



ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CO₂/N₂ EM MCM-41 PREVISTO POR SIMULAÇÃO MOLECULAR

A. E. O. Lima¹; D. V. Gonçalves¹; S. M. P. Lucena¹

1 - Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA) - Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Av. Humberto Monte, s/n - CEP: 60451-970 - Fortaleza - CE - Brasil, Telefone: (85) 3366-9611 - Fax: (85) 3458-3407 - Email: lucena@ufc.br.

RESUMO: Muitos esforços têm sido feitos no desenvolvimento de adsorventes sólidos para aplicação na captura de gases por adsorção. Paralelo a isso, a utilização de simulação molecular tem destaque nesse cenário, haja vista as facilidades na especulação de materiais e processos antes mesmo de sua reprodução em escala de bancada. Dessa forma, este trabalho investiga a adsorção de CO₂, N₂ e mistura CO₂/N₂ em MCM-41, usando simulação molecular. Assim, preparou-se os modelos moleculares individuais e posteriormente o estudo teórico de adsorção através do método de Monte Carlo. A caracterização da MCM-41 por DRX mostrou que metodologia utilizada foi eficiente. Além disso os resultados simulados a 298K apontam boa concordância com dados experimentais reportados na literatura. Observou-se que a seletividade vai de 6.6 para 4.4 quando a temperatura aumentou de 298K para 348K confirmando que a seletividade é mais sensível com o efeito da temperatura do que com a pressão do sistema.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção de CO₂; MCM-41; Simulação Molecular.

ABSTRACT: Many efforts have been made in the development of solid adsorbents for use in gas capture by adsorption. Thus, the use of molecular simulation is highlighted given the facilities on speculation of materials and processes even before its reproduction in bench scale. Hence, this paper investigates the adsorption of CO₂, N₂ and CO₂/N₂ mixture in MCM-41 using molecular simulation. Then was prepared individual molecular models and the theoretical study of the adsorption was carried out by Monte Carlo method. The characterization of MCM-41 by XRD theoretical showed that the methodology used was effective. Moreover the simulation results at 298K show good agreement with experimental data reported. It was observed that the selectivity changed of 6.6 to 4.4 when the temperature increases from 298K to 348K confirming that the selectivity is more sensitive the effect of the temperature than of the system pressure.

KEYWORDS: CO₂ Adsorption; MCM-41; Molecular Simulation.

1. INTRODUÇÃO

No contexto da problemática ambiental, um dos grandes responsáveis é o dióxido de carbono (Yang *et al.* 2008). Principal responsável pelo efeito estufa e, conseqüentemente aquecimento global, o CO₂ atualmente é alvo de várias pesquisas, onde os objetivos são direcionados para potencialização de processos eficientes para sua captura (Figueroa *et al.* 2008). A remoção do CO₂ em processos industriais de larga escala, como corrente de exaustão em usinas de carvão é

comumente realizado em colunas de absorção à base de aminas (Rochele, 2009) embora os problemas associados a corrosão e o alto custo do processo, principalmente na regeneração, sejam exaustivamente discutido na literatura (Wang *et al.* 2011; Zhao *et al.* 2012).

A adsorção é considera um método competitivo frente a tecnologia de lavagem com aminas (*Amine Scrubbing*). Nesta área, os avanços foram significativos principalmente com o desenvolvimento de novos materiais adsorventes e



de novas estratégias nos processos de separação (Sayari *et al.* 2011; Samanta *et al.* 2012).

Tradicionalmente as zeolitas e carbonos ativados têm sido amplamente utilizados para separação de gases. No entanto, aplicações industriais em condições severas de temperatura, baixa pressão parcial e/ou com presença de umidade, por exemplo, esses materiais são limitados apresentando baixas capacidades adsorptivas e seletividade para o dióxido de carbono.

Paralelo a isso, sílicas mesoporosas como MCM-41, MCM-48 e SBA-15 estão em evidência devido suas possíveis aplicações como adsorventes ou suportes catalíticos para adsorção de gás, separação de fases, catálise, preparação de materiais nanoestruturados entre outras (Coasne *et al.* 2006). Estes materiais são obtidos através de um mecanismo que envolve a formação de molde de surfactantes ou copolímeros de bloco de micelas numa mistura composta de uma fonte de solvente e de sílica (Schumacher *et al.* 2006) apresentando uma matriz de poros regulares com distribuição de diâmetro com um valor médio que pode variar entre 2 e 20 nm, dependendo das condições de síntese (Soler-Illia *et al.* 2002).

Visando o estudo preliminar na separação de CO₂ em correntes de gases contendo principalmente N₂, esse estudo é direcionado para o desenvolvimento de um modelo atômico realístico da sílica mesoporosa MCM-41 e o estudo teórico da adsorção seletiva de CO₂ em diferentes condições de temperatura e pressão.

2. MODELOS E MÉTODOS

2.1. Interações Intermoleculares

A energia total do sistema MCM-41/adsorbato (E) é expressa pela soma das energias de interação entre o adsorvente-adsorbato (E_{SF}) e adsorbato-adsorbato (E_{FF}) como mostra a equação 1:

$$E = E_{SF} + E_{FF} \quad (01)$$

As interações entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente (sólido-fluido) e entre as moléculas de adsorbato (fluido-fluido) foram modeladas pelo potencial 12-6 de Lennard-Jones (LJ12-6) que leva em conta parâmetros

geométricos (σ_{ij}) e energéticos (ϵ_{ij}). As contribuições de interações eletrostáticas são também contabilizadas para o cálculo de energia total do sistema (U_{ij}), como mostra a Equação (2).

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (02)$$

Onde os parâmetros de interação cruzada são calculados pela regra de mistura de Lorentz – Berthelot.

2.1. MCM-41

O modelo da sílica mesoporosa foi construído com base no trabalho proposto por Ho *et al.* (2011). Inicialmente a caixa de simulação foi definida com 42.8 x 64.2 x 42.8 Å³ preenchida pela matriz amorfa de cristobalita SiO₂ (ver Figura 1a). Em seguida, construiu-se quatro poros cilíndricos e simétricos no interior da caixa com raio igual a 17.5 Å formando um arranjo hexagonal. A etapa de construção dos poros cria átomos insaturados de Si e O no interior da sílica, modificando a hibridização original do material. Assim, átomos de O e H são inseridos aleatoriamente evitando-se sempre ligações Si(OH)₃. Como resultado, a estrutura da MCM-41 gerada apresenta aproximadamente 6-8 hidroxilas/nm² e célula unitária H₆₂₇O₁₈₅₇Si₇₆₄ (ver Figura 1b) similar aos estudos teóricos de Builes & Vega (2012) e Jing *et al.* (2013). A etapa de otimização geométrica da estrutura foi conduzida utilizando o campo de força universal (UFF). Após a otimização, o modelo da MCM-41 foi caracterizado teoricamente por difração de raio-X para verificar similaridades entre dados experimentais de adsorventes reais com o modelo construído. Outras propriedades estruturais como volume acessível (A³) e área superficial (A²) são especuladas através da abordagem de Connolly (1983) utilizando a molécula de CO₂ como sonda com raio de van der Waals proposto por Vishnyakov *et al.* (1999).

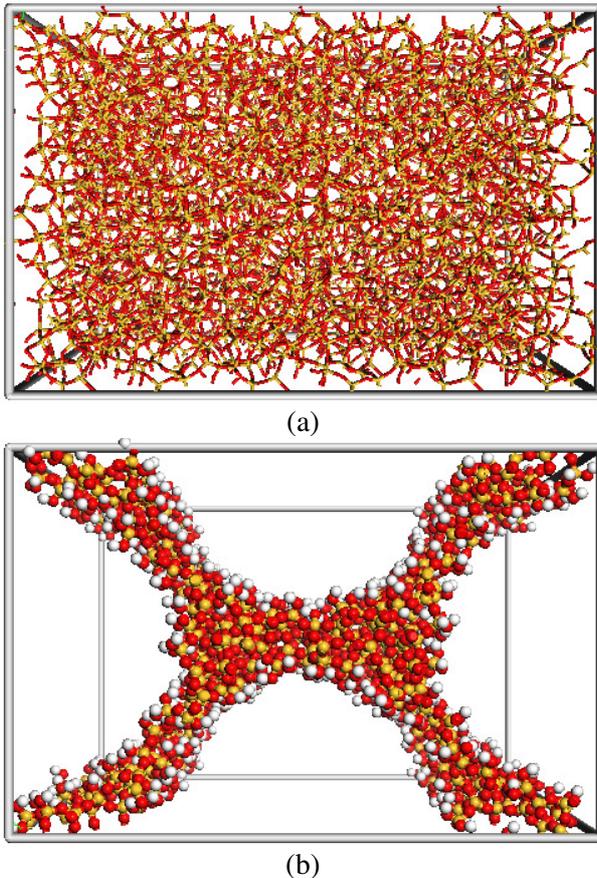


Figura 1. Visualização do adsorvente construído: (a) criação da caixa de simulação, (b) criação dos poros.

O campo de força *Dreiding* foi utilizado para modelar o potencial LJ12-6 do adsorvente e as cargas parciais foram utilizadas de acordo com o estudo de Zhuo *et al.* (2008), prevista por cálculos semi-empíricos utilizando DFT (*Density Functional Theory*) como observado na Tabela 1.

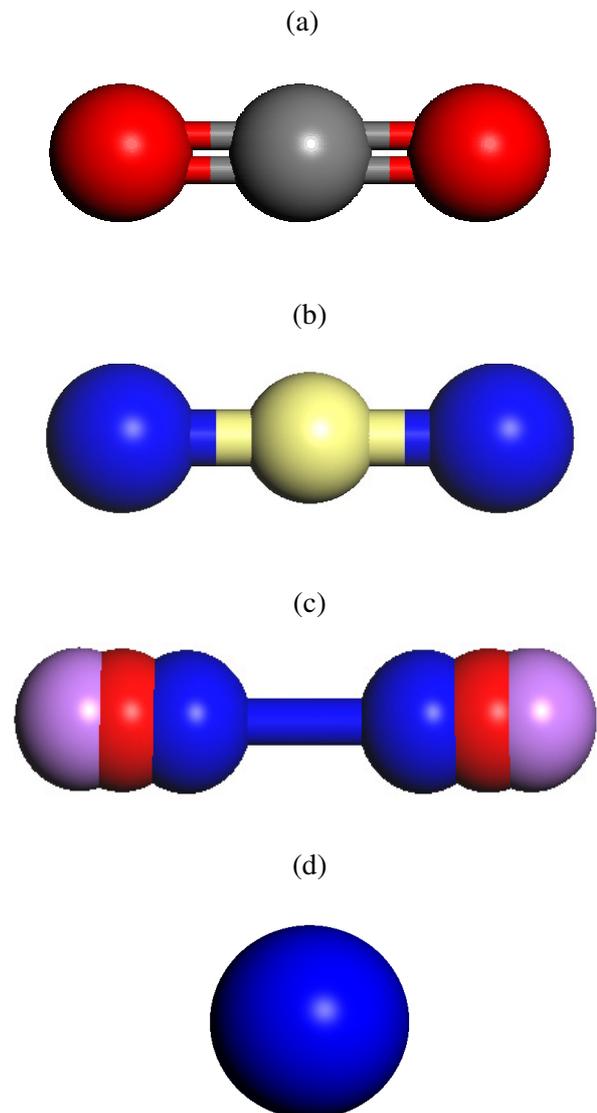
Tabela 1. Parâmetros LJ12-6 para o modelo da MCM-41.

Sítio	σ_{ss} (Å)	ϵ_{ss} (kcal/mol)	q(e)
Si	3.804 ^a	0.3097 ^a	+0.1222 ^b
O	3.033 ^a	0.0956 ^a	-0.06157 ^b
H	2.846 ^a	0.0152 ^a	+0.03199 ^b

a - Mayo *et al.* (1990); b - Zhuo *et al.* (2008).

2.2. Adsorbatos (CO₂ e N₂)

O gás carbônico foi representado pelo modelo átomo-átomo proposto por Harris & Yung (1995) com distância de ligação (C-O) de 1.16 Å. A escolha desse modelo se deve pela extensiva utilização do mesmo em estudos teóricos envolvendo processos adsorptivos. Para o N₂, especulou-se diferentes modelos moleculares e avaliou-se o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Os modelos escolhidos foram de Murthy *et al.* (1980), Kaneko *et al.* (1994), Ravikovitch *et al.* (2000) e Jing *et al.* (2013). A Figura 2 mostra a representação molecular dos adsorbatos construídos e a Tabela 2 os parâmetros LJ12-6.



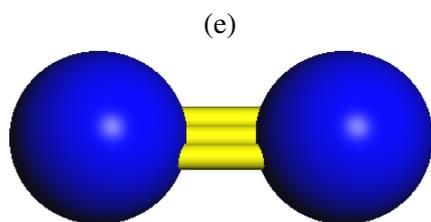


Figura 2. Visualização dos adsorbatos construídos: (a) CO₂; (b) N₂ – Modelo de Murthy; (c) N₂ – Modelo de Kaneko; (d) N₂ – Modelo de Ravikovitch; (e) N₂ – Modelo de Jing.

Tabela 2. Parâmetros LJ12-6 para os adsorbatos.

Sítio	σ_{ff} (Å)	ϵ_{ff} (kcal/mol)	q(e)
C	2.757 ^a	0.055 ^a	+0.652 ^a
O	3.033 ^a	0.159 ^a	-0.326 ^a
N _m	3.320 ^b	0.0724 ^b	-0,4080
Dummy	-----	-----	+0,816
N _k	3,318 ^c	0,0751 ^c	-----
Dummy ¹	-----	-----	+0,373
Dummy ²	-----	-----	-0,373
N _r	3.651 ^d	0.2017 ^d	-----
N _j	3.263 ^b	0.0773 ^b	-----

a - Harris & Yung (1995); b - Murthy *et al.* (1980); c - Kaneko *et al.* (1994); d - Ravikovitch *et al.* (2000); e - Jing *et al.* (2013).

2.3. Detalhes da simulação

As simulações avaliaram o número médio de moléculas por adsorção cujo potencial químico das fases se equivalem no equilíbrio a uma temperatura e pressão conhecida. Para isso, recorreu-se ao ensemble grande canônico (GCMC) utilizando-se o método de Monte Carlo para o cálculo da

adsorção, utilizando-se movimentos típicos de criação, extinção, rotação e translação. Utilizou-se 2 milhões de iterações nas simulações de adsorção como passos de produção e equilíbrio. O método de Ewald foi utilizado para cálculo das contribuições eletrostáticas com distância de corte de 18.5 Å para interações de curto alcance e precisão de 0.001 kcal mol⁻¹. Os ensaios foram realizados utilizando apenas uma célula unitária considerando-se a caixa de simulação rígida e com condições periódicas em todas as direções (xyz).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Propriedades da MCM-41

As principais propriedades da MCM-41 desenvolvida são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades da MCM-41.

Propriedade	Valor
Tamanho da célula (Å)	(42.8x64.2x42.8)
Angulação da malha (°)	(90, 90, 90)
Volume da célula (Å ³)	1175.19
Volume livre (Å ³)	77148.29
Volume ocupado (Å ³)	40731.12
Área da superfície (Å ²)	12731.93

Pela análise de difração de raio-X, observa-se a presença dos três picos característicos de intensidade $2\theta = 2.50, 3.60$ e 4.65 com difrações em (100), (110) e (200) da superfície típico do adsorvente MCM-41 em um arranjo hexagonal como observado na Figura 3. Essa análise indica que a metodologia escolhida para a construção do modelo da sílica foi bem sucedida.

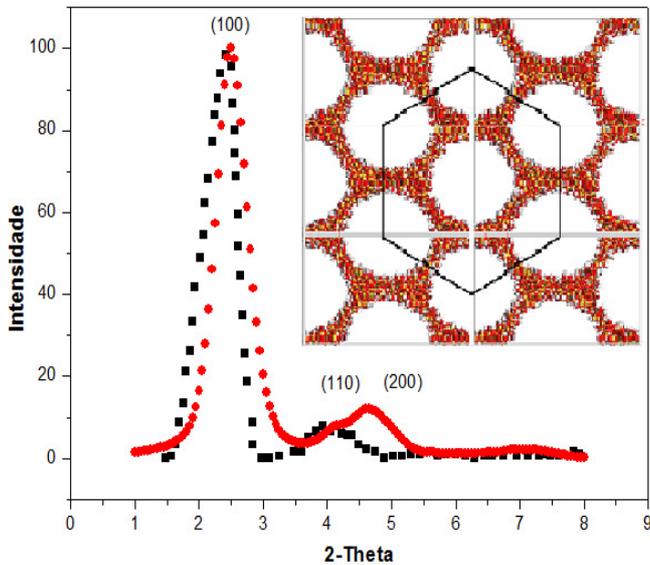


Figura 3. Comparação entre o raio-X padrão do MCM-41 com o do cristal (■ experimento; ● simulado).

3.2. Adsorção monocomponente de CO₂ e N₂

As Figuras 4a e 4b mostram os resultados das isotermas monocomponentes de CO₂ e N₂ simuladas em comparação com dados experimentais. Observa-se que a quantidade de CO₂ adsorvida é levemente superestimada, principalmente acima de 100 kPa, encontrando-se capacidades de adsorção teóricas de CO₂ iguais a 0.24, 0.93 e 4.24 mmol/g em 10, 100 e 1000 kPa. O erro relativo não é superior a 17% em toda faixa de pressão. Para o N₂, os modelos investigados conseguem representar bem o perfil de adsorção até a pressão de 700 kPa, no entanto em pressões próximas a 1 bar os modelos são deficientes. Observa-se que o modelo de Ravikovitch *et al.* (2000) é o que melhor representa o experimento. Possivelmente na adsorção de N₂ o efeito eletrostático não tem grande contribuição no cálculo da energia total do sistema, favorecendo assim modelos com melhor empacotamento, ou seja, na forma de átomo unitário. Assim, encontra-se capacidades de adsorção teóricas de N₂ iguais a 0.022, 0.174 e 1.217 mmol/g em 10, 100 e 1000 kPa. Erros abaixo de 7% são encontrados a baixa pressão, no entanto em elevadas pressões evidencia-se erros em até 13%. Suaves diferenças entre os dados simulados e experimentais podem estar associado a idealidade do adsorvente

construído, haja vista o mesmo ser considerado simétrico e sem imperfeições, diferente do experimento. Além disso destaca-se que o adsorvente foi parametrizado com um campo de força genérico (*Dreiding*) não atentando-se para o estudo detalhado das interações cruzadas (adsorbato-adsorvente), uma vez que a mesma regra de mistura assumida é utilizada para todo o sistema.

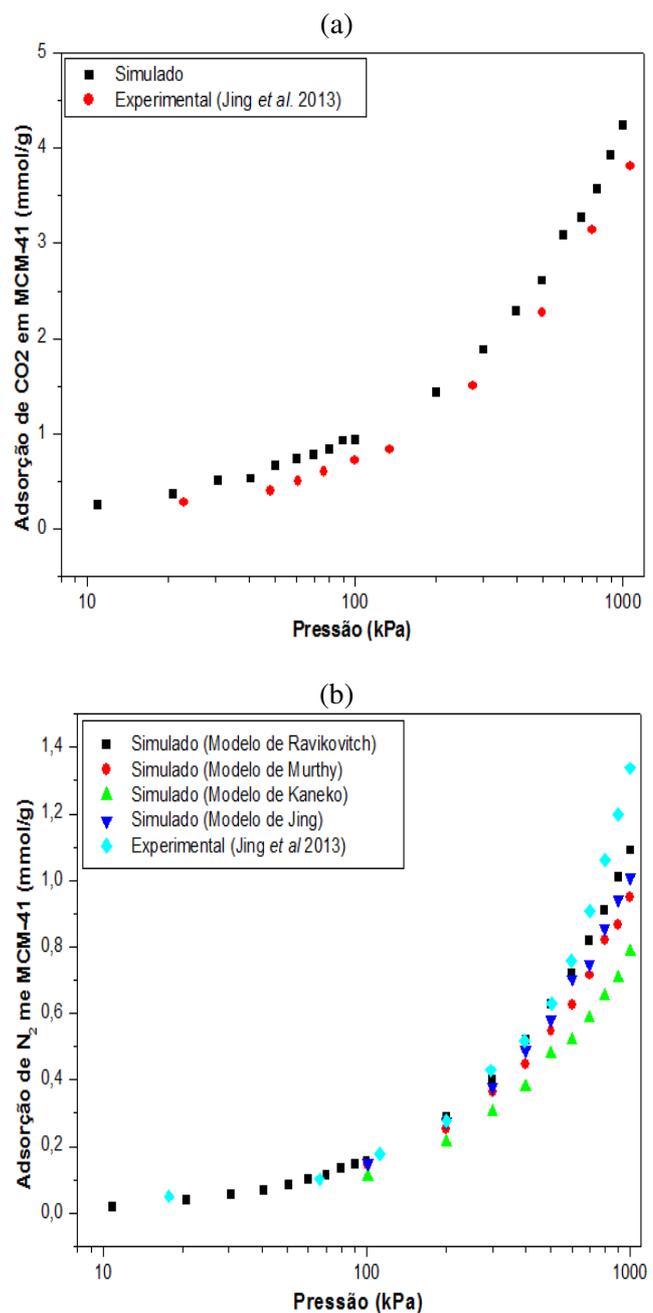


Figura 4. Comparação entre os dados simulados e experimentais a 298K: (a) adsorção de CO₂; (b) adsorção de N₂.



3.3. Adsorção de mistura CO₂ e N₂

O gás de combustão é simulado nesse estudo por uma corrente de gases contendo 15% de CO₂ e 85% de N₂ em fração molar. A Figura 5 mostra os resultados de adsorção multicomponente na MCM-41 em duas temperaturas. Os resultados apontam capacidades de adsorção inferiores em relação a Figura 4, principalmente para o N₂ em elevadas pressões. Além disso observa-se que a adsorção de CO₂ é extremamente afetada com o aumento da temperatura.

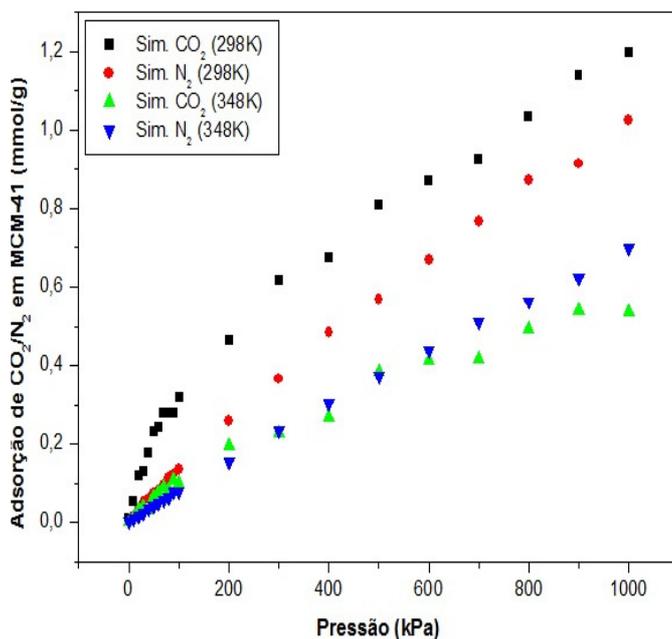


Figura 5. Isothermas de adsorção de mistura CO₂/N₂ a 298K e 348K.

Na Figura 6 observa-se adsorção preferencial do CO₂ em relação ao N₂, encontrando-se seletividades teóricas (1 bar) iguais a 6,6 e 4,4 a 298 e 348K, respectivamente. Isso pode ser explicado pelo elevado momento quadrupolar, polarizabilidade e natureza ácida da molécula de CO₂, conseqüentemente maior contribuição eletrostática no cálculo de energia do sistema (Pillai *et al.* 2012). Resultados similares foram reportados nos estudos de Zhuo *et al.* 2008 e Jing *et al.* 2013. Além disso observa-se que a seletividade é extremamente afetada com o aumento da temperatura, no entanto com o aumento da pressão o sistema só observa grandes diferenças a em baixas temperaturas (ver Figura 6a,b).

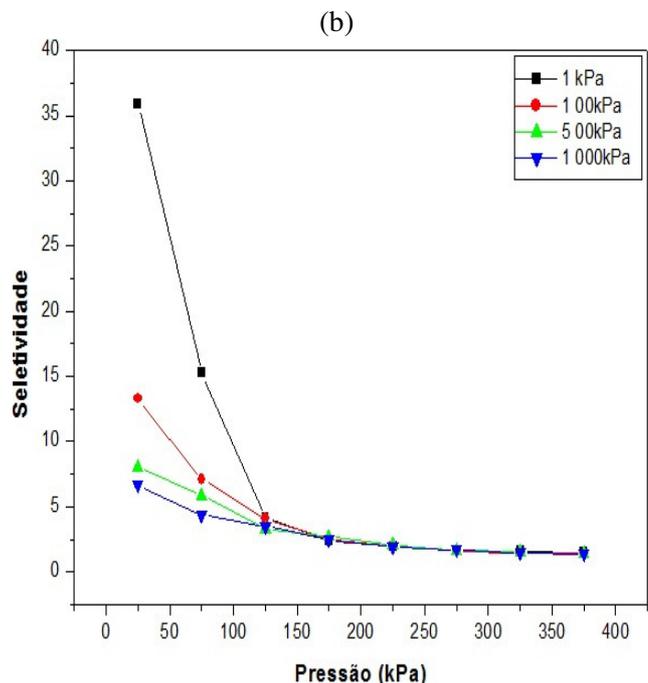
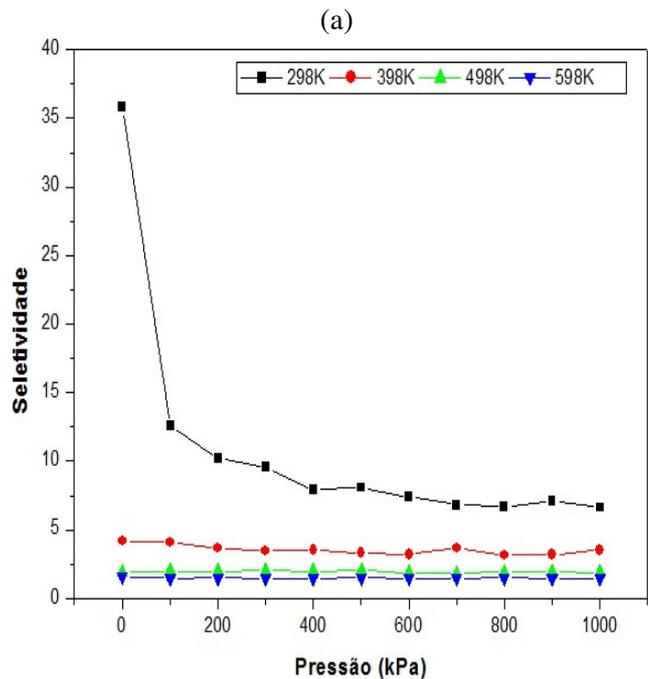


Figura 6. Estudo da seletividade de CO₂/N₂: (a) influência da temperatura; (b) influência da pressão.

4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi desenvolvido um modelo da MCM-41 esculpindo poros de 17.5 Å no interior da matriz amorfa de cristobalita. O padrão



DRX simulado mostra 3 picos característico da sílica mesoporosa constatando que a metodologia utilizada foi eficiente. Assim, foi possível representar o perfil de adsorção monocomponente de CO₂ e N₂ a 298K. Observou-se adsorção preferencial de CO₂ em todo intervalo de pressão e temperatura estudado. Isso deve possivelmente a uma elevada interação eletrostática do CO₂/MCM-41, diferente do azoto. A seletividade de CO₂/N₂ cai rapidamente com o aumento da temperatura e atinge uma constante a temperaturas elevadas, concluindo-se que a temperatura é um fator dominante para governar o seletividade, diferente da pressão que tem forte influência apenas em baixas temperaturas.

5. REFERÊNCIAS

- BUILES, S.; VEGA, L. F. Understanding CO₂ capture in Amine-Functionalized MCM-41 by molecular simulation. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, p. 3017-3024, 2012.
- COASNE, B.; GALARNEAU, A.; RENZO, F.; PELLENQ, J. M. Gas adsorption in mesoporous micelle-templated sílicas: MCM-41, MCM-48, and SBA-15. *Langmuir*, v. 22, p. 11097-11105, 2006.
- FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D. Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v.2, p. 9-20, 2008.
- HARRIS, J. G.; YUNG, K. H. Carbon dioxide's liquid-vapour coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. *J. Phys. Chem.*, v. 99 p. 12021-12024, 1995.
- HO, L. N.; PELLITECO, J. P.; PORCHERON, F.; PELLENQ, R. J. M. Enhanced CO₂ solubility in hybrid MCM-41: molecular simulation and experiments. *Langmuir*, v. 27, p. 8187-8197, 2011.
- JING, Y.; WEI, L.; WANG, Y.; YU, Y. Molecular simulation of MCM-41: Structural properties and adsorption of CO₂, N₂ and flue gas. *Chemical Engineering Journal*, v. 220, p. 264-275, 2013.
- KANEKO, K.; CRACKNELL, R. F.; NICHOLSON, D. Nitrogen adsorption in slit pores at ambient temperature: Comparison of simulation and experiment. *Langmuir*, v. 10, p. 4606-4609, 1994.
- MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD III, W. A. Dreiding: A generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.*, v. 94, 8897-8909, 1990.
- MURTHY, C. S.; SINGER, K.; KLEIN, M. L.; McDONALD, I. R. Pairwise additive effective potentials for nitrogen. *Mol. Phys.*, v. 41, p. 1387-1399, 1980.
- PILLAI, R. S.; PETER, S. A.; JASRA, R. V. CO₂ and N₂ adsorption in alkali metal ion exchanged X-faujasite: grand canonical monte carlo simulation and equilibrium adsorption studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 162, p. 143-151, 2012.
- RAVIKOVITCH, P. I.; VISHNYAKOV, A.; RUSSO, R.; NEIMARK, A. V. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. *Langmuir*, v. 16, p. 2311-2320, 2000.
- ROCHELLE, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science*, v. 325, p. 1652-1654, 2009.
- SAMANTA, A.; ZHAO, A.; SHIMIZU, G. K. H.; SARKAR, P.; GUPTA, R. Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, v.51, p. 1438-1463, 2012.
- SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 760-774, 2011.
- SCHUMACHER, C.; GONZALEZ, J.; PÉREZAMENDOZA, M.; WRIGHT, P. A.; SEATON, A. Design of hybrid organic/inorganic adsorbents based on Periodic Mesoporous Silica. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 5586-5597, 2006.
- SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and



hierarchical structures. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 4093-4138, 2002.

VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Molecular levels models for CO₂ sorption in nanopores. *Langmuir*, v. 8736-8742, 1999.

WANG, M.; LAWAL, A.; STEPHENSON, P.; SIDDEERS, J.; RAMSHAW, C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 1609-1624, 2011.

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

ZHAO, B.; SU, Y.; TAO, W.; LI, L.; PENG, Y. Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 9, p. 355-371, 2012.

ZHUO, S.; HUANG, Y.; HU, J.; LIU, H.; HU, Y.; JIANG, J. Computer simulation for adsorption of CO₂, N₂ and flue gas in a mimetic MCM-41. *J. Phys. Chem.*, v. 112, p. 11295-11300, 2008.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFC (Universidade Federal do Ceará), ANP (Agência Nacional do Petróleo) e ao CNPQ pelo apoio financeiro.