



# PREDIÇÃO DE COMPORTAMENTO AZEOTRÓPICO: MODELOS DE OCUPAÇÃO DE MÚLTIPLOS SÍTIOS *versus* MODELOS DE SOLUÇÃO DE VAZIOS

S. Arvelos<sup>1</sup>, L. L. Romanielo<sup>1</sup>

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia  
Avenida João Naves de Ávila, 2121 – CEP: 38408-144 – Uberlândia- MG – Brasil  
Telefone: (34) 3239-4189 – Fax: (34) 3230-9400 – Email: [lucienne@ufu.br](mailto:lucienne@ufu.br)

**RESUMO:** Com os modelos disponíveis na literatura ainda não se consegue prever quantitativamente a adsorção de todos os sistemas azeotrópicos reportados na literatura. Visando o desenvolvimento e melhorias de modelos este trabalho visa estudar o impacto do campo do sólido, do tamanho relativo das moléculas e das interações laterais sobre o comportamento azeotrópico na adsorção. Neste sentido foram selecionados os modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) e de Solução de Vazios (VSM). Os resultados mostram que o tamanho relativo das moléculas é uma variável de grande importância na descrição do comportamento azeotrópico, assim como as interações laterais e que o uso do modelo NRTL no modelo VSM gera uma maior dificuldade na estimação dos parâmetros de puro, sem levar a uma redução dos desvios obtidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** adsorção binária; Comportamento azeotrópico, MSOM, VSM

**ABSTRACT:** It is not yet possible to predict quantitatively the adsorption of all azeotropic systems reported in the literature using the models available in the literature. For the development and improvement of some models, this paper aims to study the impact of the field of the solid, the relative size of the molecules and lateral interactions under the azeotropic behavior in adsorption. In this sense, the models of Multi-site Occupancy Model (MSOM) and Vacancy Solution (VSM) were selected. The results show that the relative size of molecules is a very important variable in the description of the azeotropic behavior, as well as the lateral interactions. Using the NRTL model with VSM model generates an increase in the difficulty of estimating the parameters of the pure substances, without a reduction of the deviations obtained.

**KEYWORDS:** adsorption of binaries; azeotropic behavior; MSOM, VSM.

## 1. INTRODUÇÃO

A adsorção é uma importante operação unitária, bastante utilizada no controle de poluentes, na indústria do petróleo, na separação de produtos de química fina e farmacêuticos.

Na prática, os processos de adsorção envolvem o tratamento de misturas multicomponentes, as quais muitas vezes exibem conduta altamente não ideal. Porém, os modelos teóricos já desenvolvidos ainda não conseguem prever, quantitativamente os sistemas que apresentam azeotropismo.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos relativos ao campo do sólido, do tamanho relativo das moléculas e das interações laterais especialmente nos sistemas que apresentam comportamento azeotrópico. Para tanto os modelos de Múltiplos Sítios (MSOM) e de Solução de Vazios (VSM) foram selecionados. Para elucidar como cada variável é ponderada nos modelos este trabalho revisita a formulação original e pequenas modificações aos modelos originais. As diferentes formas para contabilizar as variáveis de interesse foram implementadas para avaliar a adsorção dos componentes puros e suas misturas binárias. A apresentação e discussão destas formas é apresentada a seguir.



## 2. DESCRIÇÃO DOS MODELOS

### 2.1. Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios - MSOM

O modelo MSOM foi proposto originalmente por Honing e Mueller (1962). A premissa do modelo MSOM é que as moléculas podem adsorver-se em um ou mais sítios em um sólido homogêneo. O que diferencia os modelos são as aproximações utilizadas para contabilizar o número de estados configuracionais do sistema e a energia configuracional média. Neste trabalho, duas diferentes equações para o modelo MSOM foram utilizadas. A primeira delas é o equacionamento apresentado por Nitta *et al.* (1984), que utilizaram a aproximação de Bragg-Williams para determinar o número de estados configuracionais com distribuição aleatória das moléculas para contabilizar a energia configuracional. O modelo, já estendido para misturas multicomponentes é escrito:

$$y_i PK_i \varphi_i r_i = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-r_i \sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (1)$$

sendo

$$\theta_i = \frac{r_i N_i}{M}$$

na qual

M = parâmetro relativo a capacidade máxima de adsorção do sólido,

$r_i$  = o número de sítios ocupados pela molécula

$N_i$  = quantidade adsorvida de  $i$  por massa de sólido;

$u_{ik}$  = o parâmetro de interação intermolecular entre um par de moléculas adsorvidas em sítios vizinhos;

$K_i$  = parâmetro relativo à interação adsorvente-adsorvato .

O segundo equacionamento utilizado foi a modificação do modelo MSOM de Nitta, apresentada por Romanielo *et al.* (1992). A modificação está associada ao uso da aproximação de Guggenheim para contabilizar o número de estados configuracionais . A isoterma do modelo na forma multicomponente é escrita:

$$y_i PK_i \varphi_i r_i = \frac{\theta_i (1 - \sum_k \beta_k \theta_k)^{(r_i-1)}}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-\frac{\bar{a}_i}{2} \sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{r_i}{2} \sum_k \frac{\bar{a}_k}{r_k} \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (2)$$

sendo

$$\beta_i = 2 \frac{(r_i - 1)}{Z r_i}$$

$$\bar{a}_i = \frac{(r_i(Z - 2) + 2)}{Z}$$

sendo  $Z$  a área externa à molécula, a qual é afetado pelo número de coordenação  $Z$ , que indica o número de vizinhos.

Em ambos os modelos observa-se que a princípio o modelo tem quatro parâmetros, relativos aos componentes puros, a se determinar: M,  $r_i$ ,  $K_i$  e  $u_{ij}$ . O procedimento adotado foi a determinação do parâmetro M através da regressão dos dados experimentais de adsorção da menor molécula do sistema, a qual arbitra-se o valor de  $r$  igual a um. Assim, o parâmetro  $r$ , determinado para as demais moléculas é relativo.

Observa-se ainda que para  $r$  igual a 1 os modelos são idênticos. No entanto, para  $r$  diferente da unidade, os modelos se diferenciam. Observa-se também que neste caso no modelo MSOM modificado o número de coordenação adotado ( $Z$ ) tem impacto tanto na contribuição configuracional quanto na contribuição residual relativa aos parâmetros de interação adsorvato-adsorvato. Assim, foram utilizados dois números de coordenação:  $Z=4$ , como adotado no trabalho original (Romanielo *et al.* (1992) e  $Z=5$ .

### 2.2. Modelo de Solução de Vazios VSM

O modelo VSM, publicado por Suwanayuen e Danner (1980) é a continuação dos trabalhos de Dubinin que introduziu originalmente a ideia da solução de vazios e de Lucassen-



Reynders que posteriormente a conceituaram termodinamicamente, para descrever adsorção em monocamadas, de misturas multicomponentes.

Nesta teoria, a fase adsorvida e a fase gasosa são tratadas como soluções de vazios. O “vazio” é um solvente imaginário ocupando espaços que posteriormente serão ocupados por adsorvatos.

Através do critério de equilíbrio na fase adsorvida e fluida, os autores apresentam a sua isoterma da seguinte forma:

$$y_i P \phi_i = \gamma_i^s x_i^s \exp\left(\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (4)$$

A equação 4 relaciona a fração molar do componente  $i$  em fase gasosa,  $y_i$ , com a quantidade adsorvida do componente  $i$ ,  $x_i^s$ , o qual é baseada na quantidade total adsorvida, incluindo o vazio. A fração molar experimental,  $x_i$ , é baseada na quantidade total de mols considerando a mistura de adsorvatos. A relação entre as duas frações é dada como se segue, considerando uma mistura binária:

$$n_m^{s,\infty} = n_1^s + n_2^s + n_v^s \quad (5)$$

$$n_m^s = n_1^s + n_2^s \quad (6)$$

$$x_i^s = \frac{n_i^s}{n_m^s} = \frac{x_i n_m^{s,\infty}}{n_m^s} = x_i \theta \quad i=1 \text{ ou } 2 \quad (7)$$

$$x_3^s = 1 - x_1^s + x_2^s = 1 - \frac{n_m^s}{n_m^{s,\infty}} = 1 - \theta \quad (8)$$

Conforme demonstrado em Suwanayuen e Danner (1980), a pressão de espalhamento relaciona-se com o coeficiente de atividade do vazio:

$$-\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} - \left[1 + \frac{n_m^{s,\infty} - n_i^{s,\infty}}{n_m^s}\right] \ln(\gamma_3^s x_3^s) \quad (9)$$

E a energia livre de Gibbs padrão de adsorção é definida como na equação (10):

$$\exp\left(\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) = \frac{1}{K_i} n_i^{s,\infty} \lim_{x_i^s \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\gamma_i^s}\right) \quad (10)$$

Assim, observa-se que a forma final da isoterma é dependente do modelo de GE utilizado para contabilizar os coeficientes de atividade dos componentes (adsorvatos e vazio) presentes na fase adsorvida. No modelo VSM original, a equação de

Wilson é utilizada para cálculo dos coeficientes de fugacidade nas equações 10 e 9.

Recentemente, Munakata (2007) desenvolveu uma formulação do VSM baseada no modelo NRTL utilizando 6 parâmetros a serem estimados. Haghtalab e Farzad (2010) manipularam este modelo para substâncias puras utilizando 8 parâmetros. Nieszporek e Banack (2011) reformularam o modelo para superfícies heterogêneas utilizando 6 parâmetros. Todos os autores conseguiram aprimoramento da representação das isotermas de adsorção de puros comparando-o com o VSM original. O presente, trabalho, propõe a utilização da formulação original apresentada Suwanayuen e Danner (1980) apenas substituindo o modelo de Wilson pelo modelo NRTL. Desta forma a isoterma de puro apresenta 5 parâmetros a serem regredidos que são:  $K_i, n_i^\infty, \tau_{1v}, \tau_{v1}$  e  $\alpha$ . No caso da isoterma de misturas a interação entre os adsorvatos foi negligenciada. Observa-se que neste modelo a interação adsorvente adsorvato é ponderada não apenas na constante de Henry ( $K_i$ ) mas também nos parâmetros de interação do adsorvato e vazio.

### 3. METODOLOGIA

Para avaliar os modelos, bem como a influência dos parâmetros no comportamento azeotrópico, foram selecionadas apenas misturas com este tipo de conduta.

A Tabela 1 apresenta a relação das misturas testadas bem como as respectivas referências. Os parâmetros dos componentes puros foram avaliados utilizando-se o software Státistica® 7, utilizando como função objetivo a minimização do quadrado dos desvios relativos.

Para o cálculo da precisão dos dados estimados foi utilizado o desvio médio relativo (DMR(%)) que pode ser definido como mostra a Equação 11:

$$DMR(\%) = \frac{1}{N^o} \left| \left( \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right) \right| * 100 \quad (11)$$

na qual  $P$  indica Pressão e o subscritos  $exp$  e  $calc$ , os valores experimentais e calculados, respectivamente.



**Tabela 1.** Referência bibliográfica e sistemas estudados com principais características

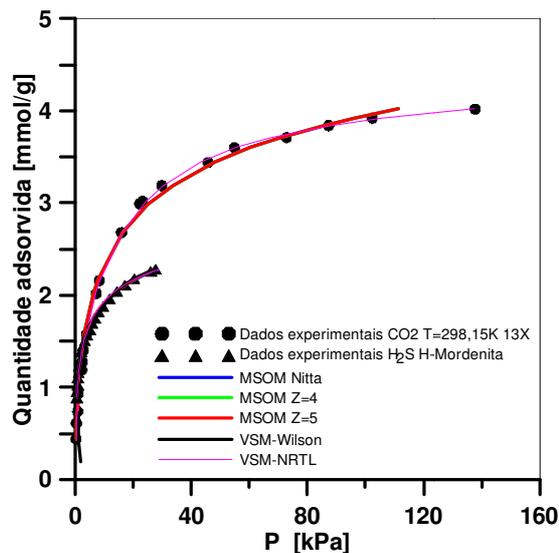
Referência	Sólido	Sistema (1)+ (2)
Talu e Ziebel (1986)	Mordenita	Propano-CO <sub>2</sub> Propano-H <sub>2</sub> S
Hyun e Danner (1982)	Zeólita 13X	Isobutano-etileno Etileno-CO <sub>2</sub>
Yu e Neretnieks (1990)	Carvão ativado	MCH-tolueno Tolueno-IBMC

MCH = metil-ciclo-hexano; IBMC = isobutil-metil-cetona

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Correlação de Puros

A Figura 1 mostra os resultados típicos da correlação dos dados experimentais, apresentados pelos modelos MSOM e VSM.



**Figura 1.** Isothermas de adsorção de etileno em zeólita 13X a 298,15 K (dados de Hyun e Danner, 1982) e de CO<sub>2</sub> em modernita a 303,15 K (dados de Talu e Ziebel, 1986).

Observa-se, que de modo geral, todos os modelos representam bem as isothermas dos componentes puros.

As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam os parâmetros os modelos MSOM de Nitta, Modificado com Z=4 e Modificado com Z=5, respectivamente. Observa-se que para estes modelos MSOM para cada sistema foi determinado

uma capacidade máxima de adsorção, na temperatura dada a partir da regressão da menor molécula, para a qual foi arbitrado  $r$  igual a 1. para estes casos os modelos são idêntios.

**Tabela 2.** Parâmetros para MSOM Nitta estimados para os gases puros

	$r$ [-]	$K$ [P <sup>-1</sup> ]	$w/R$ [K]	DMR (%)
Propano	5,694	0,1728	-115,0	15,6
CO <sub>2</sub>	1	0,0573	-4978,5	14,6
H <sub>2</sub> S	1,441	1,2638	-4749,7	4,0
Etile. T1	1,608	0,3370	-507,5	10,6
Etile. T2	1,699	0,0793	-321,3	7,8
i-but. T1	2,870	14,446	-364,7	23,3
I-but.T2	3,428	0,7221	178,4	14,9
CO <sub>2</sub> T1	1	0,3764	-1463,6	13,4
CO <sub>2</sub> T2	1	0,0926	-1350,3	5,7
Tolueno	1,040	0,2452	-17295	39,3
IBMC	1	0,1230	-14827	27,9
MCH	2,254	0,1909	-5570,6	26,6

$M_{mordenita}=11,096\text{mmol/g}$ ;  $M_{13X}(T1=298,15\text{K})=6,2617\text{mmol/g}$ ;  
 $M_{13X}(T2=323,15\text{K})=6,2878\text{mmol/g}$ ;  $M_c=47,2233$

**Tabela 4.** Parâmetros estimados para MSOM Modificado com Z=4

	$r$ [-]	$K$ [P <sup>-1</sup> ]	$w/R$ [K]	DMR (%)
Propano	5,764	0,1779	-215,3	15,7
CO <sub>2</sub>	1	0,0573	-4978,5	14,6
H <sub>2</sub> S	1,2049	1,2903	-5361,1	4,2
Etile. T1	1,801	0,2971	-380,0	10,2
Etile. T2	1,703	0,0793	-436,3	7,7
i-but.T1	2,870	15,030	-653,1	23,3
i-but. T2	3,429	0,7679	120,8	15,0
CO <sub>2</sub> T1	1	0,3764	-1463,6	13,4
CO <sub>2</sub> T2	1	0,0926	-1350,3	5,7
Tolueno	1,687	0,0689	-5434,6	9,3
IBMC	1	0,1230	-14827	28,0
MCH	2,548	0,0937	-5317,2	27,2

$M_{mordenita}=11,096\text{mmol/g}$ ;  $M_{13X}(T1=298,15\text{K})=6,2617\text{mmol/g}$ ;  
 $M_{13X}(T2=323,15\text{K})=6,2878\text{mmol/g}$ ;  $M_c=47,2233$

As Tabelas 6 e 7 apresentam os parâmetros obtidos para os modelos VSM utilizando as equações de GE de Wilson e NRTL, respectivamente. Os modelos VSM, em geral apresentaram um grande número de mínimos locais, sendo a estimação de parâmetros bastante trabalhosa, em especial para o modelo utilizando a equação de GE NRTL.



**Tabela 5.** Parâmetros estimados para MSOM Modificado com Z=5

	r	K	w/R	DMR
	[-]	[P <sup>-1</sup> ]	[K]	(%)
Propano	5,735	0,1759	-156,5	15,7
CO <sub>2</sub>	1	0,0573	-4978,5	14,6
H <sub>2</sub> S	1,195	1,2927	-5345,1	4,2
Etile. T1	1,800	0,2970	-352,2	10,2
Etile. T2	1,700	0,0793	-409,1	7,7
i-but. T1	2,869	14,796	-572,0	23,3
i-but. T2	3,428	0,7491	142,0	14,9
CO <sub>2</sub> T1	1	0,3764	-1463,6	13,4
CO <sub>2</sub> T2	1	0,0926	-1350,3	5,7
Tolueno	1,768	0,0688	-4727,9	9,4
IBMC	1	0,1230	-14827	27,9
MCH	2,891	0,0932	-3800,4	26,7

M<sub>mordenita</sub>=11,096mmol/g; M<sub>13X</sub>(T1=298,15K)= 6,2617mmol/g;  
M<sub>13X</sub>(T2=323,15K)=6,2878 mmol/g; M<sub>C</sub>=47,2233

da mistura propano (1)-H<sub>2</sub>S (2) em H-Mordenita, a 303,15K e 8,13kPa.

**Tabela 8.** Desvios médios relativos para a adsorção em H-Mordenita.

	Propano(1)+		Propano(1)+	
	CO <sub>2</sub> (2)]		H <sub>2</sub> S (2)]	
	DMR X(1)	DMR Nt	DMR X(1)	DMR Nt
MSOM Nitta	16,87	6,57	31,08	4,32
MSOM Z=4	16,41	6,33	17,00	7,30
MSOM Z=5	16,86	7,45	15,77	8,50
VSM Wilson	28,88	27,80	33,11	22,14
VSM NRTL	24,70	24,07	54,92	25,00

## 4.2. Correlação de Misturas

Os parâmetros estimados a partir das isotermas dos componentes puros foram utilizados para prever o comportamento das misturas binárias.

A Tabela 8 apresenta os desvios médios relativos observados na predição da fração molar adsorvida e quantidade total adsorvida das misturas adsorvidas em H-Mordenita. A Figura 2 apresenta a predição das frações molares e quantidades adsorvidas

As Tabela 9 e 10 apresentam os resultados da predição das misturas binárias adsorvidas em 13X a 298,15k e 323,15K, respectivamente.

A Figura 4 apresenta os resultados observados para a adsorção de isobutano(1)-etileno(2) a 323,15K. Assim, como observado para a mistura propano-CO<sub>2</sub> verifica-se que o menor desvio obtido na predição dos puros pelos modelos VSM não se confirmam na predição dos binários.

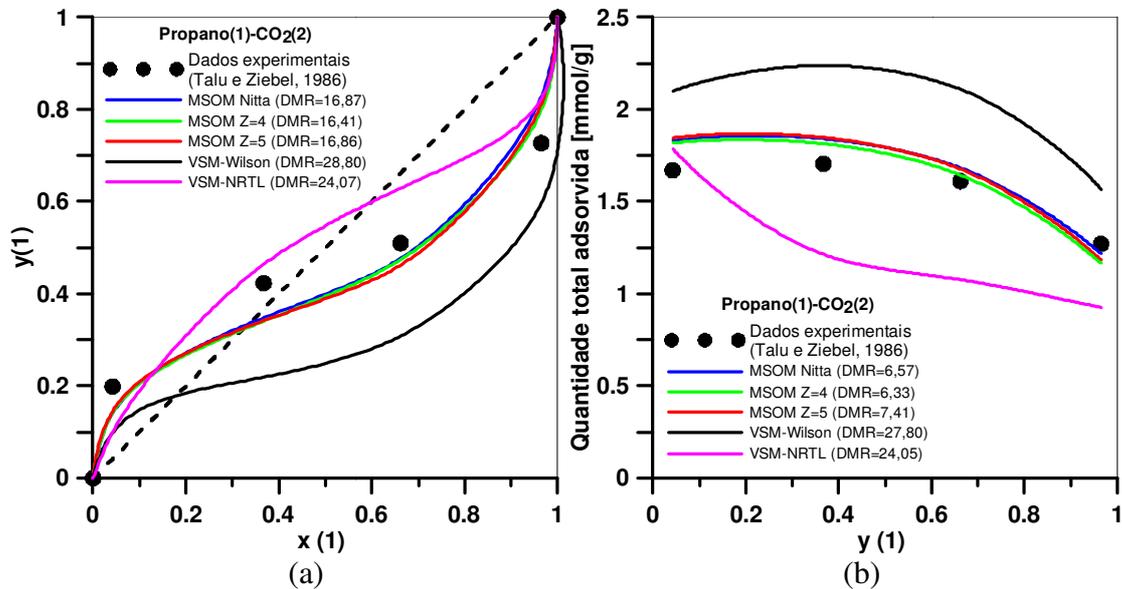
**Tabela 6.** Parâmetros estimados para o modelo VSM usando a equação GE-Wilson

Substância	K [P <sup>-1</sup> ]	Nmax	Δ1v	Δv1	DMR
Propano	1,3131	1,597	6,7119	2,1303	18,0
CO <sub>2</sub>	0,6526	3,22-	0,1810	5,5242	3,2
H <sub>2</sub> S	2,9114	3,959	18,8516	2,8025	7,4
Etileno T1	1,1610	2,969	0,4481	3,3048	7,4
Etileno T2	0,1815	2,831	0,6204	2,2077	6,3
i-butano T1	28,990	2,193	8,4022	2,2959	24,8
i-butano T2	2,6090	1,946	16,3097	0,39743	14,2
CO <sub>2</sub> T1	1,4377	4,392	0,2050	4,8777	6,6
CO <sub>2</sub> T2	0,0745	4,214	0,0390	4,6226	3,7
Tolueno	3,6130	6,296	0,0010	11,6849	7,8
IBMC	0,7507	51,566	0,1588	13,2360	11,0
MCH	1,0830	34,470	0,0560	15,010	4,6



**Tabela 7 -** Parâmetros estimados para o modelo VSM usando a equação GE-NRTL

Substância	K [P <sup>-1</sup> ]	Nmax [mmol/g]	Δ1v	Δv1	α	DMR
Propano	1,1786	1,2586	5,3907	-20,1038	0,37	9,9
CO <sub>2</sub>	0,6022	3,1416	-1,1829	1,1829	0,1	11,0
H <sub>2</sub> S	3,3548	2,3666	5,7739	-2,7469	0,23	3,35
Etileno T1	0,3312	3,1121	5,2189	-1,9823	0,21	7,12
Etileno T2	0,6204	2,831	0,6204	2,2077	0,15	5,15
i-butano T1	18,2650	2,1161	-6,4321	9,1266	0,11	17,9
i-butano T2	0,1800	2,6288	4,7687	-2,8277	0,15	12,8
CO <sub>2</sub> T1	3,3944	5,7885	-4,2740	1,1917	0,36	5,98
CO <sub>2</sub> T2	0,1667	4,1866	-0,8810	0,4093	0,65	4,37
Tolueno	9,2483	3,3303	24,3767	-12,0011	0,04	9,29
IBMC	22,4937	38,6559	-3,5418	3,4725	0,41	4,19
MCH	15,3570	3,5330	-2,6611	1,1115	0,30	4,84



**Figura 2.** Fração Molar e quantidade Total adsorvida da mistura propano(1)-CO<sub>2</sub>(2) em H-Mordenita a 303,15K e 8,13kPa. Dados Experimentais Talu e Zwiebel (1986)

**Tabela 9.** Desvios médios relativos para a adsorção em 13X a 298,15K e 137,8kPa.

	i-butano(1)+ etileno (2)]		Etileno(1)+ CO <sub>2</sub> (2)]	
	DMR X(1)	DMR Nt	DMR X(1)	DMR Nt
	MSOM Nitta	17,15	7,72	10,06
MSOM Z=4	11,33	7,71	7,78	6,58
MSOM Z=5	13,40	4,62	7,87	6,78
VSM Wilson	26,04	9,48	22,19	10,35
VSM NRTL	23,21	43,84	22,21	4,76

**Tabela 10.** Desvios médios relativos para a adsorção em 13X a 323,15K e 137,8kPa.

	i-butano(1)+ etileno (2)]		Etileno(1)+ CO <sub>2</sub> (2)]	
	DMR X(1)	DMR Nt	DMR X(1)	DMR Nt
	MSOM Nitta	8,65	3,65	16,77
MSOM Z=4	6,08	3,67	6,51	5,63
MSOM Z=5	5,96	3,68	6,66	5,74
VSM Wilson	8,79	2,8	31,30	4,28
VSM NRTL	17,00	27,66	31,50	11,78

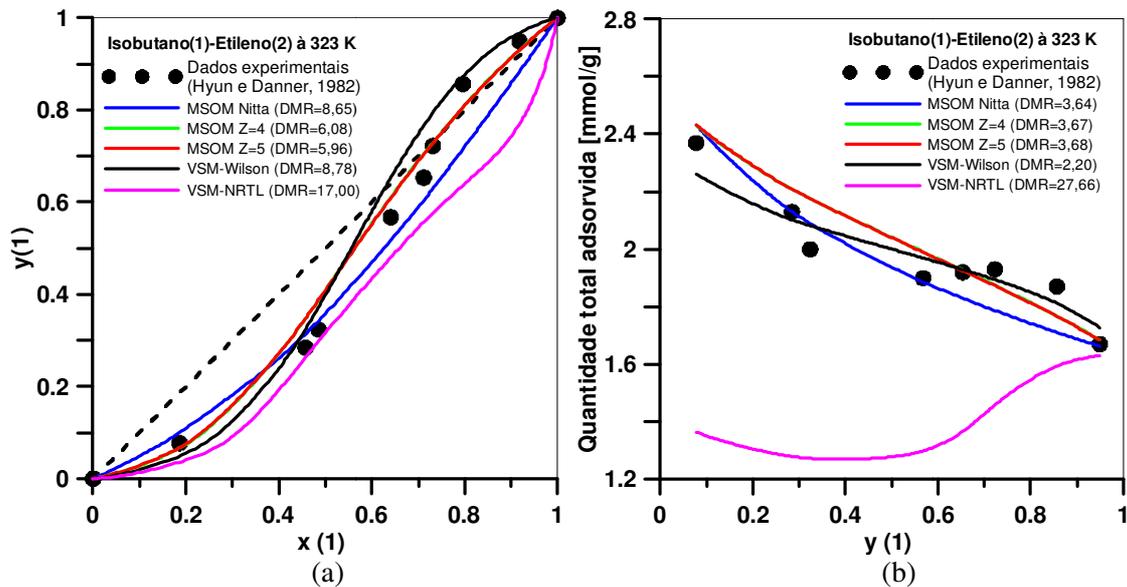


Figura 3. Fração Molar (a) e quantidade total adsorvida (b) da mistura i-butano(1)-etileno(2) em 13X a 323,15K e 137,8kPa. Dados Experimentais Hyun e Danner (1982).

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos na predição da adsorção em Carvão ativado. Observa-se que o modelo VSM utilizando a equação GE-Wilson apresentou o menor desvio para a mistura metilciclohexano(1)-tolueno(2), porém não apresenta desempenho semelhante para a mistura Tolueno (10-IBMC(2), que apresenta a inversão de seletividade.

Tabela 11. Desvios médios relativos para a adsorção em 13X a 298,15K e 137,8kPa.

	MCH(1)+ Tolueno (2)]		Tolueno(1)+ IBMC(2)]	
	DMR X(1)	DMR Nt	DMR X(1)	DMR Nt
MSOM Nitta	14,04	26,56	12,51	13,09
MSOM Z=4	16,93	23,87	5,28	19,96
MSOM Z=5	18,91	25,99	4,86	20,95
VSM Wilson	8,27	10,07	21,5	24,5
VSM NRTL	43,34	11,78	73,53	13,29

As Figuras 4 e 5 apresentam respectivamente, o diagrama de fases e quantidade total adsorvida da mistura tolueno(1)-IBMC(2) em carvão ativado a 298,15K e 1E-5 atm.

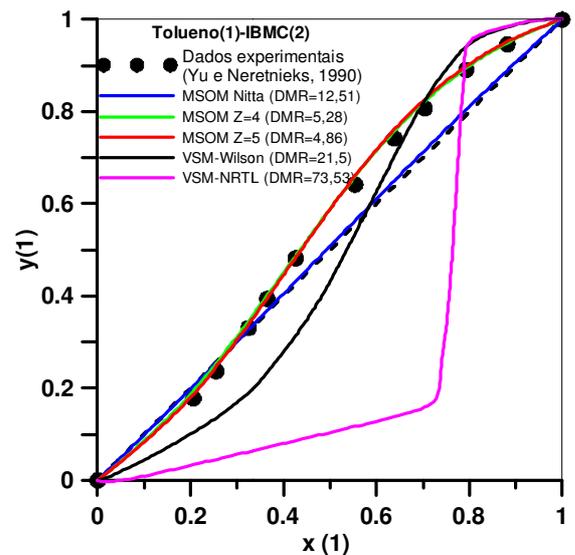
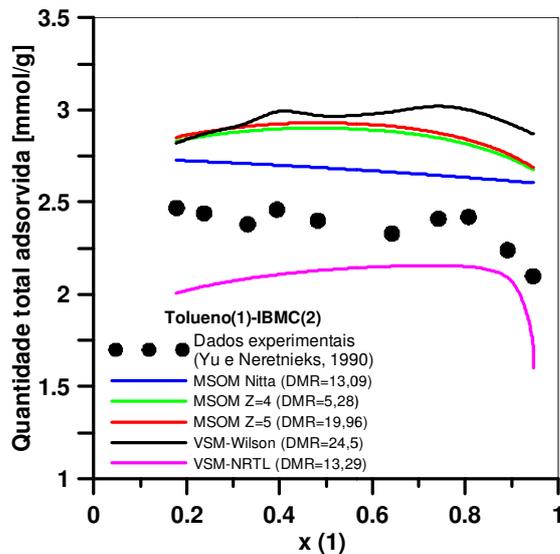


Figura 4. Fração molar adsorvida versus fração molar na fase gasosa para a mistura Tolueno(1)-IBMC(2) em Carvão ativado a 298,15K e 1E-5atm.

Embora, ambos os modelos tenham predito a inversão de fases observada para os sistemas reportados, os modelos MSOM apresentaram, na média um menor desvio na predição tanto da fração molar adsorvida quanto da quantidade total adsorvida. Tal fato indica que o tamanho relativo das moléculas é uma variável muito importante na inversão da seletividade.



**Figura 5.** Quantidade Total adsorvida da mistura Tolueno(1)-IBMC(2) em Carvão ativado a 298,15K e 1E-5atm.

## 5. CONCLUSÃO

Pelos resultados observados pode-se concluir que:

- Apesar dos modelos de Solução de vazios (VSM) testados, apresentarem um maior número de parâmetros, os mesmos não apresentaram uma melhoria significativa em relação à correlação dos componentes puros, cabendo ainda destacar que a estimação dos parâmetros, para estes modelos foi bastante difícil uma vez que o modelo leva a uma superfície com múltiplos mínimos locais.
- Os modelos MSOM apresentaram, de modo geral, uma melhor predição das frações molares e quantidades adsorvidas para as misturas testadas. tal fato, indica a grande importância da variável tamanho relativo das moléculas.
- O número de coordenação do látice, atribuído ao modelo MSOM modificado por Romanielo et al (1992) aparentemente apresenta maior importância para maiores diferenças de tamanho relativo das moléculas.

## 6. REFERÊNCIAS

- HAGHTALAB, A.; FARZAD, S. A new gas adsorption isotherm using the vacancy solution theory and NRTL coefficient model. *Fluid Phase Equilib.*, v. 292, p. 36-41, 2010.
- HYUN, S. H. e DANNER, R. P. Equilibrium Adsorption Of Ethane, Ethylene, Isobutane, Carbon D oxide And Their Mixtures. *J. Chem Eng. Data*, v. 27, p.196-200, 1982.
- MUNAKATA, K. Vacancy solution model formulated by NRTL equation for correlation of adsorption equilibria. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 40, p. 398-407, 2007.
- NIESPOREK, K.; BANACH, T. The improved NRTL adsorption isotherm for the case of energetically heterogeneous solid surfaces. *Fluid Phase Equilib.*, v. 306, p. 212-218, 2011.
- NITTA, T., SHIGETOMI, T; KURO-OKA, M. E; KATAYAMA, T. An Adsorption Isotherm Of Multi-Site Occupancy Model For Homogeneous Surface. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 17, p. 39-44, 1984.
- ROMANIELO, L. L., TAVARES F. W. E KRISHNASAMY, R. A Simple Multi-Site Occupancy Model For Multicomponent Adsorption Isotherms. Anais III Equifase p. 701, Oaxaca, México, 1992.
- SUWANAYUEN, S.; DANNER, R. P. A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory, *AIChE J.*, v.26, p. 68-76, 1980.
- TALU, O; ZWIEBEL, I. Multicomponent Adsorption Equilibria of Nonideal Mixtures. *AIChE J.*, v. 32, p. 1263-1270, 1986.
- YU, J.; NERETNIEKS, I. Single Component and Multicomponent Adsorption Equilibria on Activated Carbon of Methylcyclohexane, Toluene, and Isobutyl Methyl Ketone. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 220-231, 1990.