

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

SAMUEL CREMONINI BARROS

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO EM ZEÓLITA
PELO MÉTODO MONTE CARLO UTILIZANDO O *SOFTWARE RASPA***

**Bagé
2021**

SAMUEL CREMONINI BARROS

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO EM ZEÓLITA
PELO MÉTODO MONTE CARLO UTILIZANDO O SOFTWARE RASPA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcilio Machado
Morais

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Marques
Martins

**Bagé
2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

B277s Barros, Samuel Cremonini

Simulação computacional de adsorção de nitrogênio em
zeólita pelo método Monte Carlo utilizando o software
RASPA / Samuel Cremonini Barros.

57 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) --
Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2021.
"Orientação: Marcilio Machado Morais".

1. Simulação molecular. 2. Adsorção. 3. Monte Carlo.
4. RDFs. 5. Isotermas de adsorção. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

SAMUEL CREMONINI BARROS

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO EM ZEÓLITA PELO
MÉTODO MONTE CARLO UTILIZANDO O SOFTWARE RASPA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 13 de maio de 2021.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Marcilio Machado Morais

Orientador

Unipampa

Prof. Dr. Márcio Marques Martins

Coorientador

Unipampa

Prof. Dr. Paulo Henrique Guadagnini

Unipampa

Prof. Dr. Rodolfo Rodrigues

UFSM



Assinado eletronicamente por **PAULO HENRIQUE GUADAGNINI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/05/2021, às 14:58, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Rodolfo Rodrigues, Usuário Externo**, em 13/05/2021, às 15:25, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/05/2021, às 15:26, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCIO MARQUES MARTINS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 14/05/2021, às 20:40, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0522986 e o código CRC FDB962AE.

Dedico este trabalho à minha família, que foram minha base e apoio para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus por ter me sustentado e me poupado nos tempos difíceis que passei e por ser sempre meu escudo.

Agradeço grandemente ao Prof. Dr. Marcílio Moraes, por ser meu orientador e por ter aceito a proposta inovadora deste trabalho.

Quero igualmente expressar uma imensa gratidão ao Prof. Dr. Márcio Marques Martins que, além de ser um grande amigo, me deu grande ajuda e apoio como coorientador na realização deste trabalho.

Agradeço à minha família, por terem me apoiado em todas as etapas e ter me incentivado a ir até o fim da graduação.

Agradeço a todos os colegas de curso, em especial, aos: João Paulo Regliski, Rayan Schio e Wellington Scuro, por serem grandes amigos e que juntos superamos grandes desafios.

E enfim agradeço à Unipampa e a todos os meus professores, por realizarem um incrível trabalho e por fazerem dessa instituição uma universidade de qualidade.

“Sic Parvis Magna - Grandeza a partir de pequenos começos”.

Sir Francis Drake

RESUMO

A adsorção é um dos processos mais usuais de separação e purificação na indústria química, apresentando importância tecnológica, biológica e ambiental. Usualmente, a operação unitária de adsorção é analisada experimentalmente, obtendo-se uma compreensão macroscópica do fenômeno, basicamente pelo conhecimento de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Nos estudos da termodinâmica da adsorção, podem ser obtidas informações relacionadas à capacidade de adsorção de um dado adsorvente, bem como à espontaneidade do processo, se é exotérmico ou endotérmico, calor de sorção etc. No presente trabalho, busca-se traçar um caminho diferente do usual, partindo-se de uma perspectiva molecular ou microscópica da adsorção. A técnica que pode auxiliar a entender os fenômenos envolvidos nesta operação unitária em nível molecular é a simulação molecular. A realização de pesquisas teóricas sobre questões industriais por meio de simulação pode não apenas promover a expansão da escala, mas também reduzir os custos relacionados ao projeto e auxiliar no desenvolvimento de novos produtos e/ou técnicas. Para realizar a simulação computacional, utilizou-se um software livre de simulação molecular chamado RASPA, capaz de simular o comportamento dinâmico de sistemas líquidos, gasosos e sólidos. Simulações de Monte Carlo foram usadas para modelar a adsorção de gás nitrogênio (N_2) em uma zeólita sodalita (SOD), por ser um sistema do qual se dispõe de dados experimentais. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo simular e modelar o sistema N_2 /SOD para a obtenção dos detalhes microscópicos da adsorção através da simulação molecular com o software RASPA. Através dos resultados da simulação molecular a diversas pressões, pode-se obter isotermas de adsorção e a partir delas extrair dados de como ocorre a adsorção do sistema N_2 /SOD. Observou-se também que essa adsorção no sistema ocorre de forma física e tem formação de multicamadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Essa adsorção é verificada pelos histogramas de distribuição radial de pares que fornecem uma distribuição de moléculas de Nitrogênio a diversas distâncias do adsorvente.

Palavras-chave: Simulação molecular. Adsorção. Monte Carlo. RDFs. Isotermas de adsorção.

ABSTRACT

Adsorption is one of the most common processes of separation and purification in the chemical industry, presenting technological, biological and environmental importance. Usually, adsorption operation is analyzed experimentally, obtaining a macroscopic understanding of the phenomenon, basically through the knowledge of kinetic and thermodynamic parameters. In the studies of the adsorption thermodynamics, information related to the adsorption capacity of a given adsorbent can be obtained, as well as to the spontaneity of the process, whether it is exothermic or endothermic, sorption heat, etc. The present work seeks to trace a different path from the usual one, starting from a molecular or microscopic perspective of adsorption. The technique that can help to understand the phenomena involved in this unitary operation at the molecular level is molecular simulation. The realization of theoretical research on industrial issues through simulation can not only promote the expansion of the scale, but also reduce the costs related to the project and assist in the development of new products and/or techniques. To perform the computer simulation, a free molecular simulation software called RASPA was used, capable of simulating the dynamic behavior of liquid, gaseous and solid systems. Monte Carlo simulations were used to model the adsorption of nitrogen gas (N_2) on a sodalite zeolite (SOD), as it is a system from which experimental data are available. Thus, the present work aimed to simulate and model the N_2 /SOD system to obtain microscopic details of adsorption through molecular simulation with the RASPA software. Through the results of the molecular simulation at various pressures, it is possible to obtain adsorption isotherms and from them extract data on how the N_2 /SOD system adsorption occurs. It was observed that the adsorption in the system occurs in physical form and it has formation of adsorbate multilayers on the surface of the adsorbent. This adsorption is verified by the histograms of radial distribution of pairs that provide a distribution of Nitrogen molecules at different distances from the adsorbent.

Keywords: Molecular simulation. Adsorption. Monte Carlo. RDFs. Adsorption isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das isotermas segundo (BET)	21
Figura 2 - Exemplo de um Input de Simulação.	29
Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da zeólita SOD.....	35
Figura 4 - Exemplo de arquivo RASPA contendo informações de coordenadas cristalinas da molécula SOD.....	35
Figura 5 - Demonstração da seção de tempo de CPU.	37
Figura 6 - Demonstração da seção de Pressões médias do sistema.....	37
Figura 7 - Demonstração da seção de Volume médio do sistema.	38
Figura 8 - Demonstração da seção de Entalpia de adsorção do sistema.....	38
Figura 9 - Demonstração da seção de Energia média entre adsorvato-adsorvato do sistema.....	38
Figura 10 - Demonstração da seção de Energia média entre adsorvente-adsorvato do sistema.	39
Figura 11 - Demonstração da seção <i>average loading excess</i> do sistema.....	39
Figura 12 - Demonstração da seção densidade do sistema.	39
Figura 13 - Visualizador iRaspa da condensação do adsorvato no sistema sodalita.....	42
Figura 14 - Isoterma BET gerada do sistema N ₂ /SOD.;	44
Figura 15 - Isoterma Langmuir gerada com dados médios de pressão do sistema N ₂ /SOD.	46
Figura 16 - Segunda Isoterma de Langmuir gerada com pontos de pressões mais elevadas.	46
Figura 17 - Terceira Isoterma de Langmuir gerada com todos os pontos de pressões obtidos dos outputs.	47
Figura 18 - Histograma da distância N-N (Angstrom).	47
Figura 19 - Histograma da distância N-N (Angstrom) em pressões mais altas.....	48
Figura 20 - Histograma da distância Adsorvente-N (Angstrom).	49
Figura 21 - Histograma da distância N-Al (Angstrom)	50
Figura 22 - Histograma da distância N-Si (Angstrom).	50
Figura 23 - Histograma da distância N-O (Angstrom).	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados retirados dos outputs de simulação N2/SOD.....	43
Tabela 2 - Dados de outputs do sistema N2/SOD.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial específica

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MC - Monte Carlo

MD - Dinâmica Molecular

RDF- Função de Distribuição Radial

TCC - Trabalho de Conclusão de Curso

UNIPAMPA - Universidade Federal do Pampa

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔU - variação de energia interna

d_p - diâmetro da partícula [Å]

ΔG - variação na energia livre de Gibbs

ΔH - variação de entalpia

ΔS - variação na entropia

μ - *potencial químico*

c - constante de BET

C_e - concentração do adsorvente [Kg/m³]

q_e - capacidade de adsorção [mg/g]

K_F - representa a constante de Freundlic

K_L - constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção

p_{eq} - pressão do gás adsorvido no sistema [Pa]

p_0 - pressão externa do sistema [Pa]

q_m - capacidade máxima de adsorção [mg/g]

v - volume [cm³/g]

V_{mon} - o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada [cm³/g]

z - adimensional da razão entre pressão do gás adsorvido no sistema pela pressão externa do sistema

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 Adsorção	20
3.2 Termodinâmica de Adsorção	21
3.3 Isotermas de Adsorção	23
3.3.1 Isoterma de Langmuir	24
3.3.2 Isoterma de Freundlich	25
3.3.3 Isoterma BET	25
3.4 Simulação Molecular	26
3.5 Software RASPA	27
4. METODOLOGIA	29
4.1 Dados de entrada da Simulação	29
4.1.1 Simulação pelo Método de Monte Carlo	30
4.1.2 Campo de Força (<i>ForceField</i>)	32
4.1.2.1 Interações Entre Átomos Ligados	32
4.1.2.2 Interações Entre Átomos não Ligados	33
4.1.3 Adsorvente (<i>Framework</i>)	34
4.1.4 Adsorvato (<i>Component</i>)	36
4.2 Dados de saída da Simulação	36
4.2.1 <i>Outputs</i> de Simulação	36
4.2.2 RDFs (Funções de Distribuição Radial)	40
4.2.3 <i>Movies</i>	41
5 APRESENTAÇÃO DA PESQUISA E ANÁLISE DOS RESULTADOS	43
5.1 Isotermas de adsorção	43
5.1.1 Isoterma BET	43
5.1.2 Isotermas Langmuir	45
5.2 Histogramas de Funções de Distribuições Radial (RDF)	47
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A Adsorção é um dos processos mais usuais de separação e purificação na indústria química e tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século XX, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental. Com relação a esta última, o seu emprego nas indústrias se dá no intuito de tratamento de efluentes e redução dos níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008). Neste contexto, normalmente na Engenharia Química a Adsorção é analisada experimentalmente, obtendo-se uma compreensão macroscópica da influência de parâmetros de processo, porém, poucas informações a respeito dos fenômenos envolvidos. Comumente, a adsorção é analisada experimentalmente por ensaios de laboratório em batelada (método estático), em que as principais informações obtidas estão relacionadas a parâmetros termodinâmicos e cinéticos.

Os primeiros podem ser obtidos por equações, cujos parâmetros são ajustados a dados experimentais de curvas conhecidas como isotermas de sorção, as quais apresentam as quantidades adsorvidas (ou dessorvidas) de um dado componente (adsorvato) na superfície de um sólido (adsorvente) em função da concentração de equilíbrio. Assim, podem ser obtidos dados relativos à capacidade máxima de adsorção em um dado material, por exemplo.

Já os parâmetros cinéticos fornecem informações a respeito da velocidade de adsorção em um dado processo, sendo esta uma informação importante para compreender os fenômenos de transferência de massa, além de determinar o tempo de permanência do adsorvato na interface sólido-líquido.

Um caminho diferente de como abordar a adsorção é a partir de uma perspectiva molecular ou microscópica desta operação unitária, o que pode permitir uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos a nível micro e macroscópico. Isto se dá pela possibilidade de modelar e inferir comportamentos e propriedades dos componentes envolvidos em nível molecular.

A técnica que pode auxiliar a entender o fenômeno de adsorção em nível molecular é a simulação molecular. A possibilidade de se calcular com precisão diferentes propriedades termodinâmicas e, a partir delas, modelar isotermas e estimar entalpia de adsorção, por exemplo, em condições extremas de temperatura

e pressão, é fundamental em estudos de difícil realização experimental (GOMES *et al.*, 2015). Além disso, a realização de pesquisas teóricas sobre questões industriais por meio de simulação pode não apenas promover a expansão da escala, mas também reduzir os custos relacionados ao projeto e auxiliar no desenvolvimento de novos produtos e/ou técnicas. É importante destacar que a utilização da Simulação Molecular no campo da ciência vem aumentando progressivamente ao longo dos anos, tornando-se uma metodologia indispensável no estudo de inúmeros processos físicos e químicos (MAGINN; ELIOTT, 2010).

A combinação de simulação computacional e processadores modernos permite aos pesquisadores simular sistemas complexos e obter dados mais próximos da realidade. Atualmente, na pesquisa em simulação molecular, costuma-se encontrar uma referência ao termo "Computer Experiments", ou seja, uma expressão que associa dados gerados por computador aos resultados obtidos em corridas experimentais por meio de simulação computacional.

A Simulação Computacional pode ser realizada por um pacote de simulação molecular chamado RASPA, capaz de simular o comportamento dinâmico de sistemas líquidos, gasosos e sólidos. O pacote RASPA pode produzir simulações por Dinâmica Molecular ou Monte Carlo, sendo esse segundo método, o método aconselhável para a simulação da adsorção de moléculas Gás Nitrogênio (N_2) em uma Zeólita Sodalita (SOD). Podem ser utilizados os componentes N_2 /SOD por ter-se a disposição dados experimentais de adsorção disponíveis na literatura e assim sendo possível traçar paralelos entre a simulação molecular e os dados experimentais.

A simulação por Monte Carlo é realizada no ensemble grande canônico, que é o conjunto de todos os estados possíveis (configurações) para sistemas no qual os potenciais químicos (μ), a área para adsorção e a temperatura estão fixos (CABRAL *et al.*, 2003). A escolha do ensemble afeta a forma como o pacote RASPA obtém as médias termodinâmicas que comporão futuramente a isoterma de adsorção.

Dessa forma, o presente trabalho tem como motivação um melhor entendimento dos detalhes microscópicos da adsorção por meio da Simulação Molecular, utilizando-se do pacote de software RASPA.

Nas seções seguintes desta proposta de Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), são abordados os referenciais teóricos relacionados à adsorção, simulação molecular e software RASPA.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral investigar a adsorção do sistema nitrogênio-sodalita (N_2/SOD) como sistema-modelo por meio de simulações computacionais utilizando software RASPA.

2.2 Objetivos Específicos

- Aprofundamento teórico sobre o método computacional de simulação escolhido.
- Estudar quais condições de contorno são necessárias para realizar uma simulação de sucesso (parâmetros termodinâmicos, campo de força, *essemble*, duração da simulação e etc).
- Simular o adsorvato N_2 na presença do adsorvente Sodalita, disponível no banco de adsorventes do RASPA.
- Procurar padrões de comportamento nos dados de simulação que permitam entender de uma forma mais clara como ocorre a adsorção a nível microscópico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção, estão descritas as características gerais do processo de adsorção, termodinâmica da adsorção, características das isotermas de adsorção, informações do software RASPA e descrições de uma simulação computacional.

3.1 Adsorção

O termo adsorção foi proposto pela primeira vez por Bois-Reymond e foi cientificamente promovido pelo físico alemão, Heinrich Kayser, em 1881, para descrever o fenômeno de transferência de massa que ocorre para os sítios ativos na superfície de um sólido (DABROWSKI, 2001). Em linhas gerais, o processo de adsorção ocorre quando a superfície sólida (adsorvente) está em contato com fluido, líquido ou gás em um sistema fechado (adsorvente). Nesse contato, moléculas de um ou mais componentes presentes no fluido (adsorvato) se depositam na superfície sólida por interações físicas e/ou químicas. O processo reverso é denominado dessorção, em que ocorre a liberação de substâncias da superfície do adsorvente para a corrente de fluido em contato (KELLER; STAUDT, 2005; ROQUE-MALHERBE, 2007).

Quanto à sua classificação, de acordo com o tipo de interação entre a superfície do adsorvato e o adsorvente, a adsorção pode ser física (Fisissorção) ou química (Quimissorção) (CASTELLAN, 1978; ARAÚJO, 2004). Na Fisissorção, a interação ocorre na interface sólido-fluido sem formar ligações químicas, sendo predominantes forças do tipo van der Waals e/ou interações moleculares do tipo dipolo permanente e dipolo induzido. Na Quimissorção, a interação entre sólido-fluido é muito mais forte do que na adsorção física, observando-se que uma ligação química é formada entre o adsorvato e o adsorvente (RUTHVEN 1984; ROUQUEROL *et al.*, 2001).

Geralmente, as características inerentes do adsorvato/adsorvente irão interferir diretamente no processo de adsorção, como o peso molecular, polaridade, forma e estrutura do adsorvato e até mesmo a área superficial, tamanho e volume de poro do material adsorvente (RADA, 2016). A International Union of Pure and

Applied Chemistry (IUPAC) classifica os adsorventes porosos em diferentes grupos: materiais microporosos ($d_p < 2$ nm), mesoporosos (d_p entre 2 – 50 nm) e macroporosos ($d_p > 50$ nm) (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

O processo de adsorção pode ser melhor entendido por isotermas geradas no sistema em estudo. As isotermas de adsorção são curvas que descrevem a relação entre a capacidade de adsorção e a pressão ou concentração de equilíbrio (equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase fluida e no adsorvente) em uma determinada temperatura. Portanto, os dados de equilíbrio de adsorção são cruciais para determinar a capacidade de adsorção (DO, 1998).

Nos trabalhos propostos por Ruthven (1984), Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999) e Yang (2003), pode-se obter informações mais detalhadas sobre os princípios de adsorção, tipos de materiais de adsorção, processos de adsorção, caracterização, modelos de predição de isotermas de adsorção de um ou vários componentes e principais processos cíclicos. Na presente revisão bibliográfica, será dada ênfase nas isotermas de adsorção, por ser um tópico relevante a ser levado em consideração.

3.2 Termodinâmica de Adsorção

O estudo termodinâmico de adsorção inclui determinar as seguintes grandezas: 1º) a mudança na energia livre de Gibbs (ΔG), que descreve a espontaneidade do processo; 2º) Mudança de entalpia (ΔH) que indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico; e 3º) A mudança na entropia (ΔS) que indica o grau de desordem no sistema após a adsorção.

O fluxo de energia entre o sistema e a vizinhança pode ser usado como critério de espontaneidade. Quando a energia sai do sistema, ele é chamado de exergônico ($\Delta G < 0$) e, por isso espontânea. Por outro lado, quando a energia entra no sistema ($\Delta G > 0$), o processo é considerado endergônico e, portanto, não espontâneo. Portanto, sempre que, em uma dada temperatura, a energia de Gibbs muda para um valor negativo (< 0) em relação ao processo de adsorção, o processo ocorrerá espontaneamente, embora seja impossível prever o tempo necessário para que o processo ocorra. Para uma dada temperatura, ΔG_{ads} pode ser expresso como:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta S^{\circ}_{ads} \quad (1)$$

Onde ΔH°_{ads} : variação líquida na entalpia do processo de adsorção (kJ/mol);

ΔS°_{ads} : variação líquida na entropia do processo de adsorção (J/mol.K).

Quando o sistema atingir o estado de equilíbrio termodinâmico, ou seja, quando não tender mais a reagentes ou produtos, serão assumidas as seguintes condições: $\Delta G^{\circ}_{ads} = 0$, o que equivale a $\Delta S^{\circ}_{ads} = 0$. Quando as forças envolvidas no processo são fracas (tipo van der Waals), adsorção física ou fisissorção, e a energia liberada pelo sistema é muito pequena. Nesse caso, a molécula sorvida não se fixa em um sítio específico da superfície do adsorvente, podendo mover-se na mesma (ATKINS, 1999; RIBEIRO, 2019).

Valores para ΔH°_{ads} de até 25 kJ/mol, ou menores do que este valor, podem ser indicativos de uma fisissorção. Quando a entalpia do processo assume um valor grande o suficiente para indicar a ruptura e a formação de ligações químicas, ou seja, maior que 40 kJ/mol, a adsorção pode ser classificada como adsorção química. Na prática, esse padrão não é absoluto, embora quanto maior a energia liberada, maior a tendência de formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. Além da diferença de entalpia entre os processos de adsorção física e química, outras características desses sistemas também podem ser consideradas. Por exemplo, se houver uma interação covalente entre os participantes, também haverá dependência direcional devido à necessidade de sobrepor os orbitais envolvidos, a cobertura da superfície tende a ocorrer como uma única camada; haverá menor dependência da adsorção com a temperatura, e o processo tenderá à irreversibilidade, pois, se liberou energia para formar uma ligação, necessita igualmente de energia para o seu rompimento e dessorção do adsorvato (ATKINS, 1999).

Esses parâmetros podem ser estimados a partir de dados de equilíbrio ou isotermas, desde que sejam medidos em diferentes temperaturas (pelo menos três pontos). A isoterma de adsorção é a base dos cálculos termodinâmicos, é um gráfico que fornece a quantidade adsorvida do componente por massa do adsorvente, em

função da concentração de equilíbrio desse componente (MCQUARRIE; SIMON, 1997).

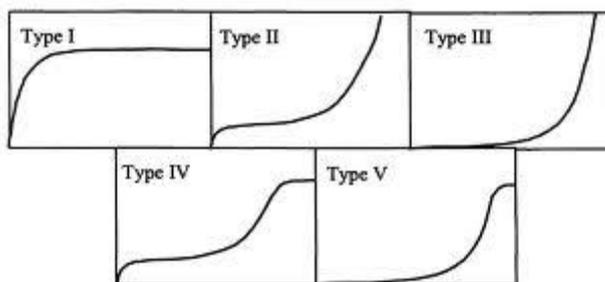
3.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamentos industriais e/ou na determinação das condições de operação em planta.

As isotermas permitem obter informações importantes sobre o processo de adsorção, como a quantidade máxima de adsorção que pode se acumular na superfície do adsorvente. O acúmulo pode ser determinado pela razão entre a quantidade adsorvida por quantidade de adsorvato sob o equilíbrio termodinâmico entre as fases, ou seja, a função da capacidade de adsorção (q_e) e da concentração do adsorvente (C_e) (VALENCIA, 2007).

O formato da isotermas é uma ferramenta experimental para entender o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente; conforme mostrado na Figura 1, elas são divididas em cinco categorias segundo a classificação de Brunauer, Emmet e Teller (BET) (COUTO, 2009).

Figura 1 - Classificação das isotermas segundo (BET)



Fonte: Brunauer *et al.* (1940, p. 1723)

Segundo Brunauer *et al.* (1940), cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo e tamanho do poro principal no sólido. As isotermas do tipo I indicam que a adsorção ocorre em uma monocamada microporosa (modelo de isoterma de Langmuir). O tipo II representa a adsorção em sistemas não porosos ou adsorventes macroporosos, onde a adsorção ocorre em mais de uma camada adsorvente; o tipo III é encontrado em sistemas com interação fraca e tamanhos de poros variados; o

tipo IV é semelhante ao tipo II e ao tipo V sendo que este último está relacionado a sistemas com grande atração intermolecular.

Os modelos mais populares para descrever os processos de adsorção são: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e BET. Langmuir e Freundlich são os mais utilizados.

3.3.1 Isoterma de Langmuir

É o primeiro modelo de isoterma que propõe cobertura de monocamada na superfície do adsorvente. Este contém várias considerações importantes (LANGMUIR, 1918):

- todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- a energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si.

Portanto, este modelo (Equação 2) propõe um número limitado de sítios de adsorção no adsorvente, em que esta última aumenta linearmente com a concentração do soluto até atingir um valor constante.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Sendo que C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida [mg/L]; q_e a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente [mg/g]; K_L a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção [g/mg] e q_m a capacidade máxima de adsorção [mg/g].

3.3.2 Isoterma de Freundlich

Outra equação utilizada para descrever fenômenos de adsorção é a de Freundlich. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície (BOHN *et al.*, 1979). O modelo de Freundlich está apresentado na Equação 3.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Sendo que K_F representa a constante de Freundlich ((mg/g)/(mg/L)^{1/n}), o que indica a afinidade do adsorvato pelo adsorvente e o parâmetro n (adimensional) está relacionado com a intensidade da adsorção. Quanto maior o valor de n , maior será a interação entre o adsorvato e o adsorvente e quando n for igual a 1 (isoterma linear), a energia de adsorção é igual para todos os sítios ativos (MIRANDA, 2010).

3.3.3 Isoterma BET

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller, proposta em 1938, é uma extensão da base teórica de Langmuir, permitindo maior adsorção, para formação de duas ou mais camadas superfície. Esta teoria considera que a força envolvida na adsorção física é semelhante àquela envolvida na liquefação (ou seja, força de Van der Waals), e que a adsorção física não se limita à formação de uma única camada, mas pode continuar e formar várias camadas de adsorvato sob a superfície (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). A equação de BET pode ser representada pela Equação 4:

$$\frac{z}{V \cdot (1-z)} = \frac{1}{c \cdot V_{mon}} + \frac{(c-1) \cdot z}{c \cdot V_{mon}} \quad (4)$$

Em que:

V é o volume total de gás adsorvido; V_{mon} é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada; c é a constante de BET e z é um adimensional da razão entre pressão do gás adsorvido no sistema (p_{eq}) pela pressão externa do sistema (p_0).

A partir de dados obtidos da simulação molecular, é possível formar gráficos que representem isotermas de adsorção. Pelo formato da isoterma de BET, é possível obter informações como área específica e estrutura porosa do material.

3.4 Simulação Molecular

A simulação molecular é uma ferramenta computacional baseada na mecânica estatística e/ou na mecânica quântica. Dessa forma, os diferentes métodos de simulação molecular e suas respectivas ferramentas são capazes de produzir dados físico-químicos macroscópicos a partir de informações microscópicas e correlacionar propriedades microscópicas (como posição e velocidade atômica) com propriedades macroscópicas (como pressão, energia interna e energia livre de Gibbs). Portanto, em termos de tempo e custo, as simulações moleculares são métodos alternativos para estudar novos materiais e novos processos (COUTINHO, 2000). Erros podem ser controlados até certo grau de erro experimental, porém, na simulação, existem resultados de observação e métodos teóricos estritos que podem diferir do sistema experimental (SILVINO, 2011).

As informações a nível molecular podem ser geradas utilizando-se o método determinístico "Molecular Dynamics" (MD) ou o método estocástico "Monte Carlo" (MC). Em "Dinâmica Molecular", as propriedades macroscópicas, são obtidas sobre a faixa média de tempo das trajetórias atômicas. No método Monte Carlo, as posições atômicas são correlacionadas aleatoriamente para gerar novas configurações. Entre os dois métodos, o método Monte Carlo apresenta mais vantagens e é mais simples de se aplicar computacionalmente (COUTINHO, 2000).

Dentre os softwares utilizados para a simulação no método de Monte Carlo, destaca-se o software RASPA.

3.5 Software RASPA

O código RASPA foi escrito em colaboração entre a Northwestern University (EUA), a University of Amsterdam (Holanda) e a University Pablo de Olavide (Espanha), com contribuições recentes também da University of Delft (Holanda). Atualmente, a versão 2.0 está disponível para domínio público. Suas principais áreas de aplicação são as propriedades termodinâmicas de líquidos e gases (energia interna, entalpia, entropia, pressão, temperatura e etc.) e o comportamento de adsorção/difusão de adsorvatos em diversos materiais, em especial materiais nanoporosos cristalinos.

RASPA é uma série de códigos. Um único ponto de uma isoterma pode ser obtido em horas para um sistema simples e em dias para sistemas mais complexos. Os códigos MC são ideais para paralelismo de múltiplas tarefas. Aqui, as simulações são independentes e são executadas como lotes de simulações em série que diferem em temperatura, pressão, etc. Por exemplo, cada ponto de uma isoterma pode ser executado independentemente. Os requisitos mínimos de memória computacional dos códigos MC são moderados, porém com capacidades maiores de memória se é possível obter resultados mais rapidamente (DUBBELDAM *et al.*, 2016).

Os programas podem ser escritos de várias maneiras, sendo que os códigos mais rápidos de obtenção de resultados, são provavelmente os mais difíceis de serem analisados, enquanto que os programas baseados estritamente na legibilidade não têm eficiência. RASPA, sendo um código de pesquisa, escolhe o meio-termo entre eficiência e velocidade e é baseado nas características que se seguem (DUBBELDAM *et al.*, 2016):

- **correção e precisão:** dentre todas as técnicas e algoritmos disponíveis em RASPA, os desenvolvedores implementaram os melhores disponíveis na literatura;
- **design funcional:** examinando o código-fonte, percebe-se que não há um grande número de arquivos. O programa é dividido de acordo com suas funções. Assim, por exemplo, a função 'grid.c' contém o código para fazer e usar uma grade de energia / força de uma estrutura; 'ewald.c' trata de

todos os cálculos eletrostáticos; 'mc_moves.c' contém todos os movimentos a serem usados em MC; 'potenciales.c' contém todos os potenciais de van der Waals;

- **entrada facilitada:** os requisitos para os arquivos de entrada são mantidos o mínimo possível. Apenas para opções mais avançadas são necessários comandos extras no arquivo de entrada. Além disso, o formato da entrada de informações é simples. Coeficientes de fugacidade e excesso de adsorção são calculados automaticamente;
- **ambiente de simulação integrado:** o código é composto de muitas funções e rotinas que podem ser facilmente combinadas. MD pode ser usado em MC e vice-versa. A extensão e modificação do código são relativamente diretas.

4 METODOLOGIA

Simulações preliminares de teste foram realizadas utilizando-se o método de Monte Carlo e Dinâmica Molecular. Há uma preferência pelo método de Monte Carlo para a simulação da adsorção com movimentos típicos de rotação, reinserção e translação de N₂/SOD. Escolheu-se o sistema N₂/SOD por ter-se a disposição dados experimentais disponíveis na literatura e por ser um sistema utilizado na UNIPAMPA e de fácil realização. Foram-se feitas simulações do sistema N₂/SOD em condições de contorno de temperatura a 300 K, 20.000 passos de inicialização, 20.000 passos temporais e em múltiplas pressões.

Para realizar uma Simulação de adsorção com o *software* RASPA, é necessário criar um arquivo contendo os parâmetros de simulação: número de passos temporais que são estipulados, assim como o tamanho de passo temporal, tipos de campo de força, parâmetros termodinâmicos, tipo de simulação, *framework* (estrutura) do adsorvente e descrição da molécula do adsorvato. Essas informações são adicionadas em um arquivo com os dados de entrada chamado de “simulation.input”, conforme manual do RASPA (DUBBELDAM *et al.*, 2020).

4.1 Dados de Entrada da Simulação

Os dados de entrada necessários para realizar uma Simulação de adsorção com o *software* RASPA devem ser inseridos em um arquivo chamado ‘simulation.input’, conforme é demonstrado na Figura 2:

Figura 2 - Exemplo de um *Input* de Simulação MC no software RASPA

```

simulation.input x
SimulationType           MonteCarlo
NumberOfCycles           25000
NumberOfInitializationCycles 1000
PrintEvery               500
RestartFile              no

Forcefield               GenericZeolites
UseChargesFromCIFFile   yes

Framework 0
FrameworkName SOD
UnitCells 3 3 3
HeliumVoidFraction 0.17
ExternalTemperature 300.0
ExternalPressure 1000

Component 0 MoleculeName      N2
             MoleculeDefinition TraPPE
             TranslationProbability 0.5
             RotationProbability 0.5
             ReinsertionProbability 0.5
             SwapProbability 1.0

```

Fonte: Autor (2021)

Neste arquivo devem estar descritas as configurações básicas de realização da simulação que são:

- Tipo de Simulação (*SimulationType*);
- Número de passos temporais (*NumberOfCycles*);
- Campo de força (*ForceField*);
- Adsorvente (*Framework*);
- Adsorvato (*Component*);
- Tamanho do reservatório (*UnitCells*);
- Fração de espaço vazio no reservatório (*HeliumVoidFraction*);
- Temperatura (*ExternalTemperature*);
- Pressão (*ExternalPressure*).

Por definição, a simulação utiliza o *ensemble* grande canônico, onde os dois componentes (adsorvato e adsorvente) estão em equilíbrio químico e termodinâmico.

4.1.1 Simulação pelo Método de Monte Carlo

No método de Monte Carlo (MC), assume-se que há transferência molecular na interface entre dois reservatórios, um é um fluido livre e o outro é definido pela estrutura atômica do adsorvente em fase estacionária. Do ponto de vista atômico, este método define a fase livre como o fluido (ou mistura) que entra em contato com a fase estacionária (caixa de simulação), sob diferentes condições de pressão e potenciais químicos. Portanto, na condição de equilíbrio termodinâmico entre as duas fases, espera-se que as propriedades termodinâmicas entre elas sejam iguais. Para cumprir isso, as moléculas livres do reservatório são inseridas, removidas, transladadas ou giradas na caixa de simulação de modo que o fluido confinado nos poros do adsorvente tenha as mesmas propriedades termodinâmicas do fluido livre (COUTINHO, 2000).

Inicialmente, a configuração da caixa de simulação é gerada aleatoriamente, onde as moléculas de adsorvato são inseridas aleatoriamente. No desenvolvimento do algoritmo, a cada novo “movimento” da molécula, a mudança de energia do

sistema é medida e o movimento é aceito ou rejeitado. Um movimento com um ΔU negativo indica que a nova configuração é mais estável e, portanto, mais provável de ocorrer do que o estado anterior, então o movimento será aceito.

Metropolis *et al.* (1953) definem em seu algoritmo os movimentos e suas razões de probabilidades. A probabilidade de uma molécula estar no estado acessível r de energia E_r na caixa de simulação é definida pela Equação 5. Ao proceder aos movimentos de criação e extinção de moléculas na caixa de simulação, aleatoriamente, a razão de probabilidade é definida pelas Equações 6 e 7, respectivamente.

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp^{-\beta(\delta E_{ji})} \quad (5)$$

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp^{-\beta(\delta E_{ji} - \ln \frac{N+1}{\beta f_i V})} \quad (6)$$

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp^{-\beta(\delta E_{ji} + \ln \frac{N+1}{\beta f_i V})} \quad (7)$$

Sendo:

$\frac{P_{rj}}{P_{ri}}$ a probabilidade de uma molécula estar no estado acessível r de energia E_r ,

$\beta = 1/(kT)$ (k = constante de Boltzmann que é $1,373 \times 10^{-23}$ [J/K]),

δE_{ji} é a diferença de energia entre as configurações [J] (atual e antiga),

N é o número de moléculas,

f_i a fugacidade do componente i na fase gasosa,

V é o volume de controle da caixa de simulação.

O critério de aceitação de uma configuração inicial i (antiga) para uma gerada j (nova) está associada ao cálculo da variação da energia potencial (δE_{ji}) do sistema. Se a variação for negativa, $E_j < E_i$, o potencial novo será mais baixo. Com isso a

probabilidade da nova configuração é maior do que a da anterior, e, portanto, o novo movimento é aceito. Se a variação for positiva, $E_j > E_i$, o movimento será aceito se, após o cálculo da razão de probabilidade, esse valor for maior que um número escolhido aleatoriamente pelo software entre 0 e 1. Do contrário, a nova configuração é rejeitada.

4.1.2 Campo de Força (ForceField)

Para descrever com precisão as interações entre as moléculas do sistema durante a simulação molecular usando o método Monte Carlo, é necessário definir um campo de força, disponível na biblioteca do software RASPA, que possibilite o cálculo da energia potencial. O campo de força que deve ser escolhido é aquele que melhor represente as interações envolvidas no adsorvente (fase estacionária). Para o estudo de zeólitas, o campo de força ideal a ser escolhido é denominado GenericZeolites, por melhor representar as interações entre campos de forças que envolvem Zeólitas.

Para descrever as interações entre átomos não ligados e ligados do adsorvato e adsorvente, é necessário lançar mão de um conjunto de equações, comumente conhecido como campo de força, que podem ser descritas pelas Equações 8 a 13.

$$E_{total} = E_{ligados} + E_{n\grave{a}o-ligados} \quad (8)$$

4.1.2.1 Interações Entre Átomos Ligados

A interação entre átomos ligados é composta basicamente por 3 termos: uma função de potencial de estiramento axial para as ligações químicas ($E_{ligações}$), uma função de potencial para a deformação angular ($E_{angulares}$) e uma função de potencial para a deformação de ângulo diedro ($E_{diedros}$). A deformação do ângulo de ligação ocorre entre três átomos, e a diedral entre quatro átomos ligados em linha. A equação 10 relaciona as equações de potencial supracitadas.

$$E_{ligados} = E_{ligação} + E_{angulares} + E_{diedros} \quad (9)$$

O software RASPA possui diversos campos de força, cujos parâmetros moleculares reproduzem computacionalmente dados experimentais.

4.1.2.2 Interações Entre Átomos não Ligados

Devido à interação entre o campo elétrico dos elétrons e dos núcleos positivos a partir dos quais os átomos e moléculas são formados, existem forças de interação entre qualquer par de átomos ou moléculas, mesmo estas estando eletricamente neutras. Essas forças dependem da natureza e da distância que as separa. Este conjunto de interações é chamado de forças de repulsão-dispersão. (LUCENA, 2006)

Uma das equações comumente utilizadas para o cálculo das forças de dispersão-repulsão é o potencial 6-12 de Lennard Jones conforme a Equação 10.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \varepsilon_{ij} \left[-2 \left(\frac{R_0}{r_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{R_0}{r_{ij}} \right)^{12} \right] = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (10)$$

Em que:

$$R_0 = \sqrt[6]{2\sigma_{ij}} \quad (11)$$

O termo de r_{ij} é a distância entre os átomos e R_0 , ε_{ij} e σ_{ij} correspondem, respectivamente, à distância de equilíbrio, à energia de interação correspondente a esta distância e ao valor de r_{ij} para o qual $U_{LJ}(r_{ij}) = 0$. O termo elevado à sexta potência corresponde à parte atrativa e o termo elevado à décima segunda corresponde à parte repulsiva do potencial.

Em alguns casos, o sistema será muito afetado por interações eletrostáticas. Portanto, essas interações também devem ser consideradas no cálculo do potencial elétrico pela lei de Coulomb de acordo com a Equação 12.

$$U_{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (12)$$

Sendo q_i e q_j correspondentes às cargas dos átomos i e j no sistema, e r_{ij} é a distância entre esses átomos. Portanto, o potencial total é definido pela Equação 13.

$$U(r_{ij}) = U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Coulomb}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (13)$$

4.1.3 Adsorvente (Framework)

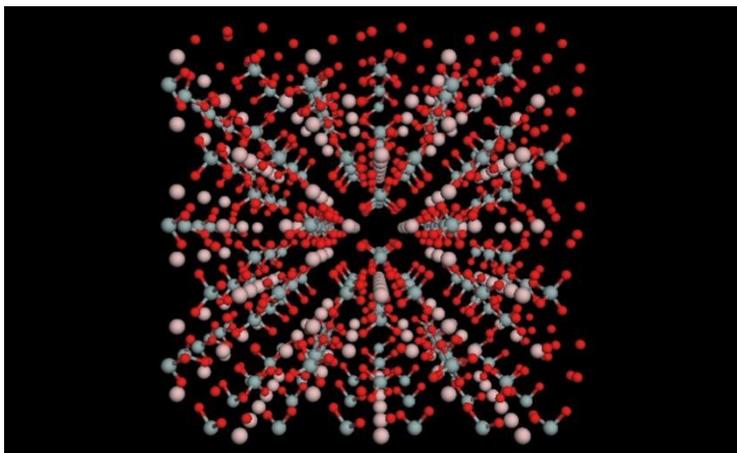
Um adsorvente é uma superfície sólida insolúvel, geralmente porosa e com alta área de superfície, capaz de efetuar em sua superfície a adesão de moléculas insolúveis dispersas em um meio líquido ou gasoso (o adsorvido). Escolheu-se a zeólita do tipo SOD para ser o adsorvente para o sistema em estudo, por ter-se a disposição dados experimentais disponíveis na literatura e por ser um sistema utilizado na Unipampa e de fácil realização.

A definição mais atual para o termo zeólita se refere a silicoaluminatos e não-silicoaluminatos cristalinos com uma estrutura em rede tridimensional. O mineral zeólita sodalita, com composição química $\text{Na}_8 (\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, foi descoberto por Thomson (THOMSON; PHILOS, 1811) e mais tarde teve sua estrutura descrita por Pauling (PAULING, 1930).

Na simulação, os frameworks são representações dos adsorventes e são frequentemente apresentados na literatura usando o máximo de simetria possível para reduzir a quantidade de átomos necessários para descrever a estrutura. Normalmente, apenas as posições fracionárias dos átomos na forma assimétrica das células unitárias (forma de descrever cristais usando o mínimo de átomos) são fornecidas. Dado um grupo espacial e os parâmetros da célula unitária (comprimento e ângulos) todas as outras posições na célula unitária completa podem ser geradas.

O Pacote RASPA contém uma biblioteca com várias estruturas de frameworks para serem utilizadas em suas simulações computacionais. Por exemplo, a estrutura da Zeólita Sodalita (SOD) é publicada em um arquivo de formato .cif contendo o arranjo estrutural baseado em uma série de poliedros octaédricos regulares, chamados de cavidade sodalita ou β -cavidade. A cavidade é formada por 6 anéis simples de 4 tetraedros e 8 anéis simples de 6 tetraedros, conforme pode ser vista na Figura 3.

Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da zeólita SOD



Fonte: Autor (2021)

A união dessas subunidades forma a estrutura da sodalita, com canais e cavidades interconectados, possuindo anéis de 6 membros com diâmetro cinético de abertura de 2,65 Å. RASPA lê arquivos de formato cif e a estrutura da molécula pode ser armazenada em um arquivo de visualização, como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Exemplo de arquivo RASPA contendo informações de coordenadas cristalinas da molécula SOD

```

SOD.cif x
data_SOD
_audit_creation_method RASPA-1.0
_audit_creation_date 2011-3-3
_audit_author_name 'David Dubbeldam'

_citation_author_name      'J. Felsche, S. Luger, and Ch. Baerlocher'
_citation_title            'Crystal structures of the hydro-sodalite Na6[AlSiO4]6·8H2O'
_citation_journal_abbrev   'Zeolites'
_citation_journal_volume   6
_citation_page_first       367
_citation_page_last        372
_citation_year             1986

_cell_length_a             8.848
_cell_length_b             8.848
_cell_length_c             8.848
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         90
_cell_volume               692.684

_symmetry_cell_setting     cubic
_symmetry_space_group_name_Hall 'P -4n 2 3'
_symmetry_space_group_name_H-M 'P -4 3 n'
_symmetry_Int_Tables_number 218

```

Fonte: Autor (2021)

4.1.4 Adsorvato (Component)

Adsorvato é a substância líquida ou gasosa que fica retida na superfície do adsorvente. Escolheu-se N_2 , para ser o adsorvato, para o sistema em estudo, por ter-se a disposição dados experimentais disponíveis na literatura e por ser um sistema utilizado na Unipampa e de fácil realização.

Na biblioteca do RASPA, existem várias moléculas de adsorvatos descritas em arquivos com formato .def. Um arquivo .def é capaz de representar moléculas rígidas ou flexíveis. O arquivo .def contém parâmetros moleculares que permitem reproduzir dados experimentais ao se realizar uma simulação com o mesmo. Os parâmetros são a geometria da molécula do gás nitrogênio, o campo de força que descreve a molécula, peso molecular, temperatura e volume no ponto crítico, e outros parâmetros moleculares.

4.2 Dados de Saída da Simulação

Após a introdução dos dados de entrada e inicialização da simulação, a mesma levará algum tempo para ser totalmente realizada, devido a grande quantidade de cálculos que a máquina precisa fazer. Máquinas mais potentes realizarão simulações com maior velocidade. Neste trabalho, utilizou-se uma máquina com processador Intel Core i5 que simulava uma máquina virtual Linux mint. Cada ponto de pressão levou cerca de 1,5 horas em média para terminar de ser calculado. Com o fim da simulação serão gerados os seguintes arquivos: Outputs, RDFs e Movies.

4.2.1 Outputs de Simulação

O arquivo output de simulação é o principal arquivo contendo as informações de saída da simulação. Esse arquivo é bastante complexo, contendo todos os parâmetros termodinâmicos calculados da simulação molecular com vários dados dos passos temporais. Como exemplo, a seguir, pode-se observar alguns dos dados de uma simulação do sistema N_2/SOD a uma pressão de 80 kPa, destacam-se as seguintes:

- **Tempo total de CPU:** nessa seção do output, pode-se observar o tempo total de simulação e o tempo de ciclos de inicialização da simulação, conforme demonstrado na Figura 5.

Figura 5 - Demonstração da seção de tempo de CPU

```

Total CPU timings:
=====
initialization:      2249.326634 [s]
equilibration:       0 [s]
production run:     2245.342254 [s]
total time:         4494.668888 [s]

```

Fonte: Autor (2021)

- **Pressão média:** nessa seção do output, pode-se observar a pressão média da pressão no sistema, conforme demonstrado na Figura 6. Nesse caso, após 20000 ciclos de produção, precedidos por 20000 ciclos de inicialização.

Figura 6 - Demonstração da seção de Pressões médias do sistema

```

Average Pressure:
=====
Block[ 0]      368038.51133 [Pa]
Block[ 1]      386084.85541 [Pa]
Block[ 2]      375070.41187 [Pa]
Block[ 3]      371223.52777 [Pa]
Block[ 4]      367015.13547 [Pa]
-----
Average        373486.48837 [Pa] +/-      13795.86949 [Pa]
Average         3.73486 [bar] +/-         0.13796 [bar]
Average         3.68603 [atm] +/-         0.13615 [atm]
Average         2801.14866 [Torr] +/-      103.46902 [Torr]

```

Fonte: Autor (2021)

- **Volume médio:** nessa seção do output, pode-se observar o volume médio do sistema na unidade de Angstrom³, conforme demonstrado na Figura 7. O Volume é mantido constante por aplicação da restrição de vibração na sodalita. A molécula é considerada rígida para diminuir o tempo de CPU da simulação.

Figura 7 - Demonstração da seção de Volume médio do sistema

Average Volume:			
Block[0]	18702.47600	[A^3]	
Block[1]	18702.47600	[A^3]	
Block[2]	18702.47600	[A^3]	
Block[3]	18702.47600	[A^3]	
Block[4]	18702.47600	[A^3]	

Average	18702.47600	[A^3] +/-	0.00049 [A^3]

Fonte: Autor (2021)

- **Entalpia de adsorção:** nessa seção do output, pode-se observar a entalpia de adsorção do sistema, conforme demonstrado na Figura 8.

Figura 8 - Demonstração da seção de Entalpia de adsorção do sistema

Enthalpy of adsorption:			
Total enthalpy of adsorption			

Block[0]	-1929.59694	[K]	
Block[1]	-1938.60831	[K]	
Block[2]	-1936.12834	[K]	
Block[3]	-1927.05840	[K]	
Block[4]	-1924.82632	[K]	

Average	-1931.24366	+/-	10.564413 [K]
	-16.05726	+/-	0.087837 [KJ/MOL]

Fonte: Autor (2021)

- **Energia média entre adsorvato-adsorvato:** nessa seção do output, pode-se observar a energia média entre adsorvato-adsorvato do sistema, conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 9 - Demonstração da seção de Energia média entre adsorvato-adsorvato do sistema

Average Adsorbate-Adsorbate energy:			
Block[0]	-0.84044	Van der Waals: -0.84427	Coulomb: 0.00382 [K]
Block[1]	-0.87548	Van der Waals: -0.87039	Coulomb: -0.00509 [K]
Block[2]	-0.90265	Van der Waals: -0.88846	Coulomb: -0.01419 [K]
Block[3]	-0.82074	Van der Waals: -0.81791	Coulomb: -0.00284 [K]
Block[4]	-0.84635	Van der Waals: -0.84631	Coulomb: -0.00004 [K]

Average	-0.85713	Van der Waals: -0.853468	Coulomb: -0.00367 [K]
	+/- 0.05746	+/- 0.048261	+/- 0.01209 [K]

Fonte: Autor (2021)

- **Energia média entre Adsorvente-Adsorvato:** nessa seção do output, pode-se observar a energia média entre adsorvente-adsorvato do sistema, conforme demonstrado na Figura 10. Como a quantidade de moléculas de N₂

no sistema é baixa e não há muitas moléculas que podem coexistir dentro da estrutura do adsorvato, espera-se que as energias de interação adsorvente-adsorvato sejam baixas, como é demonstrado nesse output.

Figura 10 - Demonstração da seção de Energia média entre adsorvente-adsorvato do sistema

Average Host-Adsorbate energy:			
Block[0]	-2246.44663	Van der Waals: -2499.74520	Coulomb: 253.29857 [K]
Block[1]	-2369.03109	Van der Waals: -2632.19364	Coulomb: 263.16255 [K]
Block[2]	-2296.07268	Van der Waals: -2551.84871	Coulomb: 255.77603 [K]
Block[3]	-2265.73186	Van der Waals: -2520.23108	Coulomb: 254.49922 [K]
Block[4]	-2241.03376	Van der Waals: -2494.58414	Coulomb: 253.55039 [K]

Average	-2283.66320	Van der Waals: -2539.720555	Coulomb: 256.05735 [K]
	+/- 93.66129	+/- 100.850494	+/- 7.31500 [K]

Fonte: Autor (2021)

- **Adsorção em excesso:** essa seção do output expressa a quantidade média de adsorvato que é sorvido pelo adsorvente, conforme observado na Figura 11. A unidade usada em artigos encontrados na literatura é cm^3/g , e observando essa quantidade ao longo das várias pressões parciais simuladas, é possível obter uma forma de isoterma de adsorção.

Figura 11 - Demonstração da seção adsorção em excesso do sistema

Average		0.6450666667 +/-	0.0375438114 [-]
Average loading excess	[molecules/unit cell]	0.0238913580 +/-	0.0013905115 [-]
Average loading excess	[mol/kg framework]	0.0334431149 +/-	0.0019464376 [-]
Average loading excess	[milligram/gram framework]	0.9368580299 +/-	0.0545264901 [-]
Average loading excess	[cm^3 (STP)/gr framework]	0.7495931659 +/-	0.0436274046 [-]
Average loading excess	[cm^3 (STP)/ cm^3 framework]	1.2837291437 +/-	0.0747148898 [-]

Fonte: Autor (2021)

- **Densidade:** nessa seção do output, pode-se observar a densidade do sistema, conforme demonstrado na Figura 12.

Figura 12 - Demonstração da seção densidade do sistema

Average density component 0 [N2]	
Block[0]	3.43405 [kg/m ³]
Block[1]	3.60194 [kg/m ³]
Block[2]	3.50120 [kg/m ³]
Block[3]	3.46431 [kg/m ³]
Block[4]	3.42658 [kg/m ³]

Average	3.48562 [kg/m ³] +/- 0.12766 [kg/m ³]

Fonte: Autor (2021)

4.2.2 RDFs (Funções de Distribuição Radial)

As Funções de distribuição Radial (RDF) são um dos resultados obtidos no final da simulação. Elas se encontram na pasta gerada no diretório, com o nome de RDF.

As RDF são uma medida importante da estrutura da matéria condensada por várias razões. As funções de distribuição radial podem ser determinadas experimentalmente e por simulação, permitindo a comparação direta. Além disso, todas as quantidades termodinâmicas podem ser derivadas de um RDF sob a suposição de uma função de energia potencial aditiva de pares (GRAY; GUBBINS, 1984).

As RDF tem sido aplicadas há muito tempo como uma ferramenta para descrever a estrutura de líquidos, como água (SVISHCHEY; KUSALIK, 1993), e embora possam ser muito caros computacionalmente para calcular, RDFs derivados de simulações de dinâmica molecular (MD) em grande escala têm sido úteis em uma ampla gama de aplicações. Por exemplo, Kadau *et al.* (2002) investigaram transições de fase induzidas por ondas de choque em metais, usando funções de distribuição radial calculadas a partir de simulações de sistemas com 8 milhões de átomos. Funções de distribuição radial calculadas a partir de sistemas de várias centenas de milhares a um milhão de átomos também têm sido úteis em estudos de danos por radiação em resíduos nucleares (ISMAIL *et al.*, 2010).

A função radial de distribuição de pares é uma medida da correlação entre as partículas de um sistema de muitos corpos. Escolhendo-se arbitrariamente uma das partículas como a origem, tem-se que o número médio de partículas entre uma distância r e $r + dr$ é de $\rho g(r)dr$, onde $g(r)$ é a função radial de distribuição de pares.

A função $g(r)$ é definida como a integral da função distribuição de configurações sobre todos os átomos, exceto dois. A função $g(r)$ já normalizada é dada na equação 15 (ALLEN; TILDESLEY, 1990):

$$g(r_1 r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int dr_3 dr_4 \dots dr_N \exp[-\beta E(r_1, r_2, \dots, r_N)] \quad (15)$$

Em que:

N é o número de átomos, ρ a densidade do número de partículas (N/V), Z_{NVT} é a função partição do ensemble canônico e E é a energia de interação entre as partículas. O termo referente ao integrando da equação anterior, é a probabilidade do sistema estar numa determinada configuração.

Para calcular $g(r)$, numa simulação computacional, o software escreve a equação da seguinte forma:

$$g(r) = p^{-1} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_i) \delta(r_j - r) \rangle \quad (16)$$

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (17)$$

Substituindo a função $\delta(r - r_{ij})$ por uma função, diferente de zero, para um pequeno intervalo de separação $r - r_{ij}$, e montando um histograma contendo todas as distâncias entre pares contidas no intervalo de separação, pode-se então rescrever a função $g(r)$ da seguinte maneira:

$$g(r) = \frac{V n(r)}{N^2 4\pi r^2} \quad (18)$$

Em que:

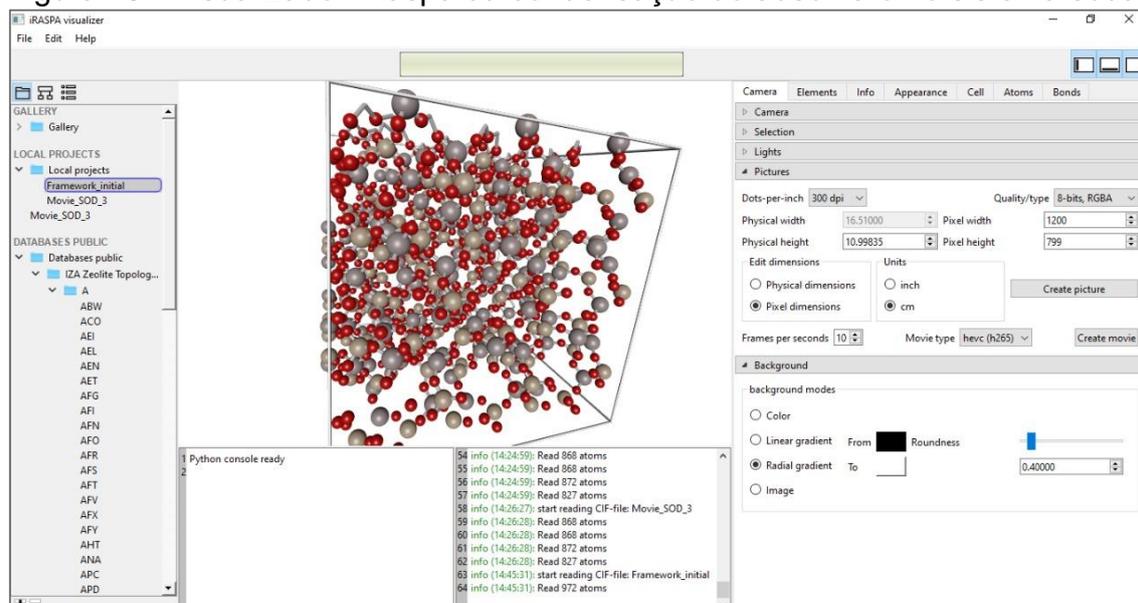
$n(r)$ é o número médio de pares atômicos no intervalo de $r + dr$, N é o número de átomos dentro da caixa e V é o volume da caixa. Para calcular a coordenação de um certo átomo, define-se como primeiro vizinho de um átomo i , um outro átomo j que esteja dentro de uma esfera de raio r_c , centrada em i , onde r_c é o tamanho de equilíbrio da ligação entre estes átomos acrescido de 10 a 20% de seu valor (DE BRITO MOTA; JUSTO; FAZZIO, 1998).

4.2.3 Movies

No final da simulação é criado uma pasta chamada Movies, dentro dessa pasta contém arquivos que descrevem a trajetória e movimento das moléculas SOD

e N_2 durante a simulação de adsorção. Os arquivos estão disponíveis em vários formatos, sendo necessário um software externo para que se possa reproduzi-los. Um software capaz de ler os arquivos gerados pela pasta Movies, é disponibilizado pelos criadores do software RASPA e se chama iRASPA. Na Figura 13, pode-se ver como o software iRaspa reproduz os arquivos Movies da molécula SOD.

Figura 13 - Visualizador iRaspa da condensação do adsorvato no sistema sodalita



Fonte: Autor (2021)

5 APRESENTAÇÃO DA PESQUISA E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1 Isotermas de adsorção

5.1.1 Isoterma BET

Com a finalização das simulações do sistema N2/SOD em condições de contorno especificadas anteriormente, houve um tratamento de dados, conforme observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados retirados dos outputs de simulação N2/SOD

$p(\text{sim})$ Pa	$p(\text{eq})$ Pa	V (cm ³ /g)	z	$z/((1-z)*V)$
354368	0,0922	69,152	9,102E-07	1,316E-08
303975	0,0793	80,610	7,826E-07	9,708E-09
253312	0,0671	95,459	6,622E-07	6,938E-09
202650	0,0545	117,577	5,387E-07	4,581E-09
177319	0,0482	133,171	4,761E-07	3,575E-09
151988	0,0419	153,260	4,141E-07	2,702E-09
126656	0,0355	181,0639	3,509E-07	1,938E-09
101325				
(p0)	0,0275	233,755	2,722E-07	1,1646E-09
80000	0,0224	286,893	2,219E-07	7,737E-10
60000	0,0167	386,0437	1,651E-07	4,277E-10
30514	0,00877	737,305	8,657E-08	1,174E-10
25567	0,00721	897,0379	7,116E-08	7,933E-11
20398	0,00580	1114,951	5,727E-08	5,136E-11
15347	0,00439	1471,821	4,339E-08	2,948E-11
10361	0,00296	2185,457	2,924E-08	1,338E-11
7482	0,00219	2953,337	2,163E-08	7,326E-12

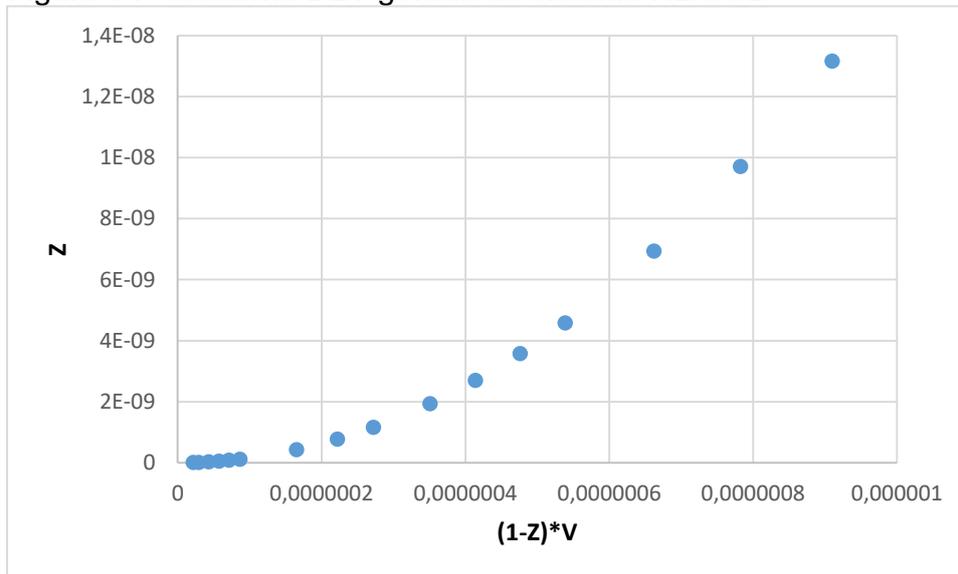
Fonte: Autor (2021)

Com os dados da Tabela 1, utilizando-se da equação (4) previamente descrita:

$$\frac{z}{V \cdot (1-z)} = \frac{1}{c \cdot V_{mon}} + \frac{(c-1) \cdot z}{c \cdot V_{mon}} \quad (4)$$

Elaborou-se uma isoterma BET, demonstrada na Figura 14, a seguir:

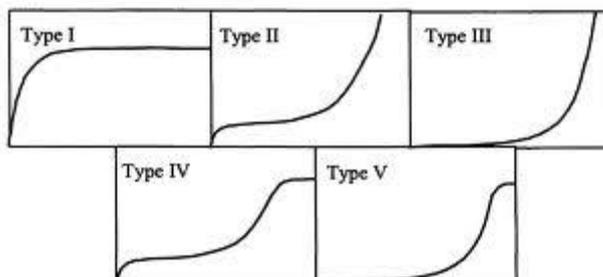
Figura 14 - Isotherma BET gerada do sistema N2/SOD



Fonte: Autor (2021)

A isoterma gerada acima apresenta comportamento típico de isoterma BET do tipo 3 que pode ser observada na Figura 1, previamente já descrita na subseção 3.3:

Figura 1 - Classificação das isotermas segundo (BET)



Fonte: Brunauer *et al.* (1940, p. 1723)

A isoterma do tipo III ocorre quando a interação adsorvente-adsorvato é mais fraca que a interação adsorvato-adsorvato. Desse modo, a adsorção ocorre principalmente em multicamadas, sem que aconteça necessariamente a formação completa da primeira camada.

5.1.2 Isotermas de Langmuir

Para continuar a verificar o comportamento do sistema N₂/SO, utilizou-se das equações de Langmuir para gerar isotermas. Os dados da Tabela 2 foram retirados dos *outputs* das simulações moleculares de N₂/SOD em diversas pressões.

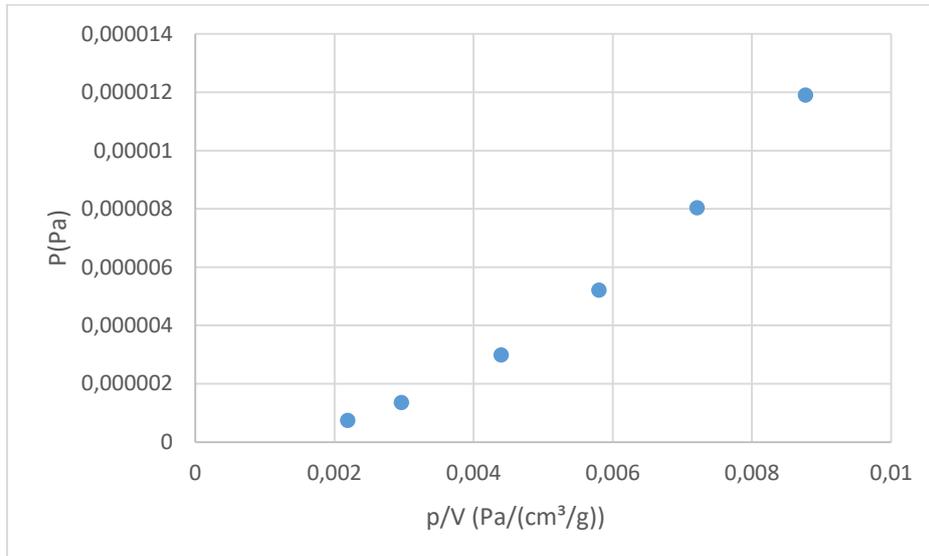
Tabela 2 - Dados de *outputs* do sistema N₂/SOD

p(eq) Pa	V (cm³/g)	p/V
0.0275	233.755	0.000118
0.0355	181.0639	0.000196
0.0419	153.260	0.000273
0.0482	133.171	0.000362
0.0545	117.577	0.000464
0.00877	737.305	1.189E-05
0.00721	897.0379	8.0388E-06
0.00580	1114.951	5.204E-06
0.00439	1471.821	2.987E-06
0.00296	2185.457	1.355E-06
0.00219	2953.337	7.423E-07
0.0167	386.0437	4.334E-05
0.0224	286.893	7.839E-05
0.0671	95.459	0.000702
0.0793	80.610	0.000983
0.0922	69.152	0.00133

Fonte: Autor (2021)

Com os dados iniciais das simulações em pressões médias, elaborou-se a primeira isoterma de Langmuir, representada na Figura 15.

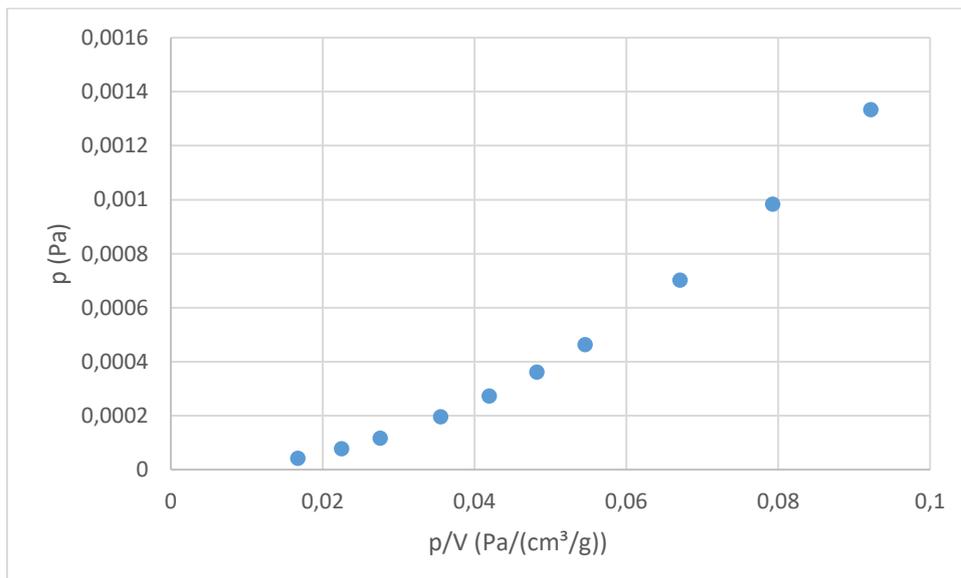
Figura 15 - Isoterma Langmuir gerada com dados médios de pressão do sistema N2/SOD



Fonte: Autor (2021)

Em seguida, com a obtenção de *outputs* em pressões mais elevadas, elaborou-se uma segunda isoterma de Langmuir, demonstrada na Figura 16.

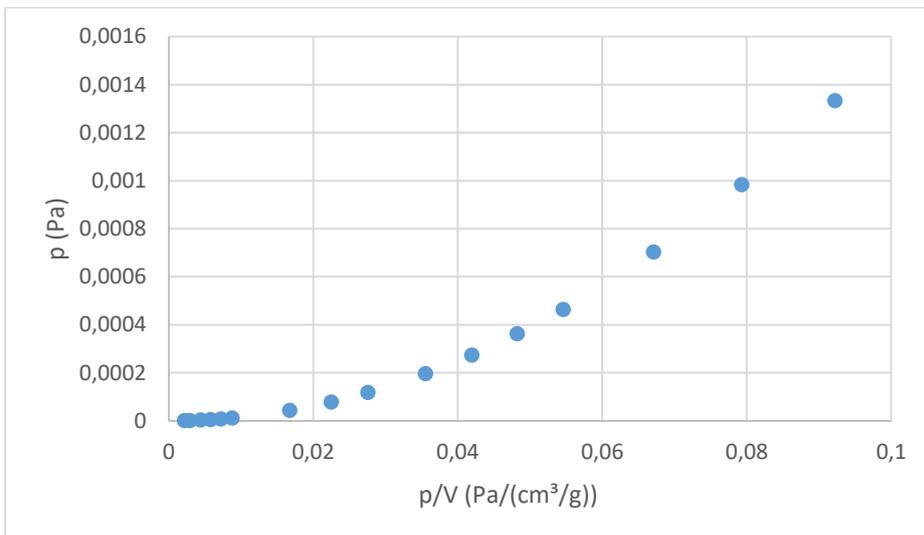
Figura 16 - Segunda Isoterma de Langmuir gerada com pontos de pressões mais elevadas



Fonte: Autor (2021)

E, por fim, gerou-se uma terceira isoterma de Langmuir com dados de *outputs* em pressões sub-atmosfericas, adicionando-as com os outros pontos de pressão obtidos, conforme demonstrado na Figura 17.

Figura 17 - Terceira Isoterma de Langmuir Gerada com todos os pontos de pressões obtidos dos *outputs*



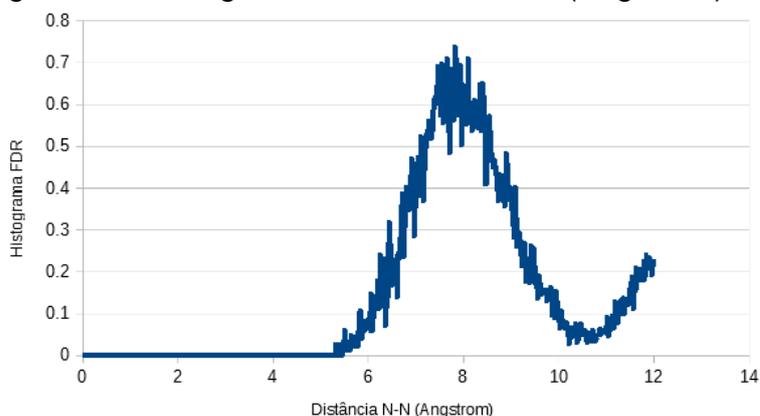
Fonte: Autor (2021)

Sabe-se que o sistema não segue o comportamento de adsorção em monocamadas, devido ao comportamento da curva de sua isoterma que é semelhante a isoterma de tipo 3 descrita por BET. Fato que é verificado, pois os dados de RDF que se seguem mostram que há uma deposição em múltiplas camadas no sistema.

5.2 Histogramas de Funções de Distribuições Radial (RDF)

A partir dos dados gerados na pasta RDF, na finalização da simulação, foi possível elaborar o seguinte Histograma, conforme a Figura 18.

Figura 18 - Histograma da distância N-N (Angstrom)

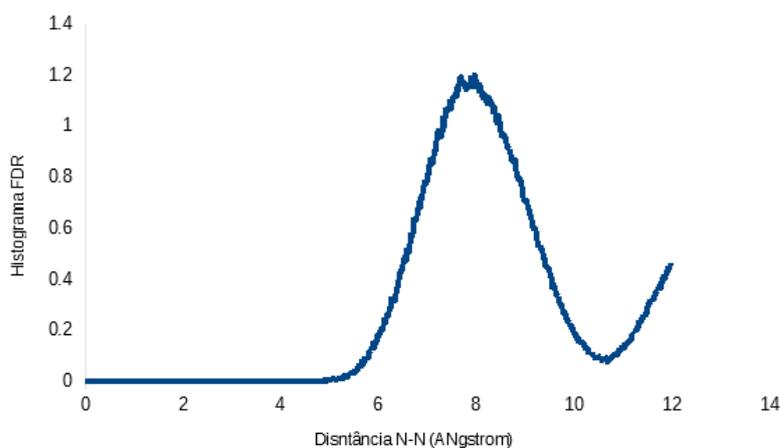


Fonte: Autor (2021)

Essa FDR descreve a distribuição de átomos de Nitrogênio em torno de outros átomos de Nitrogênio. A função está oscilando bastante porque com apenas 200 moléculas de N_2 , tem-se só 400 átomos de N no total para acumular estatística e se obter as FDR. No entanto, pode-se ver que com as pressões sub-atmosféricas usadas na simulação (30514 Pa), a densidade do fluido é baixa e a contagem de átomos de N em torno de outros átomos de N é igualmente baixa. Observando a Figura 18, a contagem máxima de átomos de N é 0,7 a uma distância aproximada de 8 Å, ou seja, a 8 Å tem-se menos de um átomo de N vizinho. Esse átomo vizinho deve ser de outra molécula de N_2 , o que condiz com a baixa pressão que foi utilizada na simulação. O próximo átomo de N fica em torno de 12 Å de distância, conforme o segundo máximo da FDR.

Com pressões maiores, a FDR mantém o mesmo perfil de distribuição, apenas melhorando a estatística de obtenção dos histogramas, conforme observado na Figura 19:

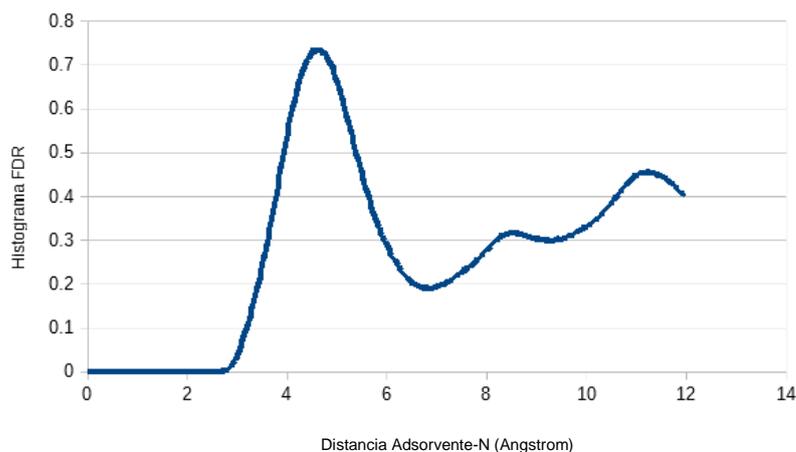
Figura 19 - Histograma da distância N-N (Angstrom) em pressões mais altas



Fonte: Autor (2021)

No histograma de FDR a seguir, tem-se a distância do Nitrogênio ao adsorvato. Observa-se a presença de três máximos na função. O primeiro a uma distância um pouco maior que 4 Å, o segundo em torno de 8 Å e o terceiro acima de 11 Å, conforme demonstrado na Figura 20.

Figura 20 - Histograma da distância Adsorvente-N (Å)



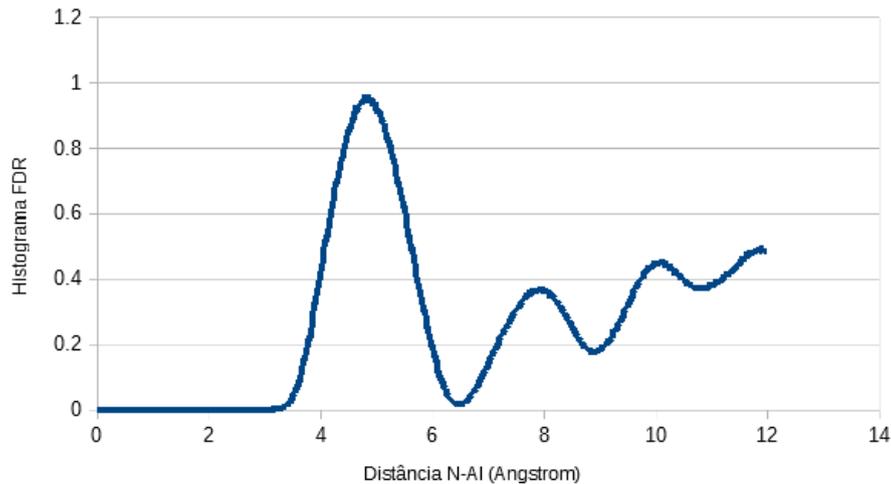
Fonte: Autor (2021)

Dois aspectos interessantes podem ser destacados dessa FDR:

1. embora com uma contagem baixa de átomos de N, observa-se que o primeiro máximo demonstra em média 0,75 átomo de N em torno da superfície da Sodalita. Esse resultado combina com a baixa pressão usada nessa simulação. O segundo máximo mostra o que pode ser uma segunda camada de adsorção. Ou seja, a aproximadamente 8 Å tem-se em torno de 0,3 átomos de N da Sodalita;
2. acima de 11 Angstrom a terceira camada de Nitrogênios tem-se uma contagem mais elevada de átomos do que a segunda, com um valor de aproximadamente 0,5 (mais próximo do valor da primeira camada).

Na próxima FDR, Figura 21, observa-se como o Nitrogênio se distribui em torno dos átomos de Alumínio da Sodalita. A presença de três camadas de nitrogênio pode ser observada a distâncias entre 4 e 5 Å, uma segunda camada em torno de 8 Å e uma terceira em torno de 10 Å (essa com uma contagem média maior que a segunda camada).

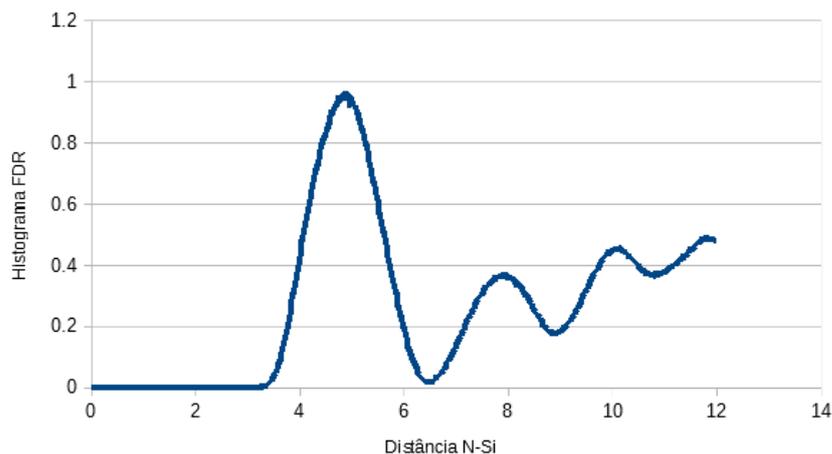
Figura 21 - Histograma da distância N-Al (Angstrom)



Fonte: Autor (2021)

Na Figura 22, observa-se uma concordância com a Figura 21, pois o Nitrogênio também aparenta formar três camadas importantes de adsorção sobre a Sodalita, com distâncias médias Nitrogênio-Silício condizentes com as distâncias médias Nitrogênio-Alumínio.

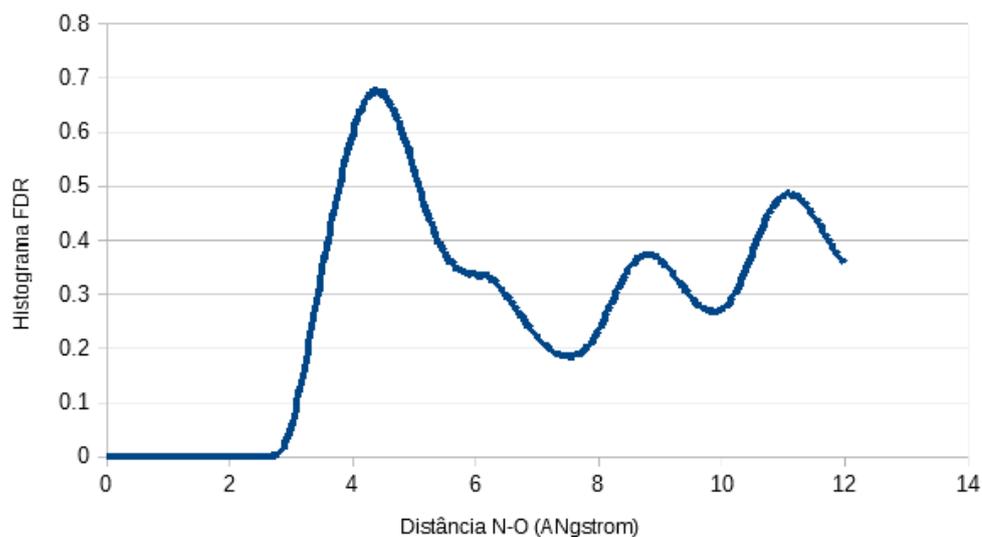
Figura 22 - Histograma da distância N-Si (Angstrom)



Fonte: Autor (2021)

E, por fim, a Figura 23 mostra uma pequena diferença em relação às anteriores, pois mostra que o Nitrogênio se deposita não em três, mas em aparentemente quatro camadas em torno dos átomos de oxigênio da estrutura da Sodalita.

Figura 23 - Histograma da distância N-O (Angstrom)



Fonte: Autor (2021)

As distâncias de >4, 6, ~9 e ~11 Å demonstram a presença de átomos de nitrogênio em torno do oxigênio, embora com valores médios de átomos de Nitrogênio mais baixos que os valores médios para N-Al e N-Si (em torno de 1 Å na primeira camada).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de softwares de simulação molecular de adsorção ainda é um ramo muito pouco explorado no curso de graduação de Engenharia Química da Unipampa. Tendo isto em mente, o maior desafio deste trabalho foi aprender a manusear o software RASPA e então conseguir extrair dados das simulações realizadas.

Após inúmeras tentativas de simulações de sistemas por vários métodos e condições de contorno, conseguiu-se aperfeiçoar a utilização do software e extrair dados que conseguiram explicar de certa forma o funcionamento da adsorção a nível microscópico. Porém, ainda há um longo caminho para que os comandos e funções do software sejam usados com maestria.

A partir das curvas das isotermas obtidas com os dados da simulação molecular do sistema N_2/SOD , pode-se verificar que a adsorção acontece de forma física e com formação de multicamadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Fato que foi verificado pelos histogramas das funções de distribuições Radiais do sistema N_2/SOD , obtidas pelo software RASPA.

Com a expansão do conhecimento do uso do software RASPA, espera-se ser possível realizar simulações de sistemas mais complexos e prever o comportamento dos mesmos, o que com certeza ajudará na realização de expansão de processos industriais, descoberta de novos sistemas para adsorção de materiais poluentes, ou até novos métodos adsorção de materiais desejáveis de se separar.

REFERÊNCIAS

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulations of liquids**. New York: Oxford University Press, 1990.

ARAÚJO, J. C. S. **Levantamento experimental e modelagem da adsorção de gás natural em materiais porosos**. 2004. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2004.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, J. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 60, p. 309-319, 1938.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01269a023>. Acesso em: 3 mar. 2021

BRUNAUER, S. *et al.* On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01864a025>, Acesso em: 3 mar. 2021.

CABRAL, M. G. *et al.* Toxicity of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in the experimental eukaryotic model *Saccharomyces cerevisiae*: role of pH and of growth phase and size of the yeast cell population. **Chemosphere**, [S. l.], v. 51, n. 1, p. 47-54, 2003. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12586155/>. Acesso em: 3 mar. 2021.

CASTELLAN, G. W. **Adsorção sobre sólidos: em fenômenos de superfície**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

CHOI, J. G.; DO, D. D.; DO, H. D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 40, p. 4.005- 4.031, 2001. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010195z>. Acesso em: 15 mar. 2021.

COUTINHO, K. Método Monte Carlo aplicado à simulação de líquidos. *In*: ESCOLA BRASILEIRA DE ESTRUTURAS ELETRÔNICAS. 7., Goiânia, 2000. **Resumos**. São Paulo: SBF, 2000. p. 48-73.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Lavras, 2009. Disponível em: encurtador.com.br/dzB26. Acesso em: 15 mar. 2021.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11591108/>. Acesso em: 7 mar. 2021.

DE BRITO MOTA, F.; JUSTO, J. F; FAZZIO, A. Structural properties of amorphous silicon nitride. **Physical Review B**, [S. l.], v. 58, p. 8323–8328, 1998. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.58.8323>. Acesso em: 7 mar. 2021.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DOLFINI, N. *et al.* Adsorção de amoxicilina em carvão ativado. *In*: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 12., Santa Maria: 2018. **Anais [...]**. Santa Maria: EBA, 2018.

DUBBELDAM, D. *et al.* RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials, **Molecular Simulation**, [S. l.], v. 42, n. 2, p. 81-101, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1010082>. Acesso em: 20 fev. 2021.

DUBBELDAM, D. *et al.* **RASPA 2.0**: molecular software package for adsorption and diffusion in (flexible) nanoporous materials. [S. l.]: [S. n.], 2020. Disponível em: <https://github.com/numat/RASPA2/blob/master/Docs/raspa.pdf>. Acesso em: 20 out. 2020.

GOMES, V. A. M. **Campos de força para predição da adsorção em faujasitas: metodologia empírica**. 2015. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2015. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/11662>. Acesso em: 5 mar. 2021.

GOMES, V. A. M. *et al.* Easily tunable parameterization of a force field for gas adsorption on FAU zeolites. **Adsorption**, [S. l.], v. 21, p. 25-35, 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-014-9647-3>. Acesso em: 8 mar. 2021.

GRAY, C. G.; GUBBINS, K. E. **Theory of molecular fluids**. New York: Oxford University Press, 1984.

ISMAIL, A. E. *et al.* Electron-ion coupling effects on simulations of radiation damage in pyrochlore waste forms. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S. l.], v. 22, n. 22, p. 225-405, 2010. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/22/22/225405/meta>. Acesso em: 8 mar. 2021.

KADAU, K. *et al.* Microscopic view of structural phase transitions induced by shock waves. **Science**, [S. l.], v. 296, p. 1681-1684, 2002. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12040192/>. Acesso em: 28 mar. 2021.

KELLER, J. U.; STAUDT, R. **Adsorption equilibria: experimental methods and adsorption isotherms**. Boston: Springer, 2005.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 1 mar. 2021.

LIMA, A. E. O.; GOMES, V. A. M.; LUCENA, S. M. P. Theoretical study of CO₂:N₂ adsorption in faujasite impregnated with monoethanolamine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 663-669, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150323s00003450>. Acesso em: 1 mar. 2021.

LUCENA, S. M. P. **Simulação molecular da adsorção de hidrocarbonetos em aluminofosfatos**. 2006. 187 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campinas, 2006. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/266519/1/Lucena_SebastiaoMardonioPereirade_D.pdf. Acesso em: 14 mar. 2021.

MAGINN, E. J. **Molecular theory and modeling chemical engineering**. Notre Dame: University of Notre Dame, 1997.

MAGINN, E. J.; ELLIOTT, J. R. Historical perspective and current outlook for molecular dynamics as a chemical engineering tool. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 49, p. 3059-3078, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie901898k?src=recsys>. Acesso em: 6 mar. 2021.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical chemistry: a molecular approach**. California: University Science Book, 1997.

METROPOLIS, N. *et al.* Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 21, p. 1.087, 1953. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1699114>. Acesso em: 1 mar. 2021.

MIRANDA, P. R. B. **Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: mecanismos, cinética de adsorção e liberação controlada**. 2010. 112 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Alagoas. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Alagoas. 2010. Disponível em: encurtador.com.br/vKWTW9. Acesso em: 20 mar. 2021.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Fortaleza, 2008.

PAULING, L. **The structure of sodalite and helvite**. Mannheim: Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., 1930.

RADA, Z. H. **Adsorption of gases (CO₂, CH₄) using novel porous materials (MOFs)**. 2006. 239 f. Thesis (Doctor of Philosophy) - Curtin University, Bentley, Austrália, 2006. Disponível em:

https://espace.curtin.edu.au/bitstream/handle/20.500.11937/1628/241550_Rada%20Zana%20Hassan2016.pdf?isAllowed=y&sequence=2. Acesso em: 6 mar. 2021.

RIBEIRO, D. **Remoção de carga orgânica por coagulação/floculação e adsorção com carvão ativado em efluente industrial de empresa metalmeccânica produtora de ar condicionados**. 2019. 125 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2019.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and diffusion in nanoporous materials**. Boca Raton: CRC Press, 2007.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids**. San Diego: Academic Press, 1999. v. 1

ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 66, p. 1739-1758, 1994. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199466081739/html>. Acesso em: 9 mar. 2021.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SILVINO, P. F. G.; GONÇALVES, D. V.; LUCENA, S. M. P. Modelagem molecular aplicada à caracterização de materiais carbonosos via isoterma de adsorção. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 6., 2011, Florianópolis. **Anais [...]**. Fortaleza: UFC, 2011. p. 1-7. Disponível em: http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/54758/1/2011_eve_pfgsilvino.pdf. Acesso em: 9 mar. 2021.

SVISHCHEV, I.; KUSALIK, P. Structure in liquid water - a study of spatial-distribution functions. **Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 99, p. 3049-3058, 1993. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.465158>. Acesso em: 20 mar. 2021.

THOMSON, T. [Sem Título]. **Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts**, [S. l.], v. 29, n. 285, 1811.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=10607@1>. Acesso em: 20 mar. 2021.

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