de um ensemble.

Em linhas gerais, o método consiste em pegar uma molécula  $a$  e realizar todos os movimentos (translação, extinção e criação) de forma aleatória e assim reter a posição que satisfaz o teste de aceitação de minimização da energia do sistema. O próximo passo é selecionar outra molécula e repetir o mesmo procedimento de forma a completar o ciclo com todas as moléculas disponíveis. Ao final da simulação, temos uma cadeia de configurações que descrevem a evolução do sistema, ou seja, o estado final quando o equilíbrio é atingido.

A simulação pelo método de Monte Carlo apresenta dois estágios. A termalização e o estágio de equilíbrio. Quanto mais passos de Monte Carlo forem realizados, melhores serão os resultados e maiores serão as configurações visitadas. Sabemos que o sistema atingiu o equilíbrio pela pequena variação de energia em torno de uma média (veja figura 11).

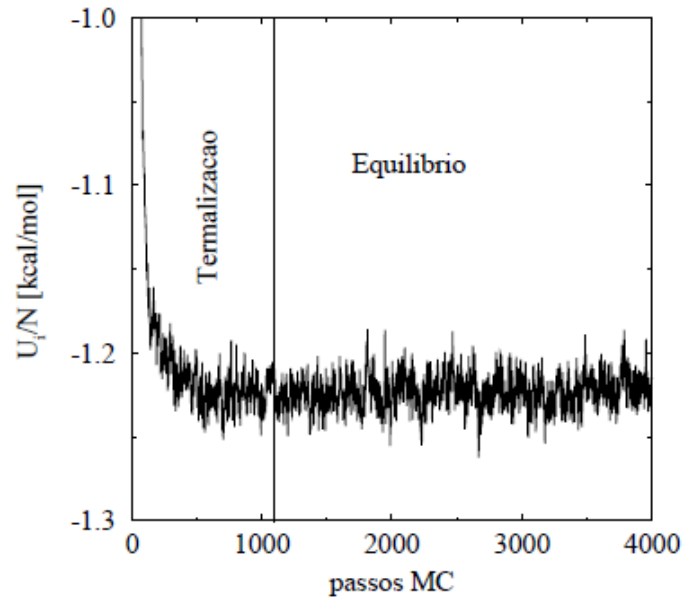


Figura 11 - Gráfico da evolução de energia por átomo nos estágios de termalização e equilíbrio.

Fonte: Adaptado de [11].

### **3. MODELOS E MÉTODOS**

A abordagem metodológica adotada para esta pesquisa segue os passos de uma simulação molecular típica.

#### **3.1. Modelagem da estrutura do adsorvente:**

Normalmente feita com base na publicação científica de refinamento, quando se trata de um cristal. Durante o refinamento são definidos os elementos de simetria da célula unitária, o sistema cristalino com suas dimensões, o grupamento espacial e as coordenadas dos átomos na rede cristalina. Como o carbono ativado não é um cristal, precisamos propor um modelo que descreva seu comportamento e a partir deste coletar os dados mais importantes da adsorção (isoterma). O modelo utilizado é o das placas paralelas de grafeno. Cada poro é representado por placas paralelas que se diferenciam pela distância entre elas. Este modelo é de construção simples e de grande confiabilidade nas condições de confecção da isoterma.

#### **3.2. Modelagem das moléculas do adsorbato:**

Inicialmente a molécula é parametrizada a partir de ângulos, comprimentos de ligações e tamanhos de átomos médios pré-formatados. Esta primeira versão de molécula deve passar por uma etapa de otimização (minimização de energia) para se determinar a configuração mais estável. Foi avaliado o desempenho de três modelos. O modelo AA que representa a forma convencional de apresentar a molécula de metano. O modelo UA1 e UA2 que são esferas que representam a molécula. O modelo UA1 é uma forma modificada do modelo proposto por Sweatman e Quirke (2001) e o modelo UA2 tem sua origem no mesmo modelo proposto por Sweatman e Quirke e a diferença entre os modelos é que houve um segundo ajuste e assim fazer com que a isoterma simulada coincidissem com isoterma em uma superfície de grafite.

#### **3.3. Pesquisa, edição e definição de parâmetros de campos de força:**

Diversos campos de força são apresentados na literatura para levantamento das constantes físicas dos sistemas via modelagem molecular. Esta etapa da metodologia consiste em definir qual combinação de campos de força reproduz de maneira mais fiel o sistema real. A maioria dos campos de força para adsorção usa modelos de Lennard Jones e Buckingham. A interação entre as moléculas de metano que já estão no sistema e as que estão entrando no sistema é

descrito pelo clássico potencial de Lennard-Jones e os parâmetros da equação são obtidos por combinações aritméticas e geométricas (parâmetros  $\sigma$  e  $\epsilon$ ).

Um mesmo campo de força pode ser representando através de combinações diferentes de parâmetros.

Estes parâmetros são específicos para o grupo de moléculas que estão interagindo no sistema. Os primeiros conjuntos de parâmetros são obtidos da literatura e posteriormente ajustados com base em dados experimentais.

Os parâmetros de interação foram calculados a partir da equação de Lennard-Jones:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6]$$

Onde  $\epsilon_{ij}$  é a profundidade do poço,  $\sigma_{ij}$  é o diâmetro e  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos da interação  $i$  e  $j$ . A tabela abaixo lista os parâmetros utilizados para os dois modelos (AA e UA).

**Tabela 4 - Modelos e parâmetros.**

| Modelo / Parâmetros | $\sigma_{ij}$ (Å) |                    | $\epsilon_{ij}$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) |   | $\sigma_{ss}$ (Å) | $\epsilon_{ss}$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|-------------------|--------------------|---|---|-------------------|---|
| UA1                 | 3.7 <sup>a</sup>  |                    | 0.295 <sup>a</sup>                        |   | 3.4 <sup>b</sup>  | 0.044 <sup>d</sup>                        |
| UA2                 | 3.7 <sup>a</sup>  |                    | 0.295 <sup>a</sup>                        |   | 3.4 <sup>b</sup>  | 0.049 <sup>d</sup>                        |
|                     | $\sigma_{ij}$ (Å) | $\sigma_{ij}$ (Å)  | $\epsilon_{ss}$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) | $\epsilon_{ss}$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) | $\sigma_{ss}$ (Å) | $\epsilon_{ss}$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) |
| AA                  | 3.35 <sup>c</sup> | 2.813 <sup>c</sup> | 0.1017 <sup>c</sup>                       | 0.0171 <sup>c</sup>                       | 3.4 <sup>b</sup>  | 0.055 <sup>b</sup>                        |

a – Sweatman e Quirke [14];

b – Steele [17];

c – Murad e Gubbins [16];

d – Este trabalho.

### **3.4. Amostragem das configurações via Monte Carlo (MCGC):**

Uma vez estabelecidos os modelos adsorbato-adsorvente e o respectivo campo de força, utiliza-se o algoritmo de Monte Carlo aplicado ao ensemble grande canônico para gerar amostras do sistema e permitir o cálculo das propriedades macroscópicas.

O método MCGC foi usado na simulação das isotermas de adsorção, o algoritmo permite que a molécula do adsorbato realize alguns movimentos, tais como, translação, rotação, aparecimento ou desaparecimento de moléculas dentro da estrutura do adsorvente. Nossas simulações consistiram na avaliação do potencial químico quando este se iguala ao da maior fase as condições de temperatura e pressão submetidas. O resultado da simulação é o valor absoluto de adsorbato, sendo que experimentalmente o valor que é coletado é o excesso de adsorbato.

Para coletar esse valor nós calculamos o valor de moléculas adsorvidas pela equação de estado de Peng-Robinson e subtraímos o mesmo do valor absoluto, assim temos o excesso que foi adsorvido, para conhecer o valor por unidade de volume ( $\text{g/cm}^3$ ) é necessário conhecer o volume efetivo para se realizar o cálculo (conhecemos as medidas necessárias para o cálculo).

### **3.5. Levantamento dos calores das isotermas e sítios ativos:**

Como resultado da simulação estas grandezas são calculadas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Isotermas de adsorção na superfície de grafite: Calibração do sistema.

Foram simuladas isotermas dos dois modelos propostos para o metano, AA e UA, na superfície de grafite a temperatura de 298 K e comparadas com a isoterma experimental de Sweatman e Quirke (2001). A figura 12 apresenta um comparativo das isotermas simuladas com a experimental.

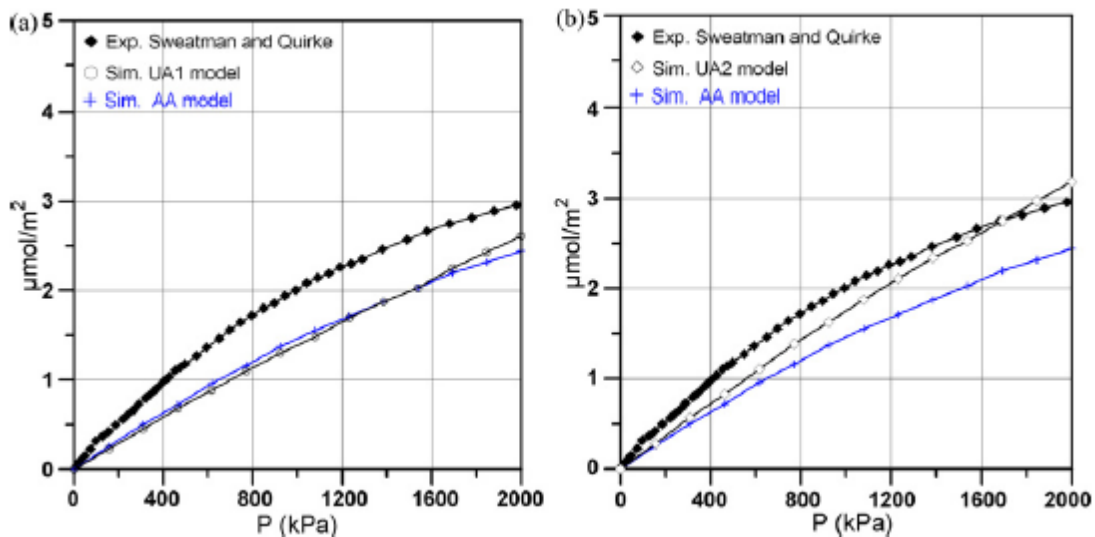


Figura 12 - Isotermas de adsorção de metano (CH<sub>4</sub>) na superfície de grafite.  
Fonte: Adaptado de [21].

A superfície de grafite foi simulada como um poro do modelo com a distância de 70 Å entre as placas. A figura 12a mostra os modelos AA e UA1 na descrição da isoterma experimental e podemos assim comparar como ambos descrevem a isoterma real. O modelo UA2 apresentado na figura 12b utiliza os parâmetros de Sweatman e Quirke (2001) como referência e foi ajustado de modo a se associar com a isoterma experimental.

Apesar de o modelo UA2 ser o modelo ajustado, podemos perceber que a isoterma experimental apresenta uma curvatura e que o modelo UA2 omite esse comportamento, deixando assim o ajuste um pouco pobre em detalhes.

Um bom resultado obtido foi apresentado pela simulação utilizando o modelo AA, pois este apresentou comportamento similar ao experimental, enquanto que as isotermas obtidas pelos modelos UAs foram praticamente lineares. Assim, o modelo AA introduz um nível de heterogeneidade ao sistema.

## 4.2. Isotermas de adsorção nos poros.

### 4.2.1. Coleção de isotermas simuladas dos modelos AA e UA1.

A coleção de isotermas foi construída para um universo de 24 poros. Esse intervalo tem como limite inferior o poro de tamanho mínimo no qual adsorção foi observada e como limite superior o poro de tamanho 53 Å.

As isotermas foram calculadas na temperatura de 303 K para pressões de 0 KPa ate 3500 KPa, visto que estas condições são as mesmas definidas pelo departamento de energia americano para a estocagem de gás natural.

A figura 13 apresenta a coleção de isotermas que foram construídas para os modelos AA e UA1.

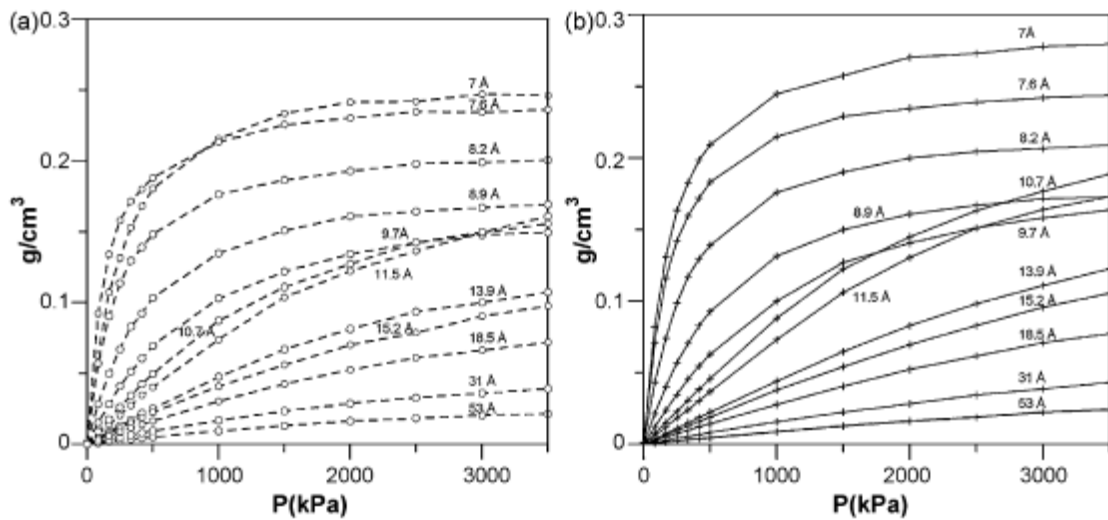


Figura 13 - Coleção de isotermas para os modelos AA e UA1.

Fonte: Adaptado de [21].

Os três grupos de comportamentos mais importantes na caracterização ao utilizar metano como gas-sonda são observadas na coleção de isotermas para os dois modelos (AA e UA1).

O primeiro grupo consiste em isothermas de poros que podem acomodar somente uma camada de moléculas. Nestes poros a adsorção ocorre a baixas pressões e se torna praticamente horizontal nas mesmas condições devido ao forte confinamento das moléculas nos poros. Neste mesmo grupo a máxima adsorção ocorre a 7Å.

O segundo grupo inclui isothermas que vão desde 10Å até 18Å. A característica principal para esse grupo consiste na capacidade de acomodar duas camadas de moléculas do componente. Em linhas gerais, a tendência a adsorção das moléculas diminui à medida que a dimensão do poro aumenta, porém este comportamento é revertido quando duas camadas de moléculas são adsorvidas e assim ocorre um rápido aumento na quantidade adsorvida na região de alta pressão. Esse comportamento está ilustrado na isoterma de adsorção no poro de 11.5Å o qual adsorve mais que o poro de 9.7Å.

O terceiro grupo é composto pelas isothermas que apresentam o comportamento semelhante ao das isothermas de 53Å. Nessa faixa de poros, o potencial das placas é bastante diminuído.

Apesar das coleções de isothermas apresentarem os três grupos típicos de isothermas, algumas características importantes podem ser evidenciadas. No primeiro grupo (uma camada adsorvida), a quantidade adsorvida diminui mais rapidamente para o modelo UA1 devido ao seu menor tamanho. Para este mesmo grupo, o qual apresenta o maior potencial de interação com as placas paralelas, o modelo UA1 permite um melhor empacotamento em comparação com o modelo AA.

Outra diferença é que o modelo AA apresenta valores mais elevados que o modelo UA1. Isto pode ser explicado pelo maior calor de adsorção apresentado pelo modelo AA (que é em média 7% maior que o valor para o modelo UA1).

No segundo grupo (duas camadas de moléculas adsorvidas), o modelo AA apresenta um carregamento suave no poro de 10.7Å, enquanto que o UA1 apresenta um carregamento mais brusco. Este comportamento pode ser explicado pelo melhor empacotamento das partículas esféricas.

A figura 14 compara as isothermas para cada grupo fornecido pelos dois modelos de metano.



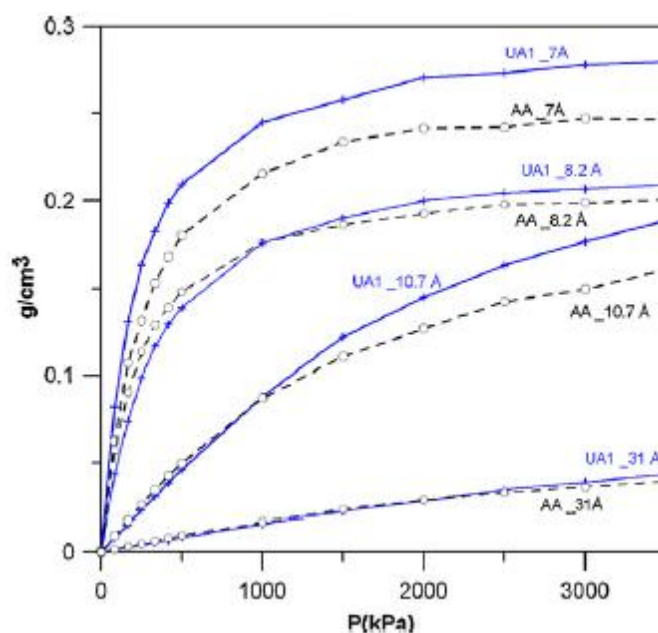


Figura 14 - Isotermas para os modelos de metano. AA e UA1.  
Fonte: Adaptado de [21].

Pode ser observado que o modelo UA1 apresenta maiores carregamentos no poro de maior potencial de interação (7Å) e para o poro de duas camadas adsorvidas (10Å). Para os outros poros, tais como 8.2Å e 31Å, a adsorção apresentou praticamente o mesmo comportamento. O modelo AA apresentou maior capacidade de adsorção a pressões mais baixas.

#### 4.2.2. Análise da distribuição de poros.

Quatro amostras de carvão foram utilizadas nesse estudo (W1, W2N2, C1 e C2). As amostras W1 e W2N2 foram preparadas em laboratório via ativação química com  $H_3PO_4$  a partir da casca de côco.

A amostra W1 foi impregnada com uma solução de ácido fosfórico 44% (massa/massa) já a W2N2 foi impregnada com uma solução de ácido fosfórico a 53% (massa/massa). As outras duas amostras, C1 (elevada área superficial) e C2 (baixa área superficial), foram usadas a título de comparação.

A adsorção de metano foi realizada a 303 K utilizando um equipamento gravimétrico com o auxílio de uma balança magnética. Todas essas amostras já foram previamente caracterizadas utilizando nitrogênio como gás sonda a 77 K. Azevedo (2009).

As amostras W2N2 e C1 possuem poros acima dos 20Å; portanto, fora da faixa de confiança estimada para os modelos UA1, UA2 (ambos 15.2Å) e AA (18.5Å). Segundo Gusev (1997), o poro limite para a confecção de um banco de dados de isotermas de metano é o poro de 20Å. Portanto, nossa coleção de isotermas para a obtenção da PSD foi confeccionada até o valor limite de 20Å.

O estudo de Ravikovitch (2000) afirma existe uma boa aproximação entre a PSD calculada pela coleção completa de isotermas, e pela coleção obtida obedecendo ao limite máximo estipulado por Gusev.

As figuras 15 e 16 apresentam a distribuição de poros (PSD) obtida para os modelos AA e UA1 e, também, mostra a isotermas experimental e ajustada para o modelo AA. Somente foi apresentada a isoterma para o modelo AA visto que o UA1 apresentou resultados similares. Podemos notar que uma boa aproximação foi obtida pelo modelo ajustado.

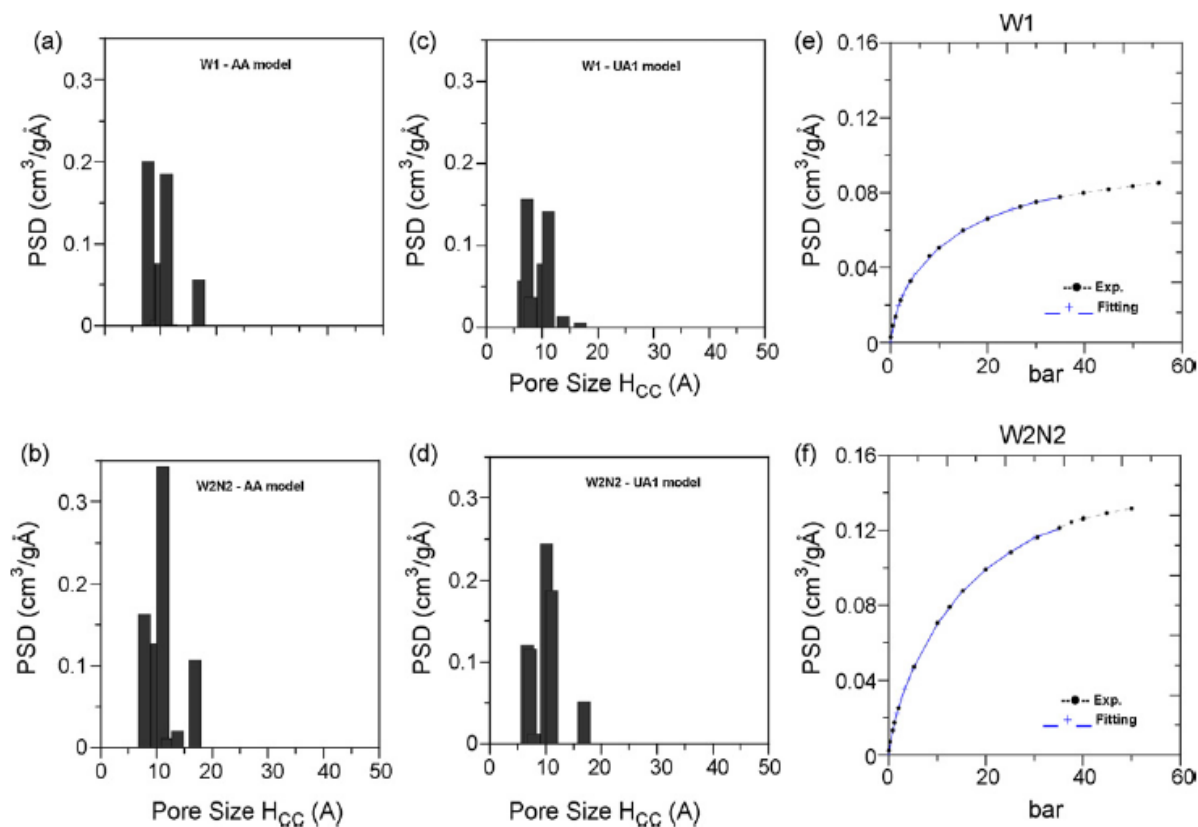


Figura 15 - PSD e isotermas para as amostras W1 e W2N2.

Fonte: Adaptado de [21].

A amostra comercial C1 apresenta uma área superficial (2300 cm<sup>2</sup>/g) maior que da amostra C2 (800 cm<sup>2</sup>/g). Ambos os modelos apresentaram PSD compatíveis com esse resultado. Esse comportamento pode ser evidenciado na figura 16 e também pode ser observado um bom ajuste com os dados experimentais.

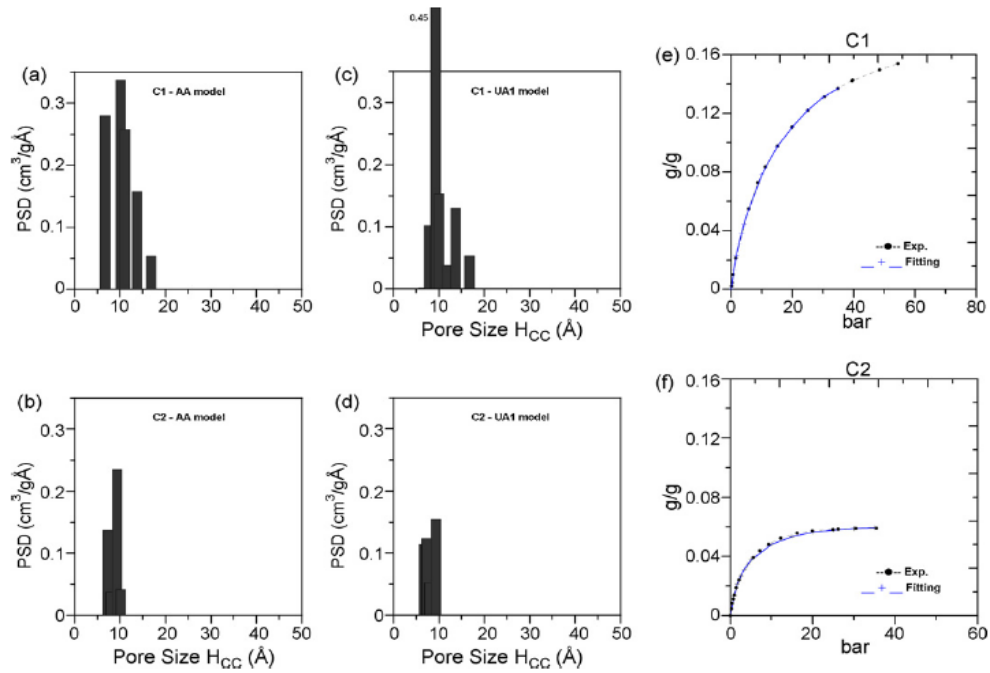


Figura 16 - PSD e isothermas para as amostras C1 e C2.  
Fonte: Adaptado de [21].

O modelo UA1 apresenta uma predominância de poros na faixa de 10Å para a amostra C1.

#### 4.2.3. Coleção de isothermas para o modelo UA2 e impacto do parâmetro de interação carbono-metano.

A coleção de isothermas para o modelo UA2, que foi ajustada para a referência da amostra Vulcan, foi elaborada com o intuito de estudar o impacto do parâmetro de interação entre carbono-metano e assim uma nova PSD foi obtida para as amostras W1, W2N2, C1 e C2. Algumas isothermas para essas amostras são apresentadas na figura 17.

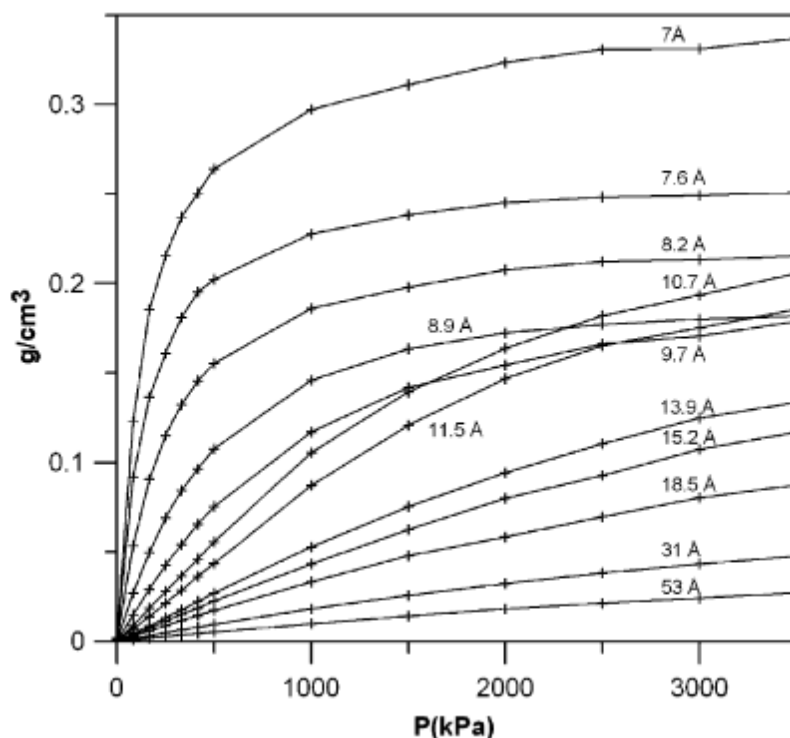


Figura 17 - Algumas isotermas para o modelo UA2 a 303 K.  
 Fonte: Adaptado de [21].

Essas isotermas são bastante semelhantes a aquelas apresentadas para o modelo UA1, porém a diferença mais significativa está na maior quantidade adsorvida no poro de 7 Å (0,33 g/cm<sup>3</sup> a 3500 KPa) enquanto que para o modelo UA1 tivemos somente 0,28 g/cm<sup>3</sup>.

Essa diferença na quantidade adsorvida pode ser explicada pelo maior “poço de potencial” para o modelo UA2. Com o intuito de verificar se existem ou não mais discrepâncias em poros fizemos um comparativo nos poros de 7,6 e 10,7 Å, porém verificamos que quantidade semelhante foram adsorvidas para ambos os modelos.

A figura 18 apresenta a PSD obtida pelo modelo UA2. A partir da figura 13 podemos notar que a PSD obtida pelo modelo UA2 para a amostra C1 não apresentou uma concentração de determinado tamanho de poro, fato contrário que foi observado para o modelo UA1.

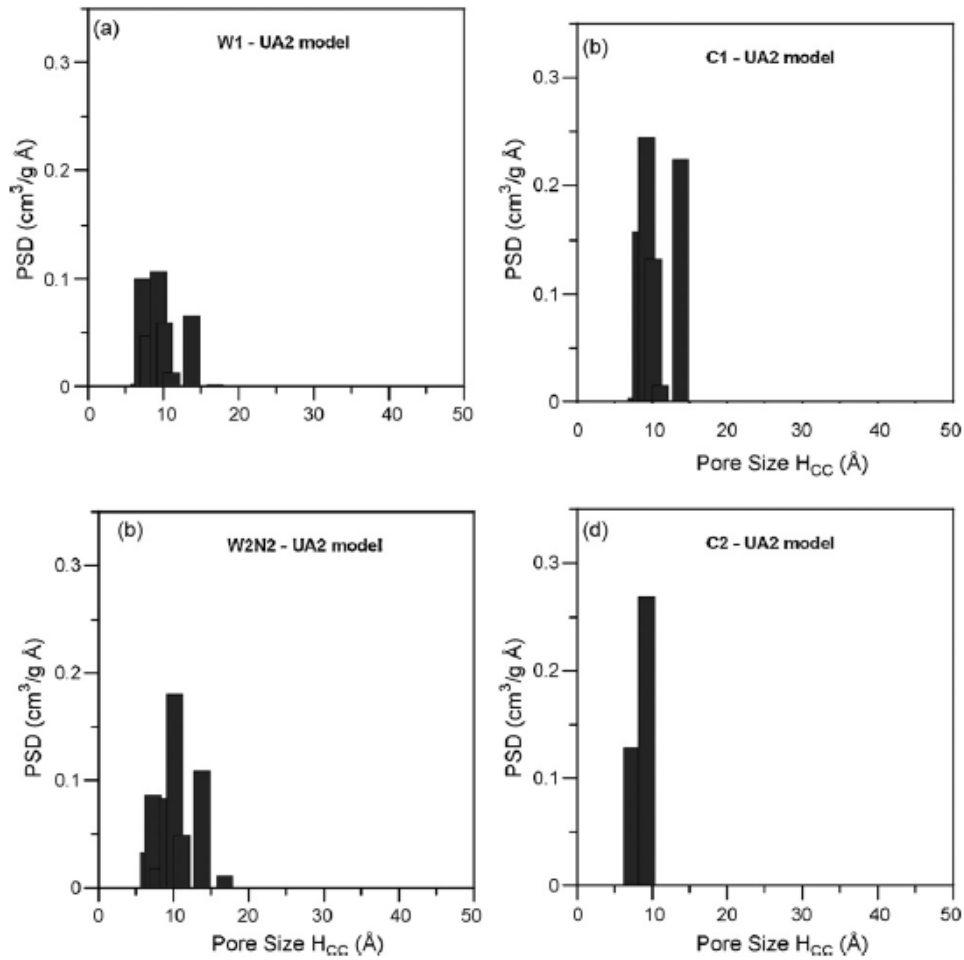


Figura 18 - PSD obtida através do modelo UA2.

Fonte: Adaptado de [21].

Outro aspecto que merece destaque se deve ao comportamento semelhante da PSD que o modelo UA2 apresentou em comparação com o modelo AA. Os ajustes entre as isotermas experimentais e simuladas foram tão bons quanto para os modelos AA e UA1.

## 5. CONCLUSÕES

A performance dos modelos AA (4 hidrogênios e 1 carbono) e átomo unitário (pseudo-esferas) foram avaliados com o método de Monte Carlo no ensemble grande canônico. Essa avaliação se deu graças à elaboração de uma coleção de isotermas para ambos os modelos e a partir desta coleção foi gerada uma PSD (distribuição de poros) para simulações feitas em superfície de grafite e quatro amostras de carbono ativado.

Na simulação realizada sobre a superfície de grafite, observamos que o modelo AA se aproxima e descreve de forma mais precisa o comportamento apresentado pela isoterma experimental, pois a isoterma para o modelo UA é linear enquanto que a do modelo AA apresenta o comportamento curvado. Assim, isto é um forte indicio de que o modelo AA fornece fortes traços de heterogeneidade ao modelo.

Conforme nossas problematizações iniciais, observamos que os diferentes modelos de moléculas de metano tendem a não interferir no resultado da distribuição de tamanho de poros. Todos os modelos apresentaram os três grupos comportamentais típicos (uma camada adsorvida, duas camadas e região de baixo potencial).

Os modelos AA e UA2 deram resultados de distribuição de tamanho de poros muito próximos um do outro enquanto o modelo UA1 apresentou discrepâncias principalmente para a amostra C1.

O método de Monte Carlo no ensemble grande canônico se mostrou eficiente na previsão do fenômeno da adsorção de metano em carbono ativado permitindo a geração de isotermas compatíveis com as características das amostras reais analisadas.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Tan, Z; Gubbins, K. E. J. **Phys. Chem.** 1992, 96, 845.
- [2] LAKATOS, Eva Maria; MARCONI, Marina de Andrade. **Metodologia do trabalho científico: Procedimentos básicos, pesquisa bibliográfica, projeto e relatório, publicações e trabalhos científicos** . 6. ed. Sao Paulo: Atlas, 2006. 219 p.
- [3] A. Dabrowski, **Adsorption — from theory to practice, Advances in Colloid and Interface Science**, 93 (2001) 135-224.
- [4] RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley - Interscience, c1984. xxiv, 433 p.
- [5] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso. **Activated Carbon**. Elsevier, Amsterdam. In press (2006).
- [6] G.M. Davies, N.A. Seaton, **The effect of the choice of pore model on the characterization of the internal structure of microporous carbons using pore size distribution**, Carbon 36 (1998) 1473–1490.
- [7] Kaneko K, Ishii C, Ruike M, Kuwabara H. **Origin of superhigh surface area and microcrystal graphitic structures of activated carbons**. *Carbon* 1992a; 30(7): 1075-1088.
- [8] Segarra EI, Glandt ED. **Model microporous carbons: microstructure, surface polarity and gas adsorption**. *Chem Eng Sci* 1994;49(17):2953-2965.
- [9] Oberlin A. **TEM studies of carbonization and graphitization**. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 22, Ed. Thrower PA. Marcel Dekker Inc., New York, 1989, pp. 1-143.
- [10] M.P. Allen, D.J. Tildesley, **Computer simulation of liquids**, Clarendon Press (1987).
- [11] COUTINHO, K. . **Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos**. In: SBF. (Org.). *Anais da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*. 1 ed. Goiânia: , 2000, v. 1, p. 48-73
- [12] S. Murad, D.J. Evans, K.E. Gubbins, W.B. Streett, D.J. Tildesley, **Molecular dynamics simulation of dense fluid methane**, *Mol. Phys.* 37 (1979) 725–736.

- [13] H. Stassen, **On the pair potential in dense fluid methane**, J. Mol. Struct. (Theochem) 464 (1999) 107–119.
- [14] M.B. Sweatman, N. Quirke, **Characterization of porous materials by gas adsorption at ambient temperatures and high pressure**, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 1403–1411.
- [15] G.M. Davies, N.A. Seaton, **Development and validation of pore structure models for adsorption in activated carbons**, Langmuir 15 (1999) 6263–6276.
- [16] S. Murad, K.E. Gubbins, **Computer modeling of matter**, ACS Symp. Ser. 86 (1978) 62.
- [17] W.A. Steele, **The Interaction of Gases with Solid Surfaces**, Pergamon, New York, 1974.
- [18] MOORE, Walter John; CHUN, Helena Li; JORDAN, Ivo. **Físico-química**. São Paulo: Edgard Blücher, 1976. 2v.
- [19] R.B. Rios, F.W.M. Silva, A.E.B. Torres, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr. **Adsorption of methane in activated carbons obtained from coconut shells using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation**, Adsorption 15 (2009) 271–277
- [20] P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A.V. Neimark, **Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms**, Langmuir 16 (2000) 2311–2320.
- [21] S.M.P. Lucena, et al., **Molecular simulation of collection of methane isotherms in carbon material using all-atom and united atom models**, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2010)