



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS CÁTIOS DE COMPENSAÇÃO NA ADSORÇÃO DE NITROGENIO VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR.

V. A. M. Gomes; A. E. O. Lima; H. R. Peixoto; S. M. P. de Lucena¹

Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará (UFC)

Campus do Pici, bloco 709 – CEP 60455-760 – Fortaleza - CE – Brasil

¹Email: lucena@ufc.br

RESUMO: Isotermas de adsorção para o zeolito X foram calculadas utilizando diferentes cátions de compensação: monovalentes (Na, Li e K) e bivalentes (Ca, Mn, Sr e Ba). Inicialmente a adsorção em NaX foi calculada gerando um conjunto de parâmetros de campo de força baseado no Campo de Força Universal (UFF). Em seguida os parâmetros para os cátions de compensação provenientes do UFF foram comparados com parâmetros calculados a partir da regra de transferibilidade. Bons resultados foram obtidos para os cátions monovalentes utilizando o UFF, enquanto o para os cátions bivalentes nenhum modelo se mostrou satisfatório. A comportamento observado nas isotermas experimentais foi obedecida.

PALAVRAS-CHAVE: Simulação Molecular, Faujasitas, Cations de compensação.

ABSTRACT: Adsorption isotherms for X-faujasite were calculated using extra-framework cations different cations: monovalent (Na, Li and K) and bivalent (Ca, Mn, Sr and Ba). Initially the adsorption in NaX was calculated generating a force field based in the Universal Force Field (UFF). Then the parameters for the extra-framework cations from the UFF were compared with parameters calculated from the rule of transferability. Good results were obtained for the monovalent cations using the UFF, while for the bivalent cations no template proved to be satisfactory. The behavior observed in the experimental isotherms was obeyed.

KEYWORDS: Molecular simulation, X-faujasite, extra-framework cations.

1. INTRODUÇÃO

As zeolitas são materiais microporosos que possuem grande leque de aplicações industriais, sendo utilizadas em processos catalíticos, separação de compostos orgânicos, estocagem de gás e extração de íons (Corma, 2003). Nos últimos anos muitos estudos sobre as propriedades desses materiais foram realizados com objetivo de otimizar e melhorar a seletividade e a quantidade adsorvida de uma espécie química específica.

A faujasita é uma das principais zeolitas pois possuem características que a torna superior. Ela possui tamanho de poros fixos e bem definidos, e razão Si/Al variável que compete a estrutura cristalina um caráter básico (carga negativa). A

carga residual negativa resultante dos átomos de alumínio é compensada por cátions que se posicionam em regiões bem definidas chamadas de sítios.

Estudos como o de Salla *et al.* (2004) e Siporin *et al.* (2003) utilizam metodologias experimentais, entre elas a troca iônica, para avaliar e selecionar o melhor material para a realização da separação N₂/O₂ do ar para obtenção de O₂ puro ou para o pré-tratamento de correntes de ar em processos de combustão. Porém a escolha e a seleção dos materiais que podem ser utilizados em colunas PSA (*Pressure Swing Adsorption*) é complicada e exaustiva pela grande quantidade de materiais e pela ampla faixa operacional utilizada nesses processos.

Diante disso temos a simulação molecular uma ferramenta numérica baseada na mecânica



estática capaz de converter propriedades calculadas a nível microscópico para o mundo macroscópico. O método de Monte Carlo permite o cálculo de propriedades de equilíbrio sendo indicado para isotermas de adsorção e entalpias de adsorção, podendo ser utilizado para o cálculo de seletividade e consequentemente a seleção dos melhores adsorventes para condições de operação em processos industriais.

O grande desafio quando se deseja comparar materiais por simulação molecular é a transferibilidade dos parâmetros de interação intermolecular. Existem várias técnicas que podem ser utilizadas, entre elas a proposta por Maurin *et al.* (2005) apresenta resultados animadores. Uma campo de força simples ajustado para o zeolito NaX foi transferido para outros cátions monovalentes (Li, K) e para cátions bivalentes (Ca, Ba, Sr, Mn) a partir de regras empíricas simples que utilizam os parâmetros de atração e repulsão, o raio iônico e a polarizabilidade dos cátions de compensação.

Nesse trabalho a adsorção de N_2 em NaX foi simulada e o campo de força desenvolvido foi transferido para outros cátions, monovalente e bivalentes. Os resultados obtidos utilizando a regra de transferibilidade foram comparados com os valores obtidos por Maurin, com isotermas experimentais apresentadas em seu trabalho e com isotermas utilizando o UFF.

2. MODELOS E MÉTODOS

2.1. Modelos

2.1.1. N_2 : O modelo apresentado no trabalho de Kaneco *et al.* (1994) foi utilizado. Ele foi desenvolvido para representar isotermas experimentais em fibras de carbono. Esse modelo possui dois centros que concentram os parâmetros de atração e repulsão, e quatro centros de carga que representam de maneira precisa o momento quadrupolo da molécula. A distância entre os centros de nitrogênio (L), representados pela cor azul, é 1,094 Å, os centros de carga |q| são representados pela cor verde.

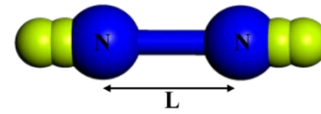


Figura 1. Modelo do N_2 (Nitrogênio – Azul e Verde – Cargas |q|)

2.1.2. Faujasitas: O modelo do cristal da faujasita foi construído tomando como base dados experimentais obtidos pelo refinamento da difração de nêutrons de alta resolução apresentados no trabalho de Fitch *et al.* (1986). Em seu trabalho Fitch estudou e localizou o posicionamento dos átomos da faujasita e os sítios de adsorção do benzeno no interior dos poros do material. A célula unitária obtida tem grupamento espacial Fd3m ($a=b=c=24,85$ Å) e segue à regra de Lowenstein (1954), onde as ligações Al – O – Al não são permitidas. Em sua estrutura a faujasita é composta por cavidades sodalitas que são conectadas entre si por prismas hexagonais (Figura 2), a junção dessa estruturas forma uma cavidade maior chamada de super cavidade (representada pela esfera amarela).

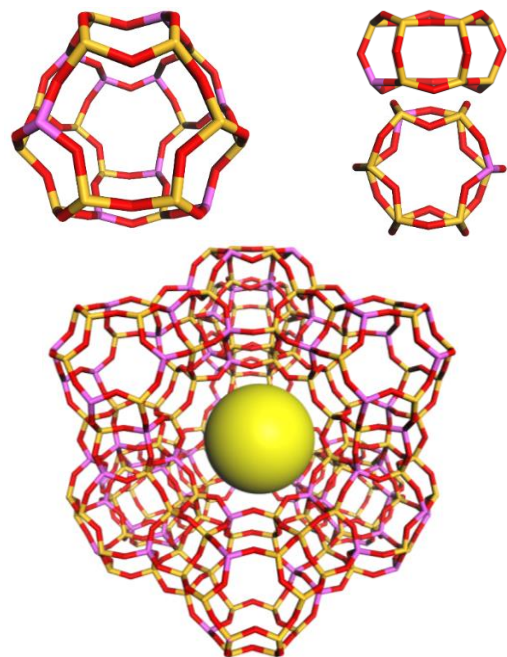


Figura 2. Estruturas de formação da faujasita: Cavidade sodalita (Esquerda), prisma hexagonal (Direita) e Zeolito X (Centro). (Alumínio – Roxo, Silício – Amarelo e Oxigênio – Vermelho).

2.1.3. Posicionamento dos Cátions: Cátions monovalentes (Na^+ , Li^+ , K^+) e bivalentes (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) foram utilizados e



posicionados para compensar a carga residual negativa da estrutura. O posicionamento desses cátions foi vastamente estudado na literatura, o que permite dividir o posicionamento deles em sítios. Os sítios são normalmente classificados em quatro grupos: I, I', II, III.

O sítio I é posicionado no centro do prisma hexagonal; o sítio I' está localizado no plano de intercessão entre o prisma hexagonal e a cavidade sodalita; o sítio II é localizado nas "janelas" da cavidade sodalita, sendo exposto a super cavidade; o sítio III é posicionado dentro da cavidade alfa. A figura 3 apresenta o posicionamento dos sítios.

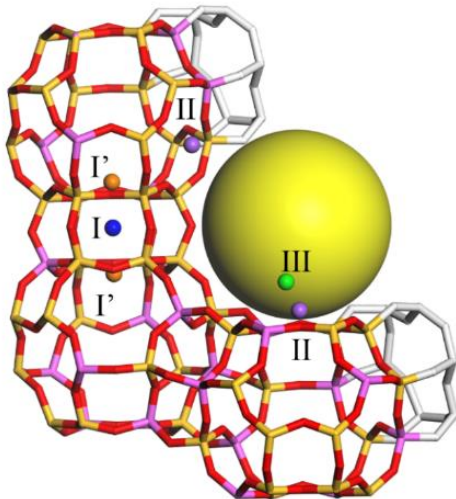


Figura 3. Posicionamento dos cátions de compensação. (Verde – III, Roxo – II, Laranja – I' e Azul – I)

De acordo com a natureza química do elemento, tamanho e da afinidade com a faujasita, os cátions podem se posicionar preferencialmente em algum sítio específico. A célula unitária do zeólito X utilizado possui razão Si/Al= 1, ou seja, possui a seguinte fórmula química: $Me_{96/n}^{n+}Al_{96}^{-}Si_{96}O_{384}$.

O posicionamento dos cátions em seus sítios seguem as referências a seguir para os elementos monovalentes: Em NaX os cátions foram posicionados utilizando com referência os trabalhos de Zhu e Seff (1999) e Di Lella *et al.* (2006); LiX seguiu o posicionamento utilizado foi estudado por Plévert *et al.* (1997); KX utilizou com base o estudo de Zhu *et al.* (2000).

Os cátions bivalentes tiveram a distribuição dos cátions baseada em: CaX foi posicionado segundo Vitale *et al.* (1995); e MnX, SrX e BaX seguiu o estudo de Mellot (1993). A tabela 1

apresenta o número de átomos posicionados em cada sítio.

Tabela 1. Posicionamento dos cátions

Cátion	I	I'	II	III
Na	-	32	32	32
Li	-	32	32	32
K	-	32	32	32
Ca	16	-	32	-
Mn	16	-	32	-
Sr	16	-	32	-
Ba	16	-	32	-

2.2. Campo de força

As interações entre os átomos que compõe o sistema podem ser calculadas utilizando a equação de Lennard-Jones (1), somada a contribuição das forças eletrostáticas.

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

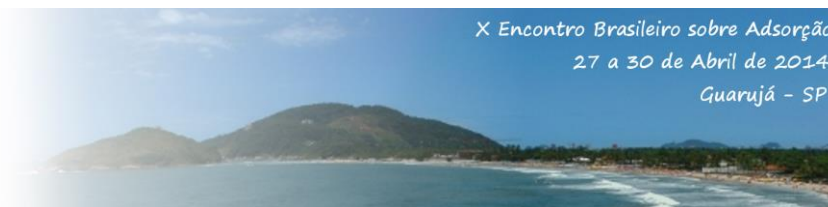
Na equação, ε_{ij} é a energia mínima entre as moléculas, σ_{ij} é a distância entre os centros moleculares onde o potencial LJ é zero, r_{ij} é a distância entre os centros moleculares e q_i e q_j são as cargas. A regra de Lorentz-Berthelot foi utilizada para o cálculo dos parâmetros cruzados, de modo que para energia (ε), utiliza a média geométrica, enquanto, para o raio (σ), a média aritmética.

2.2.1. Interações Sólido – Sólido:

utilizando a metodologia desenvolvida por Kiselev *et al.* (1981) os parâmetros do UFF, proposto por Rappe *et al.* (1992), foram otimizados para simular a adsorção de nitrogênio no zeólito NaX. Partindo do UFF os valores de ε para o oxigênio foi elevado em 15% para representar a maior interação do oxigênio com o adsorbato, enquanto Si e Al reduzidos em 40%. Os valores da cargas do zeólito foram calculados por equilíbrio de carga e foram obtidos no trabalho de Liu e Yang (2007). A Tabela 2 apresenta o campo de força.

Tabela 2. Parâmetros de campo de força.

Átomo	R_0 (Å)	ε (kcal/mol)	q (e ⁻)
Si	4,295	0,241	+1,208
Al	4,499	0,303	+1,200
O	3,500	0,070	-0,765



Na (I e II)	2,983	0,030	+0,768
Na (III)	2,983	0,030	+0,610

Para que o campo de força seja transferido para outros cátions de compensação duas linhas diferentes foram utilizadas: A primeira utiliza a polarizabilidade, o raio iônico para estimar os valores dos parâmetros tendo como referência o campo de força do Na, enquanto a segunda utiliza os valores do UFF. A equação (2) e (3) apresenta a regra de mistura.

$$\sigma_{M^{n+}} = \frac{R_{M^{n+}}}{R_{Na^{n+}}} \sigma_{Na^{n+}} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{M^{n+}} = \left(\frac{\alpha_{M^{n+}}}{\alpha_{Na^{n+}}} \right)^2 \left(\frac{\sigma_{Na^{n+}}}{\alpha_{M^{n+}}} \right)^6 \varepsilon_{Na^{n+}} \quad (3)$$

Os valores calculados são apresentados na tabela abaixo, juntamente com os valores do UFF.

Tabela 3. Parâmetros dos cátions.

Cátion	σ (Å)	ε (kcal/mol)
Li+	1,673 (2,184)	0,215 (0,25)
K+	3,483 (3,396)	0,027 (0,035)
Mn2+	2,039 (2,638)	0,316 (0,013)
Ca2+	2,612 (3,028)	0,103 (0,238)
Sr2+	3,024 (3,244)	0,077 (0,235)
Ba2+	3,414 (3,299)	0,084 (0,364)

Valores do UFF entre parênteses.

2.2.2. Interações Fluido - Fluido: Os valores de campo de força para o N₂ são encontrados no trabalho de Kaneco *et al.* (1994).

Tabela 4. Campo de força para os adsorbatos.

	R ₀ (Å)	ε (kcal/mol)	q (e ⁻)
N	4,295	0,092	+1,208
q	4,499	0,116	+1,200

2.3. Detalhes computacionais

O método de Monte Carlo no ensemble grande canônico foi utilizado para o cálculo da isoterma de adsorção para os sistemas. O método se baseia em calcular propriedades de equilíbrio entre um reservatório contendo o fluido livre e a célula de simulação, de modo que volume, temperatura e o potencial químico sejam fixados e iguais nos dois sistemas. O algoritmo padrão utiliza quatro movimentos básicos: Criação, destruição, translação e rotação. Com esses movimentos o sistema é modificado de modo a diminuir a energia total do sistema. O método calcula o número total de moléculas adsorvidas no sistema.

As simulações foram realizadas utilizando o modulo *Sorption* do *Accelrys Material Studio*. Foram utilizados 5x10⁶ passos de Monte Carlo e 2,5x10⁶ passos de produção. O *cutoff* utilizado foi de 12,5 Å, aproximadamente metade da caixa de simulação. Enquanto o *low cutoff* foi de 0,4Å.

3. RESULTADOS

3.1. Ajuste Nitrogênio

O campo de força da tabela 2 foi utilizado para o cálculo de isotermas de N₂ em NaX. Os valores obtidos foram comparados com os resultados experimentais obtidos por Jayaraman e Yang (2000) a temperatura de 298 K. A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção simulada, a isoterma simulada por Maurin e a isoterma experimental.

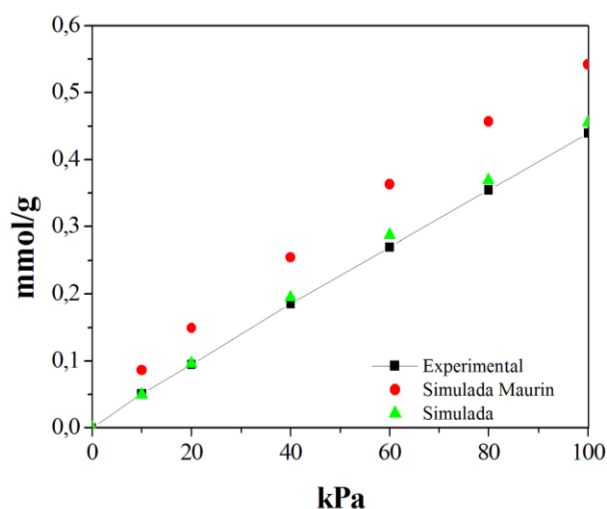


Figura 4. Isotermas experimental (■), simulada (▲) e simulado Maurin *et al.* (2005) (●) a 298 K.



Observa-se que a isoterma calculada ajustou de forma satisfatória o valores obtidos nos dados experimentais.

3.2. Isotermas para cátions monovalentes

Com o campo de força obtido pelo ajuste da isoterma de nitrogênio três casos distintos foram comparados com os dados experimentais: A isoterma simulada obtida no trabalho de Maurin, resultados calculados com a regra de transferibilidade e os valores do UFF.

3.2.1. LiX: Os valores obtidos são apresentados na figura 5, observa-se que os dados utilizando o UFF calcula de forma precisa a isoterma experimental. O resultado de Maurin também atinge de forma satisfatória seu objetivo, mas a isoterma simulada utilizando a regra de transferibilidade não obteve bons resultados.

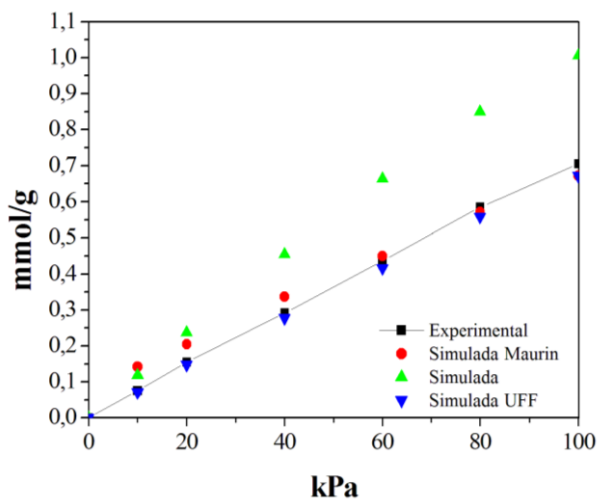


Figura 5. Isotermas a 298 K: Experimental (■), simulada com regra de transferibilidade (▲), simulada Maurin *et al.* (2005) (●) e simulada UFF (▼).

3.2.2. KX: na figura 6 observa-se que os valores calculados utilizando as regras de transferibilidade e os dados do UFF obtiveram melhores resultados quando comparados com os calculados por Maurin.

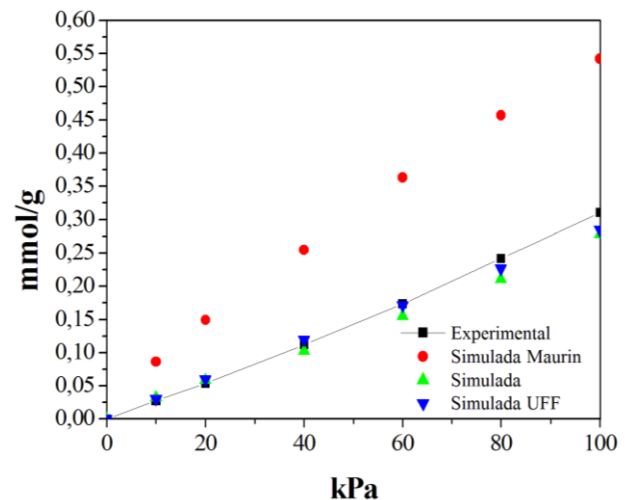


Figura 6. Isotermas a 298 K: Experimental (■), simulada com regra de transferibilidade (▲), simulada Maurin *et al.* (2005) (●) e simulada UFF (▼).

3.3. Isotermas de cátions bivalentes

3.3.1. CaX: Observa-se que os dados calculados não obtiveram bons resultados quando comparados com os dados experimentais. O valor que mais se aproximou foi calculado utilizando a regra de transferibilidade. Observamos as isotermas na figura 7.

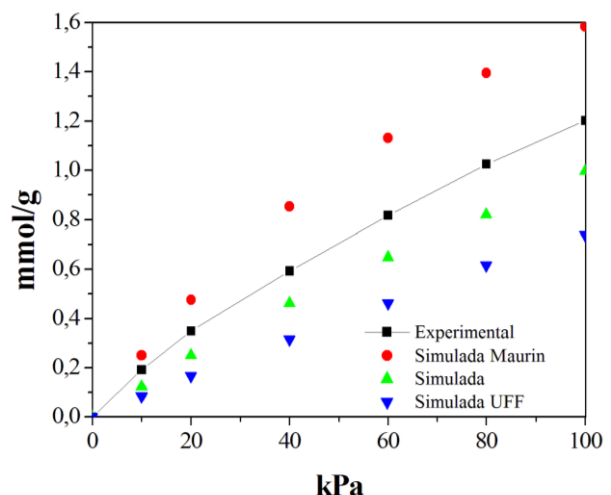


Figura 7. Isotermas a 298 K: Experimental (■), simulada com regra de transferibilidade (▲), simulada Maurin *et al.* (2005) (●) e simulada UFF (▼).

3.3.2. MnX: Para o manganês os dados calculados com a regra de transferibilidade novamente obtiveram os melhores resultados como observado na figura 8.

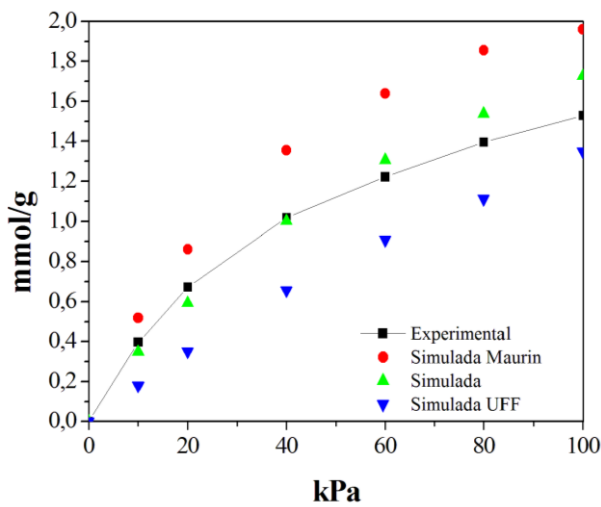


Figura 8. Isotermas a 298 K: Experimental (■), simulada com regra de transferibilidade (▲), simulada Maurin *et al.* (2005) (●) e simulada UFF (▼).

3.3.3. SrX: Para o estrôncio os dados de Maurin obtiveram os melhores resultados, enquanto os dados utilizando a regra e o UFF não obtiveram resultados satisfatórios. Isso é observado na figura 9.

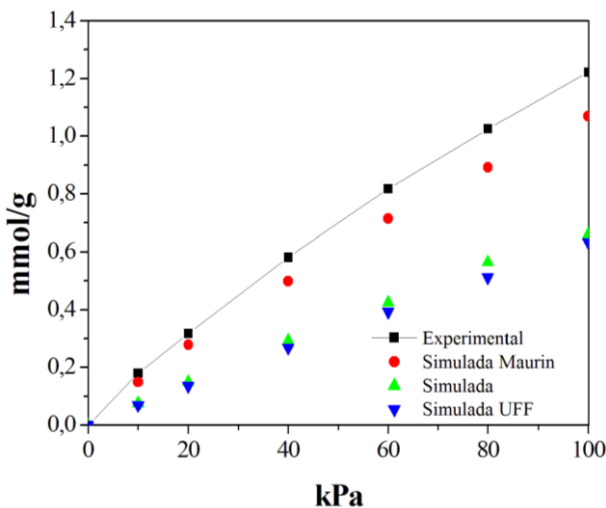


Figura 9. Isotermas a 298 K: Experimental (■), simulada com regra de transferibilidade (▲), simulada Maurin *et al.* (2005) (●) e simulada UFF (▼).

3.3.4. BaX: Observa-se na figura 10 que os valores do UFF e os dados calculados por Maurin obtiveram os melhores resultados com valores próximos aos experimentais enquanto a regra de transferibilidade falhou em representar o sistema.

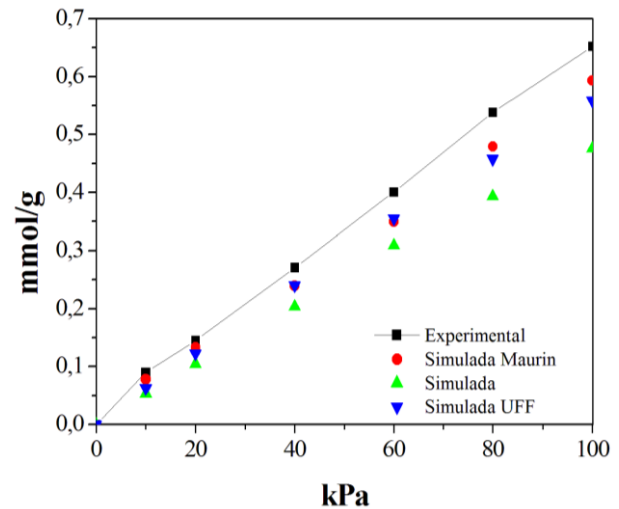


Figura 10. Isotermas a 298 K: Experimental (■), simulada com regra de transferibilidade (▲), simulada Maurin *et al.* (2005) (●) e simulada UFF (▼).

4. CONCLUSÕES

Utilizando como base o campo de força universal (UFF) parâmetros foram desenvolvidos de forma a representar a adsorção de nitrogênio em NaX. Com esse modelo validado utilizou-se regras de transferibilidade e os parâmetros do UFF, com objetivo de transferir o campo de força desenvolvido para outros cátions de compensação e estimar a adsorção para esses sistemas.

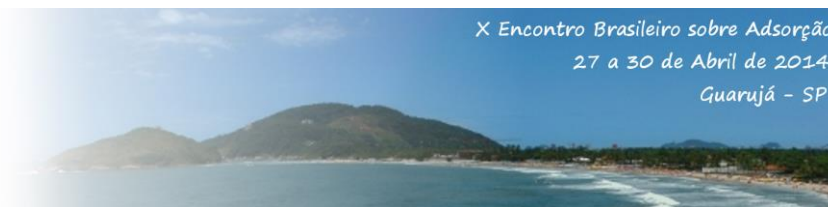
Para cátions monovalentes observa-se que os parâmetros do UFF obtiveram os melhores resultados, superando os resultados obtidos por Maurin *et al.* (2005). Já a regra de transferibilidade não se mostrou eficaz para esses sistemas.

Nos cátions bivalentes a regra empírica se mostrou mais eficaz porém a precisão dos cálculos para o sistema não foi boa.

Outra característica importante foi que para o mesmo conjunto de parâmetros as isotermas seguiram a tendência de adsorção experimental, onde $LiX > NaX > KX$ para cátions monovalentes e $MnX > CaX > SrX > BaX$ para cátions bivalentes.

5. REFERÊNCIAS

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *J. Catal.*, v. 216, p. 298-312, 2003.



SALLA, I.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Study of the Influence of Several Mordenite Modifications on Its N₂ and O₂ Adsorption Properties. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 5359-5364, 2004.

SIPORIN, S. E.; MCCLAIN, B. C.; DAVIS, R. J. Adsorption of N₂ and CO₂ on Zeolite X Exchanged with Potassium, Barium, or Lanthanum. *Langmuir* v. 19, p. 4707-4713, 2003.

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. L.; BELL, R. G. Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 16084-16091, 2005.

KANEKO, K.; CRACKNELL, R. F.; NICHOLSON, D. Nitrogen Adsorption in Slit Pores at Ambient Temperatures: Comparison of Simulation and Experiment. *Langmuir*, v. 10, p. 4606-4609, 1994.

FITCH, A. N.; JOBIC, H.; RENOUPREZ, A. Localization of Benzene In Sodalite-Y Zeolite by Powder Neutron Diffraction, *J. Phys. Chem.*, v. 90, p. 1311-1318, 1986.

ZHU, L.; SEFF, K. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated sodium zeolite X, *J Phys Chem B*, v. 103, p. 9512-9518, 1999.

DI LELLA, A.; DESBIENS, N.; BOUTIN, A.; DEMACHY, I.; UNGERER, P.; BELLATC, J.; FUCHS, A. F. Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 8, p. 5396-5406, 2006.

PLÉVERT, J.; DI RENZO, F.; FAJULA, F. Structure of Dehydrated Zeolite Li-LSX by Neutron Diffraction: Evidence for a Low-Temperature Orthorhombic Faujasite. *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 10340-10346, 1997.

Zhu, L.; Seff, K. Cation Crowding in Zeolites. Reinvestigation of the Crystal Structure of Dehydrated Potassium-Exchanged Zeolite X. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 8946-8951, 2000.

VITALE, G.; BULL, L. M.; MORRIS, R. E.; CHEETHAM, A. K.; TOBY, B. H.; COE, C. G.; MACDOUGALL, J. E. Combined Neutron and X-ray Powder Diffraction Study of Zeolite Ca LSX

and a 2H NMR Study of Its Complex with Benzene. *J. Phys. Chem. B* v. 99, p. 16087-16092, 1995.

MELLOT, C. *Caractérisation structurale de l'adsorption des isomères para- et ... dans des zéolithes de type X*. Ph.D Thesis, Université de Paris VI, France, 1993.

KISELEV, A. V.; DU, P. Q. Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom-atom approximation. Part 2. Adsorption of non-polar and polar inorganic molecules by zeolites of types X and Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, v. 77, p. 1-16, 1981.

RAPPÉ, A. K.; COLWELL, K. S.; CASEWIT, C. J. Application of a Universal Force Field to Metal Complexes. *Inorg. Chem.* v. 32, p. 3438-3450, 1993.

6. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo financeiro.