

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**Simulação molecular da adsorção de
hidrocarbonetos em aluminofosfatos**

Autor: Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

Orientador: João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

Co-Orientador: Célio Loureiro Cavalcante Jr.

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Agosto 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Lucena, Sebastião Mardônio Pereira de
Simulação molecular da adsorção de hidrocarbonetos em
aluminofosfatos / Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.--
Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientadores: João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira,
Célio Loureiro Cavalcante Junior
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Peneiras moleculares. 2. Hidrocarbonetos. 3.
Simulação (Computadores). 4. Método de Monte Carlo. 5.
Adsorção. I. Pereira, João Alexandre Ferreira da Rocha. II.
Cavalcante Junior, Célio Loureiro. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
IV. Título.

Titulo em Inglês: molecular simulation of hydrocarbons adsorption in
aluminophosphates

Palavras-chave em Inglês: Molecular sieves, hydrocarbons, Simulation,
Monte Carlo, Adsorption

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Mary Ann Foglio, Marili Villa Nova Rodrigues,
Sandra Lucia da Cruz e Sergio Persio Ravagnani

Data da defesa: 17/08/2006

Tese de Doutorado defendida por Sebastião Mardônio Pereira de Lucena e aprovada em 17 de Agosto de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. João Alexandre F. da Rocha Pereira - Orientador

Prof. Dra Mary Ann Foglio CPQBA - UNICAMP

Prof. Dra Marili Villa Nova Rodrigues CPQBA - UNICAMP

Prof. Dra Sandra Lucia da Cruz CPQBA - UNICAMP

Prof. Dr Sergio Pésio Ravagnani – FEQ-UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em
Engenharia Química de Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira
FEQ-UNICAMP (Orientador)

Agradecimentos

“O acaso vai me proteger enquanto eu estiver distraído”
(Titans)

Os poetas sabem demais. O refrão da música serve tanto para os caminhos tortuosos pelos quais trilhamos até chegar a versão final deste documento como ao método de Monte Carlo utilizado em todo o trabalho.

Devo muito aos meus pais pela minha formação, principalmente a minha mãe, para quem educação era uma prioridade que vinha antes de qualquer coisa. Foi a primeira professora, minha e de meus irmãos. Suas conversas, nestes períodos de tese, invariavelmente começavam com a pergunta: Como vão os estudos? Infelizmente estes agradecimentos são póstumos.

Meu orientador, o Prof. João Pereira, foi uma constante fonte de ajuda, dando-me liberdade para definir detalhes que delimitavam o campo de estudo deste trabalho. O prof. Célio Cavalcante Jr. , meu co-orientador era a pessoa a quem eu recorria sempre que os fenômenos do mundo físico pareciam não “caber” no ambiente simulado do computador. Tenho que destacar sua firme visão, determinação e confiança, enxergando possibilidades onde eu mesmo só via dificuldades. Seu tempo gasto em horas de almoço, finais de semana e até feriados foram imprescindíveis para conclusão deste trabalho.

O professor Randall Snurr, e seu grupo de pesquisa no Centro de Catálise da Universidade de Northwestern em Evanston -EUA nós receberam e acolheram como se fossemos velhos amigos. Apesar das suas inúmeras contribuições originais no campo da simulação molecular foi sua calma e paciência que mais nos ajudaram numa fase crucial da tese. O colega doutorando, Ben Severson perdeu várias horas para me instruir nos detalhes do código MUSIC.

Minha esposa Lílian pelo suporte e paciência nesta jornada e às vezes também ocasionais impaciências que sem dúvida ajudaram, pois a jornada poderia ter-se tornado mais longa ainda. Às minhas filhas Carolina e Lara que sentiram a minha ausência nas brincadeiras do dia-a-dia. Espero compensá-las por estes preciosos fragmentos de tempo.

Os meus irmãos Macilio e Eliseu também doutorandos foram sem dúvida nenhuma um conforto nas horas difíceis, afinal, nada melhor que um doutorando para entender o outro. E não poderia esquecer do Sr. José Wilson Sales, meu sogro, pela “voluntária” revisão da primeira versão deste documento.

Finalmente, gostaria de agradecer o suporte financeiro da CAPES, CNPq e FINEP/CTPETRO e a comunidade UNICAMP/FEQ e UFC/Dep. Eng^a Química.

Resumo

Devido a grande importância dos processos industriais de separação de xilenos por adsorção, técnicas de simulação molecular foram usadas para estudar as causas da orto-seletividade de isômeros C_8 em peneiras moleculares aluminofosfatadas. Aplicaram-se campos de força aproximados e otimizados do tipo AA no ensemble grande canônico com algoritmos Monte Carlo (GCMC) convencional e dirigido. Foram calculadas isotermas monocomponentes, calores de adsorção a baixa concentração e realizamos uma detalhada análise estrutural para definir sítios de adsorção e posicionamentos moleculares nos poros das peneiras $AlPO_4-5$, $AlPO_4-8$, $AlPO_4-11$ e VPI-5. Obteve-se acordo quantitativo entre as isotermas experimentais e simuladas para o sistema xilenos/ $AlPO_4-5$ e um acordo qualitativo para o sistema xilenos/ $AlPO_4-11$. A análise estrutural levou em conta as variações no interior dos poros dos aluminofosfatos que ocorre em duas regiões: uma mais larga, denominada região de grades, e outra mais estreita, que corresponde à região de janelas. A orto-seletividade evidenciada experimentalmente é causada pela forte interação xileno-peneira e pela modulação dos canais. Este conjunto de fatores determina o posicionamento das moléculas dentro dos poros. Para o orto-xileno este microambiente provoca um posicionamento face-a-face na região das grades, enquanto o para-xileno posiciona-se verticalmente nas janelas. É esta diferença de posicionamento que origina o fenômeno da orto-seletividade para as peneiras $AlPO_4-5$, $AlPO_4-8$ e VPI-5. Nas simulações com o-xileno, o $AlPO_4-8$ apresenta uma fração de posicionamentos face-a-face e por isso, apresentou capacidade de adsorção em média 14% maior para o o-xileno. O VPI-5 não apresentou adsorção preferencial para nenhum dos xilenos devido o não favorecimento da posição face-a-face. No $AlPO_4-11$ a orto-seletividade se dá por um menor comprimento da molécula de o-xileno na direção cristalográfica c. Uma forte interação entre os radicais metila dos xilenos e os oxigênios da grade foi identificada com base na análise estrutural. Propõe-se que esta interação provoque deformações e/ou mudança de estrutura na peneira $AlPO_4-11$.

Na segunda parte do trabalho analisou-se o comportamento de moléculas cíclicas, lineares e ramificadas quanto ao posicionamento e sítios de adsorção utilizando-se as mesmas técnicas de simulação molecular. Benzeno, ciclohexano, o-xileno, butano, n-

pentano, n-hexano, 2-metil-butano e 2,4-dimetil-butano foram estudados em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ com diferentes modelos de campos de força. Foram utilizados campos de força AA, UA e AUA todos no ensemble grande canônico com o algoritmo GCMC convencional. A análise estrutural mostrou que as moléculas de benzeno posicionam-se tanto face-a-face como paralelamente ao eixo cristalográfico c. Ao contrário do que a literatura propunha, o ciclohexano não apresentou nenhum tipo de ordenação particular, seu posicionamento variou de forma caótica ao longo dos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$. As moléculas de benzeno e ciclohexano se mostraram muito mais sensíveis às alterações do campo de força que o o-xileno. Esta sensibilidade pode estar relacionada à condição geométrica crítica denominada efeito levitação. As moléculas de n-hexano adsorvem preferencialmente na região das janelas e o butano na região de grades. Elas posicionam-se respectivamente, paralelamente e horizontalmente com relação ao eixo cristalográfico c. As moléculas ramificadas testadas posicionam-se horizontalmente com relação ao eixo c na região de grades. O n-pentano apresentou um comportamento complexo quanto a posicionamentos e sítios de adsorção. Este comportamento complexo pode também estar relacionado ao efeito levitação. Em todos os modelos testados uma forte interação entre os grupos metila das extremidades das moléculas e os oxigênios das grades influenciou o posicionamento e os sítios de adsorção.

Palavras chave: Aluminofosfatos, hidrocarbonetos, simulação, Monte Carlo, adsorção.

Abstract

Molecular simulation techniques were used to study the ortho-selectivity causes of C_8 isomers in aluminophosphate molecular sieves structures. Approximated and optimized force fields of the AA type were applied in the grand canonical ensemble with biased and conventional Monte Carlo algorithms (GCMC). We simulated pure-components isotherms, adsorption heats at low loading and made a detailed structural analysis to define adsorption sites and molecular positionings in the $AlPO_4-5$, $AlPO_4-8$, $AlPO_4-11$ and VPI-5 pores. We obtained quantitative agreement between experimental and simulated isotherms for the system xylenes / $AlPO_4-5$ and a qualitative agreement for the system xylenes/ $AlPO_4-11$. The structural analysis of the adsorbed phases was performed considering the dimensional variations inside the aluminophosphates pores that are composed of two regions: a wide region (fences) and a narrow region that corresponds to the 12-ring oxygen windows areas. The ortho-selectivity experimentally evidenced was caused by the strong interaction xylene-sieve and the channels modulation. These two factors determine the molecules positioning inside the pores. For ortho-xylene this micro-environment provokes a face-to-face positioning in the wide regions, while para-xylene was positioned almost parallel to the c-axis in the windows. This positioning difference originates the ortho-selectivity phenomenon for the $AlPO_4-5$, $AlPO_4-8$, and VPI-5 sieves. In the o-xylene simulations, $AlPO_4-8$ presents a fraction of the face-to-face positioning and thus shows a lighter adsorption capacity for o-xylene (14%). In VPI-5 we can not find any fraction of face-to-face position, so it did not present preferential adsorption for none of the xylenes. In $AlPO_4-11$ the ortho-selectivity comes from the o-xylene molecule smaller length in the c-axis direction. A strong interaction between the xylenes methyl radicals and the wide region oxygen atoms, was identified based in the structural analysis. We proposed that this interaction causes deformations and/or structural changes in the $AlPO_4-11$ sieve.

In the second part of this study the behavior of cyclic, linear and branched molecules was analyzed with relation to the positioning and adsorption sites. We used the same molecular simulation techniques. Benzene, cyclohexane, o-xylene, butane, n-pentane, n-hexane, 2-methylbutane and 2,4-dimethylbutane were studied in $AlPO_4-5$ with different force field models. We applied AA, UA and AUA force fields in the grand canonical ensemble with the conventional GCMC algorithm. The structural analysis of the cyclic

molecules showed that benzene was face-to-face and c-axis parallel positioned. As opposed to other previous studies, cyclohexane did not present any particular order, the molecules positioning in a chaotic way along the pores of $\text{AlPO}_4\text{-5}$. The benzene and cyclohexane molecules were much more sensible to the kind of force field than o-xylene. This sensibility can be related to the critical geometric condition denominated levitation effect. The n-hexane molecules adsorb preferably in the window region and butane in the wide region. They are positioned respectively, parallel and horizontally to the c-axis plane. The branched molecules are positioned horizontally in the pore wide region. The n-pentane presented a complex behavior in relation to positioning and adsorption sites. This complex behavior can also be related to the levitation effect. In all tested models a strong interaction between the methyl groups of the molecules extremities and the wide region oxygens influenced the positioning and the adsorption sites.

Key words: Aluminophosphates, hydrocarbons, simulation, Monte Carlo, adsorption.

Sumário

1. Introdução

1.1 Motivação e objetivos	1
1.2 Peneiras moleculares aluminofosfatadas	4
1.2.1 Estruturas	8
1.2.2 Propriedades	13
1.3 Introdução a simulação molecular	17
1.3.1 Campos de força	17
1.3.2 Monte Carlo	22

2. Estudos de orto-seletividade de isômeros C₈ em AlPO₄-5 e AlPO₄-11 via campo de força aproximado.

2.1 Introdução	29
2.2 Metodologia	32
2.2.1 Modelo para xilenos	32
2.2.2 Modelos para aluminofosfatos	33
2.2.3 Detalhes da simulação	35
2.3 Resultados e discussões	36
2.3.1 Isotermas de adsorção	36
2.3.2 Análise estrutural da fase adsorvida	39
2.3.2.1 Xilenos em AlPO ₄ -5	40
2.3.2.2 Xilenos em AlPO ₄ -11	49
2.4 Conclusão	59

3. Orto-seletividade de isômeros C₈ em aluminofosfatos via campo de força otimizado.

3.1	Introdução	62
3.2	Modelos e potenciais do novo campo de força	64
3.2.1	Potenciais sorbato-sorbato	64
3.2.2	Potenciais sorbato-aluminofosfatos	65
3.2.3	Detalhes estruturais das moléculas e peneiras	66
3.2.4	Detalhes computacionais	68
3.3	Resultados e discussões	68
3.3.1	Teste para isoterma	68
3.3.2	Teste de transferibilidade dos campos de força	71
3.3.3	Variação do calor de adsorção com o carregamento de xilenos	75
3.3.4	Análise estrutural	76
3.3.4.1	AlPO ₄ -8	77
3.3.4.2	VPI-5	82
3.4	Conclusões	84
4.	Adsorção seletiva de o-xileno em AlPO₄-11: Discrepâncias entre experimento e simulação	
4.1	Introdução	87
4.2	Modelos e potenciais do campo de força	89
4.2.1	Potenciais sorbato-sorbato	89
4.2.2	Potenciais sorbato-aluminofosfatos	90
4.2.3	Detalhes estruturais de moléculas e peneiras	90
4.2.4	Detalhes computacionais	91
4.3	Resultados e discussões	92
4.3.1	Isotermas a partir do GCMC dirigido	92

4.3.2 Razões para discrepâncias no calor de adsorção	95
4.3.3 Cálculos de minimização de energia em estrutura flexível de $\text{AlPO}_4\text{-11}$	100
4.4 Conclusões	105
5. Posicionamento e sítios de adsorção de moléculas cíclicas em poros unidimensionais de aluminofosfatos	
5.1 Introdução	106
5.2 Modelos e campos de força	109
5.2.1 Detalhes estruturais das moléculas e peneiras	109
5.2.2 Potenciais sorbato-sorbato	110
5.2.3 Potenciais sorbato-aluminofosfatos	112
5.2.4 Detalhes computacionais	115
5.3 Resultados e discussões	115
5.3.1 Benzeno	115
5.3.1.1 Isotermas de adsorção	115
5.3.1.2 Análise estrutural: posicionamento molecular e sítios de adsorção.	116
5.3.2 Ciclohexano	122
5.3.2.1 Isotermas de adsorção	122
5.3.2.2 Análise estrutural: posicionamento molecular e sítios de adsorção.	123
5.3.3 Orto-xileno	127
5.3.3.1 Isotermas de adsorção	128
5.3.3.2 Análise estrutural: posicionamento molecular e sítios de adsorção.	129
5.4 Conclusões	133

6. Posicionamento e sítios de adsorção de moléculas lineares e ramificadas em poros unidimensionais de aluminofosfatos	
6.1 Introdução	134
6.2 Modelos e campos de força	138
6.2.1 Detalhes estruturais	138
6.2.2 Campos de força	138
6.2.3 Detalhes computacionais	141
6.3 Resultados e discussões	141
6.3.1 Moléculas lineares	141
6.3.1.1 Isotermas de adsorção	141
6.3.1.2 Análise estrutural	144
6.3.1.3 Valores discordantes no n-pentano	151
6.3.2 Moléculas ramificadas	154
6.4 Conclusões	157
7. Conclusões Finais	159
Referências Bibliográficas	164

Nomenclatura

A = coeficientes semi-empíricos do potencial de Buckingham e PN.

B = coeficientes semi-empíricos do potencial de Buckingham e PN.

C = coeficiente semi-empírico do potencial de Buckingham.

C6, C8, C10 = coeficientes do potencial PN.

E_r = estado de energia acessível do sistema.

F_A = força atrativa de Lennard-Jones.

F_R = força repulsiva de Lennard-Jones.

f = fração de ocupação nos sítios de adsorção da peneira molecular ($f = M/N$).

f_i = fugacidade do componente i na fase gasosa.

G = função de distribuição radial de pares (FDR, em inglês: RDF).

GCMC = método de Monte Carlo aplicado no ensemble grande canônico.

k = constante de Boltzmann.

k_R , k_A = constantes de proporcionalidade.

LJ = Lennard-Jones

l = comprimento característico da molécula para cálculo da razão de levitação.

IZA = abreviatura da “International Zeolite Association” (associação internacional responsável pela classificação e catalogação de estruturas de zeólitas e peneiras moleculares).

M = número de moléculas adsorvidas.

N = número total de estados de uma seqüência; número de moléculas no volume de controle; número de sítios de adsorção.

n_{ij} = número de pares ij que estão separados por uma distância entre r e $r + dr$.

n_{id} = número de pares equivalentes num gás ideal de mesma densidade.

P = pressão (com o subscrito “o” = pressão de vapor à temperatura T)

P_r = probabilidade de um sistema em equilíbrio com o seu reservatório se encontrar num estado acessível r de energia.

q = carga iônica (em unidades de carga elétrica $|e|$).

q_{ij} = probabilidade de selecionar um elemento aleatório no estado i .

q_{st} = calor de adsorção .

r = distância entre partículas.

T = temperatura absoluta em Kelvin.

U = energia potencial total.

$u_1, u_2, u_3 \dots$ = energia potencial entre átomos e recipiente, entre pares, entre trios, etc.

V = volume de controle.

Y = parâmetro macroscópico característico de um sistema (usado com subscrito r define valor em estado particular do sistema).

α_{ij} = probabilidade de se aceitar um novo estado j do sistema.

$\beta = 1/kT$

ε = energia de atração máxima do potencial de Lennard-Jones.

γ = razão de levitação.

σ = valor de r para o qual a energia do potencial de Lennard-Jones é zero.

σ_{gh} = parâmetro de interação de Lennard-Jones entre hidrogênio e oxigênio.

σ_w = diâmetro do poro da peneira medido entre oxigênios diametralmente opostos.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e objetivos

A definição do presente tema de estudo é uma mistura dos meus próprios interesses e da experiência acumulada em mais de 10 anos de trabalhos experimentais em separação por adsorção pelo grupo GPSA da engenharia química da UFC. Tendo feito a minha pós-graduação em materiais cerâmicos sempre me interessei por argilominerais que tem nas peneiras moleculares, um caso particular especial.

Uma característica peculiar que me incomodava no “projeto” das fases cerâmicas, era a aleatoriedade na obtenção das estruturas revelada pelo uso intensivo de métodos semi-empíricos na sua produção. É claro que umas poucas regras heurísticas e alguma teoria subsidiava o nosso trabalho mas como obra de engenharia de materiais, o “design” se fazia sempre por métodos indiretos.

Ainda durante o mestrado, tive os primeiros contatos com metodologias de simulação molecular aplicada a prever transição sólido- líquido. Naquela época estes métodos eram extremamente rudimentares e sem aplicação prática e nada existia para materiais cerâmicos. Com o aumento do poder de processamento dos computadores e do desenvolvimento de novos algoritmos, a simulação molecular começou a se mostrar uma alternativa viável para estudo de fases cerâmicas, como é o caso de aplicativos que refinam a estrutura cristalográfica através de minimizações e posteriormente simulam o difratograma de raios x de forma a comparar com o da fase real do cristal.

Foi assim, por exemplo, que se descobriu como um pigmento azul utilizado pelos Maias (Maya Blue) era elaborado. Este pigmento singular desafiava os arqueólogos porque passados mais de 1200 anos não apresentava sinais de desbotamento, além disso o pigmento mostrava incomum estabilidade quando exposto a ácidos, álcalis e solventes. Em 2003 através de difração de raios x sincrotron e simulação molecular de duas estruturas

de paligossquita, identificou-se que moléculas de índigo formavam um complexo com a paligossquita resultando num pigmento altamente estável [1].

Fortuitamente, para nossos interesses, foi nestes estudos de interface sólido-fluido que a simulação molecular deu passos largos e atingiu elevado grau de maturidade. O uso de simulação molecular para os fenômenos de adsorção começou com o físico inglês Lennard-Jones (Universidade de Bristol) ainda no início da década de 30. Ele conseguiu definir uma relação para cálculo da energia potencial intermolecular que permitiu dentre outras coisas, um tratamento bem mais realista dos fenômenos do desvio do gás ideal propostos na equação de Van Der Waals. Estes potenciais, hoje conhecidos como potenciais de Lennard-Jones são fundamentais nas técnicas de simulação molecular. O segundo desenvolvimento veio da aplicação da termodinâmica estatística e seus ensembles, inicialmente com modelos estatísticos reticulados.

Com a introdução do método de Monte Carlo por Metropolis em 1953 os computadores disponibilizaram rápidos e eficientes métodos numéricos para tratamento destes problemas. O último e definitivo passo foi dado pelo físico-químico Russo Andrei V. Kiselev. Kiselev provou que os potenciais de Lennard-Jones embasados nos métodos da termodinâmica estatística podiam ser aplicados com sucesso para obter grandezas termodinâmicas da adsorção em moléculas e peneiras de grande complexidade, não mais se limitando a análises simplificadas de superfície. Kiselev provou seu método inicialmente na peneira NaX (1981) e depois em silicalita (1985).

A partir da década de 90 as técnicas de simulação moleculares experimentaram um avanço considerável. Com o grau de maturidade desta metodologia, o projeto de materiais (seja peneiras moleculares ou fases cristalográficas de interesse das áreas de catálise ou sensores), antes semi-empíricos, obtêm precisão e método inexistentes até então.

Processos de separação, principalmente baseados na destilação, respondem por quase 50% dos custos operacionais da indústria petroquímica. Devido ao seu uso intensivo de energia, a destilação vem sendo substituída por tecnologias alternativas mais econômicas como por exemplo, a adsorção. Atualmente quase 65% da produção mundial de m-xileno é proveniente de processos de adsorção (Sorbex –UOP). Por sua vez, na indústria petroquímica, a separação de xilenos tornou-se a principal aplicação dos processos de

separação por adsorção. A segunda vem a ser os processos de separação de n-parafinas de iso-parafinas.

O estudo apresentado nesta tese representa um esforço para entender os detalhes microscópicos da adsorção de hidrocarbonetos nos aluminofosfatos - uma nova classe de peneiras moleculares, em busca de uma compreensão de propriedades únicas desta família de peneiras tais como orto-seletividade entre xilenos e seu comportamento frente a hidrocarbonetos cíclicos, lineares e ramificados. Um melhor conhecimento da relação estrutura-propriedade facilitará o desenvolvimento de novos processos de separação baseados nestas peneiras além de permitir estender sua aplicação em outros setores.

Sistemas de adsorção dependem fortemente da geometria e raramente envolvem quebra de ligações químicas. Assim se você obtém as informações de conectividade e consegue uma estimativa razoável da força de interação entre os átomos a simulação molecular permite que se trate de forma satisfatória os aspectos geométricos de grandes grupamentos atômicos. O leitor observará neste trabalho, resultados quantitativos mostrando como a energética da adsorção está interligada aos efeitos geométricos de adsorventes e adsorbatos e acabam por influenciar nas grandezas macroscópicas levantadas nos experimentos.

A série de peneiras moleculares escolhida, os aluminofosfatos, são um excelente modelo de trabalho por várias razões. Existe uma razoável quantidade de dados experimentais e poucos estudos de simulação molecular. Estas peneiras são unidimensionais, o que vai permitir que o presente estudo esteja livre de interferências causadas pela complexidade da rede de poros, comum nas outras peneiras. Por último, estas peneiras apresentam uma série bastante abrangente de tamanho de poros, chegando até 12 Å.

A tese está organizada de forma que neste capítulo é fornecida ao leitor uma introdução às peneiras moleculares aluminofosfatadas e das técnicas de simulação antes de prosseguir para a apresentação de novos conhecimentos.

O fenômeno da orto-seletividade dos isômeros C₈ é examinado no capítulo 2. Como se trata de moléculas relativamente grandes, estas primeiras simulações têm como objetivo ganhar experiências nestes sistemas de relativa complexidade. Mesmo utilizando

um campo de força simplificado, o que gerou algumas discrepâncias em relação aos dados experimentais, conseguiu-se realizar uma análise estrutural detalhada, definindo com precisão os sítios de adsorção.

No capítulo 3, mais realismo é adicionado ao modelo do capítulo 2, agora com campo de força desenvolvido especialmente para este sistema. O sucesso do campo de força medido através da sua reprodutibilidade permitiu estender a análise para os outros membros da família de peneiras além de enfrentar o delicado problema das discordâncias encontradas na peneira $AlPO_4-11$ no capítulo 4.

O estudo de outras moléculas de hidrocarbonetos cíclicas é feito no capítulo 5. Examinam-se as relações entre posicionamento e propriedades macroscópicas além de testes de outros modelos de campos de força. Durante estas investigações o “efeito levitação” que era encontrado apenas nas simulações de dinâmica molecular foi evidenciado e quantificado pela primeira vez numa simulação de Monte Carlo.

No capítulo 6 são investigadas as moléculas de hidrocarbonetos lineares e ramificadas. Até então, não se levava em conta às variações de dimensões das peneiras aluminofosfatadas na explicação de posicionamentos e sítios de adsorção. Dos estudos realizados nos capítulos anteriores, descobre-se que na verdade, esta característica das peneiras aluminofosfatadas tem papel decisivo no ordenamento molecular. Com base nesta evidência, o capítulo 6 tem o objetivo de rever posicionamentos e sítios de adsorção anteriormente propostos para estas moléculas. Modelos alternativos de campos de força são testados além de se aplicar uma análise estrutural diferenciada. Finalmente o capítulo 7 apresenta um sumário das conclusões de todo o trabalho.

1.2 Peneiras Moleculares Aluminofosfatadas

Desde o surgimento das primeiras peneiras moleculares sintéticas em 1948 até o início dos anos oitenta, a cena era dominada pela família dos aluminosilicatos (zeólitas). Durante este período a evolução desta família se deu seguindo algumas tendências que podem ser evidenciadas na tabela 1.1.

Tabela 1.1 Evolução das propriedades das peneiras moleculares.

Período	Propriedades	Peneiras típicas
Anos 50	Baixa razão Si/Al (1 a 1,5)	A, X
Anos 60	Média razão Si/Al (2 a 5)	Y, L
Anos 70 início	Alta razão Si/Al (10 a 100)	ZSM-5
Anos 70 final	Sílica pura (∞)	Silicalita

Em linhas gerais, ocorreu um movimento para aumento da relação Si/Al, maior estabilidade térmica (de 700 °C para 1300 °C), mudança de caráter seletivo de hidrofílico para hidrofóbico e decréscimo da concentração de cátions.

A mudança de seletividade possibilitou o trabalho numa faixa mais ampla de condições. A seletividade hidrofílica das peneiras de baixo e média razão Si/Al permite a remoção de água de correntes orgânicas ou a promoção da catálise em ambientes reacionais de baixa umidade. Enquanto isto, as peneiras de alta razão Si/Al permitem a recuperação de orgânicos de correntes aquosas ou a promoção da catálise em ambientes reacionais na presença de umidade.

Nos anos 80 a cena mudou consideravelmente com o desenvolvimento de famílias de peneiras moleculares completamente novas. A primeira delas foi a dos aluminofosfatos e suas estruturas correlatas tais como: silicoaluminofosfatos, os metaloaluminofosfatos e os metalossilicatos.

Estes desenvolvimentos aceleraram nos anos 90 com aparecimento de outras famílias e hoje estima-se que cerca de 200 novas peneiras já sintetizadas continuam sem estrutura cristalográfica definida. A cada ano são descobertas em média mais 15 novas estruturas que entram na fila para serem decodificadas [2].

Uma grande coleção de estruturas hipotéticas que obedecem às regras quantitativas de topologia e composição química é conhecida e servirá de combustível para que a escalada de novas peneiras sintéticas continue a proliferar nos próximos anos.

No diagrama da figura 1.1 apresentamos um painel da diversidade atual das peneiras moleculares. Dentro deste cenário os aluminofosfatos já se encontram com pelo menos 85% das estruturas determinadas (veja tabela 1.2).

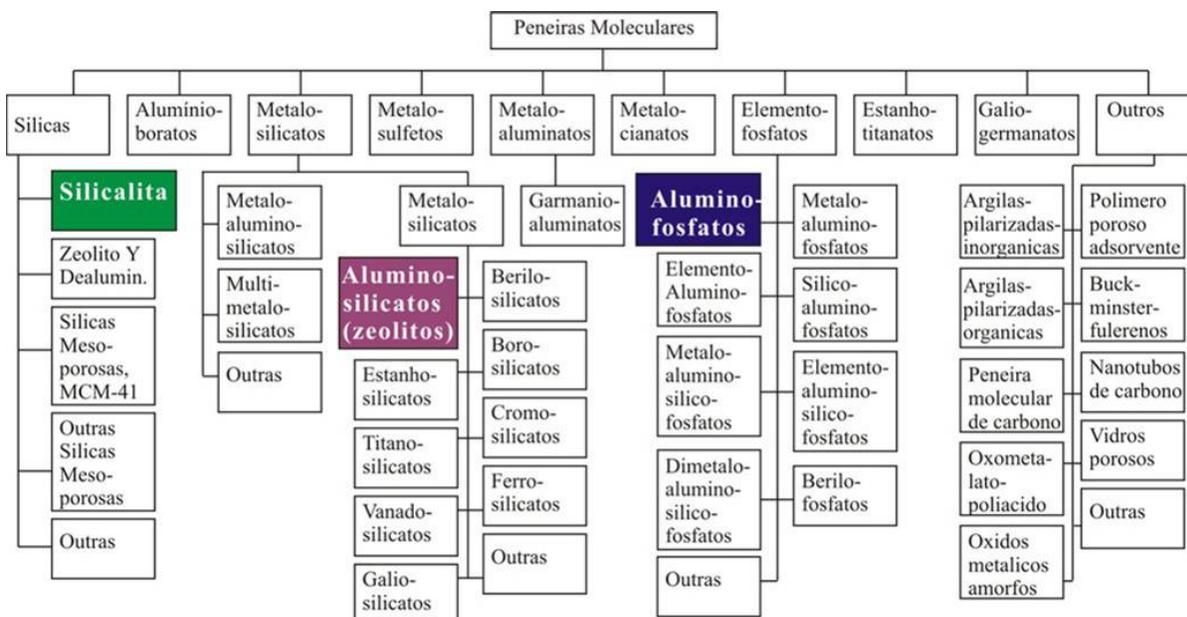
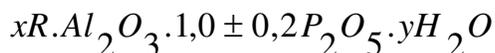


Figura 1.1 – Diversidade das peneiras moleculares. No esquema estão destacados o grupo pioneiro das zeólitas de baixo teor Si/Al, o grupo das silicalitas (alto teor Si/Al) e a nova família dos aluminofosfatos [2].

Os aluminofosfatos podem ser representados quimicamente pela fórmula:



Onde R é uma amina ou íon amônio. Ao serem calcinados a 600 °C os aluminofosfatos perdem o R e as moléculas de água. Uma razão Al/P = 1 é característica destas peneiras moleculares. Assim uma estrutura neutra é obtida sem a necessidade de cátions para balanceamento de cargas. Estas peneiras se caracterizam também por um alto grau de diversidade estrutural, um largo intervalo de tamanho de poros e volumes como mostra a tabela 1.2.

Dentre os representantes da série aluminofosfatada, quatro foram selecionados para o presente estudo de simulação molecular: VPI-5, AlPO₄-5, AlPO₄-8 e AlPO₄-11. Além das características estruturais específicas e tamanhos de poros, a escolha também levou em conta a existência de uma quantidade mínima de trabalhos experimentais na literatura.

Tabela 1.2 Estruturas típicas de aluminofosfatos [3, 4].

Espécie	Estrutura IZA (Associação Internacional de Zeolitas)	Tamanho de Poro (Å)	Volume de poro saturado com H ₂ O cm ³ /g
<i>Poros Muito Grandes</i>			
VPI -5	VFI	12,7	0,35
<i>Poros Grandes</i>			
5	AFI	7,5	0,31
8	AET	8,7 x 7,9	0,31
36	ATS	8	0,35
37	FAU	8	0,35
40	AFR	7	0,33
46	AFO	7	0,28
<i>Poros Intermediários</i>			
11	AEL	6,5 x 4,0	0,16
31	ATO	6,5	0,17
41	AFO	6	0,22
50	AFY	6	
<i>Poros Pequenos</i>			
14	Nova, não determinada	4	0,19
17	ERI	4,3	0,28
18	AEI	4,3	0,35
26	Nova	4,3	0,23
33	ATT	4	0,23
34	CHA	4,3	0,3
35	LEV	4,3	0,3
39	ATN	4	0,23
42	LTA	4,3	0,3
43	GIS	4,3	0,3
44	CHA	4,3	0,34
47	CHA	4,3	0,3
<i>Poros Muito Pequenos</i>			
16	AST	3	0,3
20	SOD	3	0,24
24	ANA	1,5 x 4,2	
25	ATV	3	0,17
28	Nova, não determinada	3	0,21
52	AFT	2,8 x 4,4	-
53	AEN	3,1 x 4,3	-

1.2.1 Estruturas

Para que se possa modelar os cristais dos aluminofosfatos são necessários pelo menos os parâmetros da célula unitária, o grupamento espacial e as coordenadas elementares dos átomos na rede cristalina. Estes dados são obtidos a partir dos artigos publicados sobre o refinamento da estrutura do cristal.

As tabelas 1.3 e 1.4 resumem os parâmetros cristalinos de cada um dos aluminofosfatos definidos para estudo. Nas figuras 1.2, 1.3, 1.4 e 1.5 pode-se observar os difratogramas de raios-X (radiação de $\text{CuK}\alpha$) de cada um dos aluminofosfatos [5] ,[10].

Tabela 1.3 Parâmetros da estrutura cristalina do VPI-5 e $\text{AlPO}_4 - 8$

	VPI – 5	$\text{AlPO}_4 - 8$
Tamanho de Poros – Å	12,7	8,7 x 7,9
Arranjo Célula Unitária	Hexagonal – VFI	Ortorrombico – AET
Parâmetros a, b, c - (Å)	a = 18,3, c = 8,6	a = 32,829 b = 14,380 c = 8,374
Ângulos α, β, γ (°)	90, 90, 120	90, 90, 90
Grupamento espacial	P_{63}/mcm	Cmcm
Coordenadas x, y, z selecionadas	T1 0,1677 0,6667 0,9372 T2 0,5828 0,0000 0,0629	T ₁ 0,0824 0,1064 0,5593 T ₂ 0,2251 0,1023 0,5633 T ₃ 0,1869 0,4038 0,5649 T ₄ 0,1565 0,2299 0,0657 T ₅ 0000 0,8935 0,5583
Densidade da rede	14,2 T/1000 Å ³	17,7 T/1000Å ³
Referências	[5], [6], [7]	[5], [8]

Tabela 1.4 Parâmetros da estrutura cristalina do AlPO_4 -5 e AlPO_4 -11

	AlPO4 – 5	AlPO4 – 11
Tamanho de Poros – Å	7,3	6,5 x 4,0
Arranjo Célula Unitária	Hexagonal - AFI	Ortorrombico – AEL
Parâmetros a, b, c - (Å)	a = 13,8, c = 8,6	a = 13,534, b = 18,482, c = 8,370
Ângulos α, β, γ (°)	90, 90, 120	90, 90, 90
Grupamento espacial	P6/mcc	Imma
Coordenadas x, y, z selecionadas	T1 0,4565 0,3334 0,1873	T ₁ 0,8138 0,0396 0,1406 T ₂ 0,3141 0,0986 0,9408 T ₃ 0,8068 0,2500 0,8647
Densidade da rede	17,3 T/1000Å ³	19.1 T/1000Å ³
Referências	[5], [6], [9], [10]	[5], [9], [10]

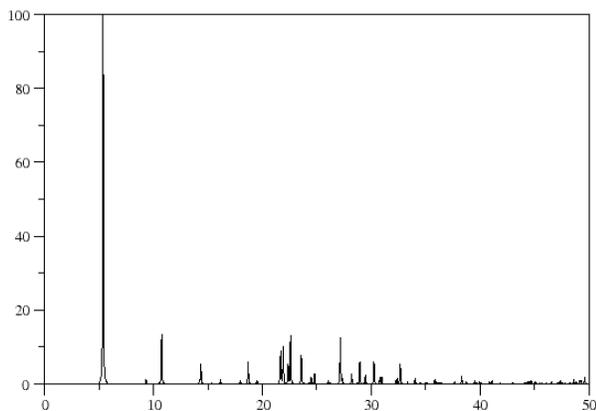


Figura 1.2 Difratoograma de raios-X do VPI-5

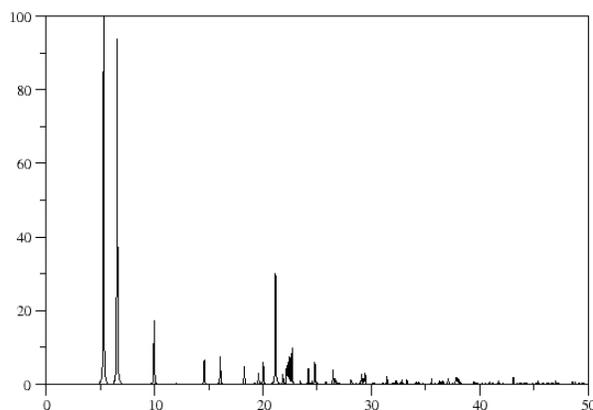


Figura 1.3 Difratoograma de raios-X do AlPO_4 -8

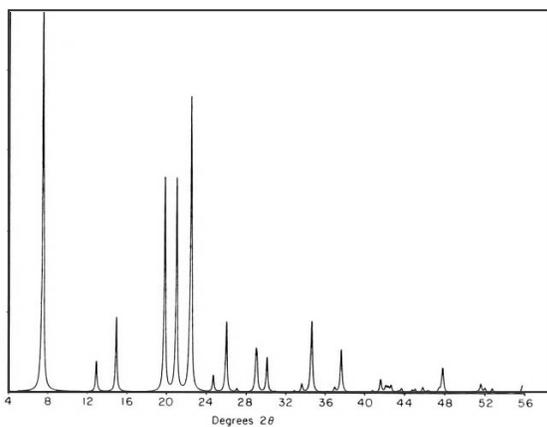


Figura 1.4 Difratoograma de raios-X do AlPO_4 -5

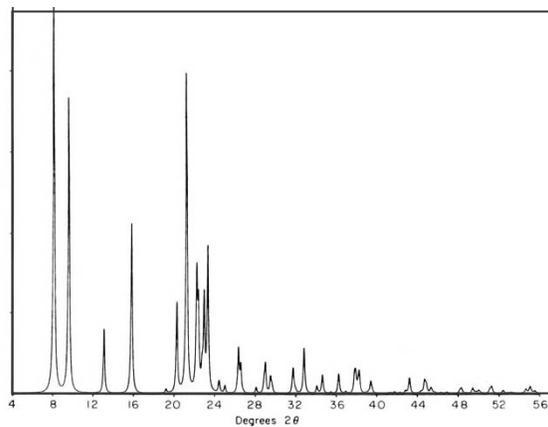


Figura 1.5 Difratoograma de raios-X do AlPO_4 -11

O VPI -5 apresenta um pico bem definido próximo ao ângulo de difração de 5° e picos menores nos outros ângulos. O AlPO_4 -8 apresenta dois picos bem definidos na faixa dos 5° e um terceiro mediantemente definido na faixa dos 20 a 24° .

O AlPO_4 -5 apresenta um pico bem definido próximo ao ângulo de difração de 8° e três picos na faixa dos 20 a 24° . O AlPO_4 -11 apresenta dois picos na faixa dos 8° e uma banda de 5 a 6 picos na faixa dos 20 a 24° .

A estrutura do AlPO_4 -5 foi proposta em 1978 por Smith [11] e efetivamente sintetizada em 1982 por Wilson [9]. Ela consiste de canais unidimensionais orientados paralelamente ao eixo c. O canal principal contém 12 oxigênios, mede $7,3 \text{ \AA}$ e é formado pela conexão de redes com quatro e seis átomos de oxigênio. Os átomos de Al e P dispõem-se alternadamente na proporção 1:1 para formar a rede tetraédrica tridimensional (figura 1.6).

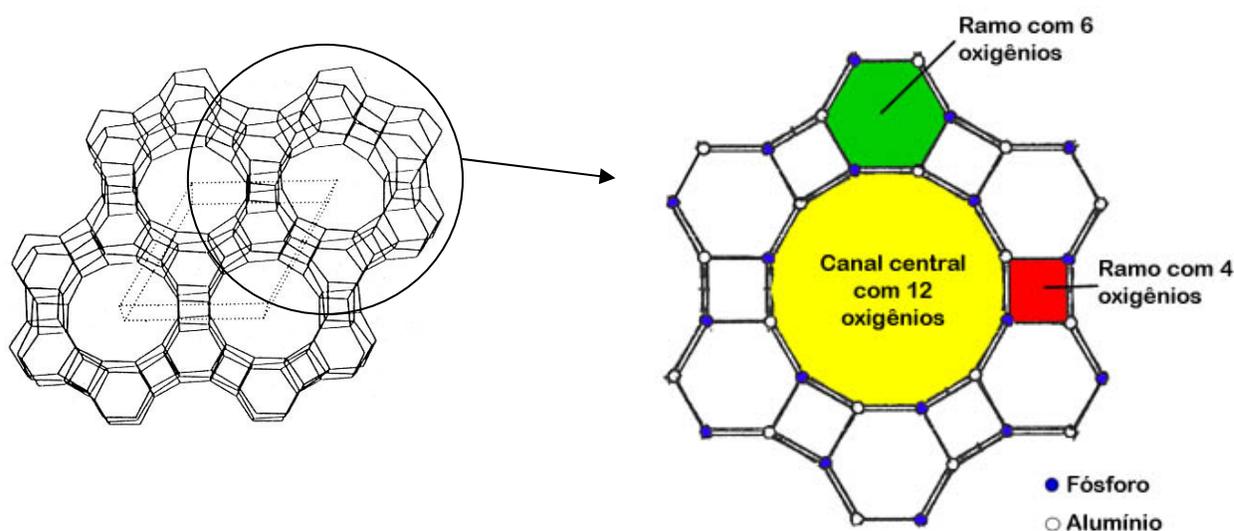
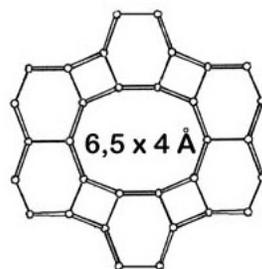


Figura 1.6 Estrutura do AlPO_4 -5. Os átomos de oxigênio não representados estão entre os átomos de fósforo e alumínio.

Wilson também sintetizou na mesma época AlPO_4 -8 e AlPO_4 -11 [12] ambos com estruturas desconhecidas. A estrutura do AlPO_4 -11 foi refinada em 1986 por Bennett [10] e a do AlPO_4 -8 apenas em 1990 por Dessau [13]. A estrutura do AlPO_4 -11 pode ser obtida a partir do AlPO_4 -5 pela eliminação de $1/3$ das redes com 4 átomos de oxigênio e concomitante conversão do anel principal de 12 para 10 oxigênios (figura 1.7).



AIPO₄-11

Figura 1.7 Estrutura do AIPO₄-11

A determinação da estrutura do AIPO₄ – 8 não foi imediata. Inicialmente se pensava que seus canais principais conteriam 18 átomos de oxigênio. Mas a capacidade de adsorção estava abaixo do que era esperado para uma estrutura deste tipo. Propôs-se então que houvesse um deslocamento de camadas como mostra a figura 1.8 abaixo, para explicar a baixa capacidade de adsorção [8] .

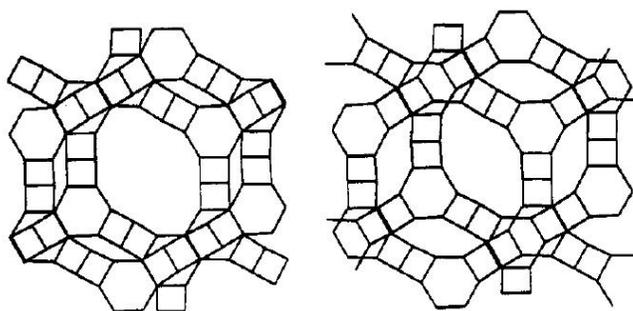
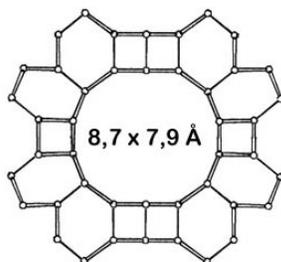


Figura 1.8 Estrutura inicialmente proposta para o AIPO₄ – 8 com 18 átomos.

Pelo refinamento de Dessau [13] chegou-se a uma estrutura com canal principal de 14 átomos de oxigênio ao invés dos 18 e sem deslocamentos, como mostra a figura 1.9 .



AIPO₄-8

Figura 1.9 Estrutura do AIPO₄ – 8 .

A estrutura do VPI-5 foi proposta em 1984 por Smith e Dytrych [6]. Eles previram uma série infinita de estruturas baseada no sistema 4, 6, 12 do AlPO_4-5 com canais de diâmetros teoricamente ilimitados.

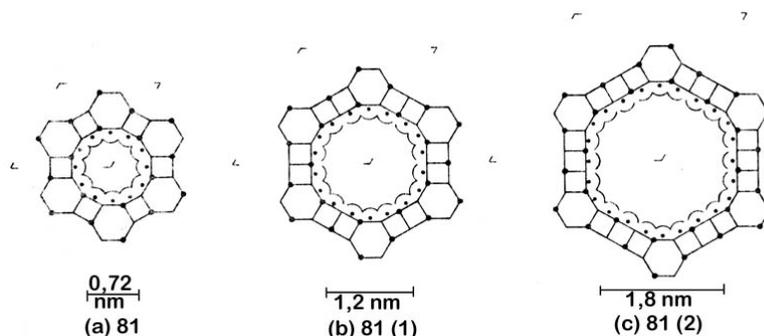


Figura 1.10 – Três primeiros membros de uma série infinita de estruturas de aluminofosfatos propostas por Smith e Dytrych [6].

Conforme Smith e Dytrych [6] partindo-se da estrutura do AlPO_4-5 podia-se ir adicionando mais redes com quatro unidades de oxigênio de forma que o canal principal original de 12 oxigênios passaria para 18, 24 e assim por diante.

As previsões dos autores se materializaram em 1988 com a síntese do VPI-5 por Davis [7]. O VPI-5 contém anéis com 18 átomos de oxigênio como previa a segunda estrutura da figura 1.10. O VPI-5 é também a primeira peneira molecular a romper a barreira dos 10 Å. Sua síntese abriu novas perspectivas de aplicação prática na separação e catálise de produtos.

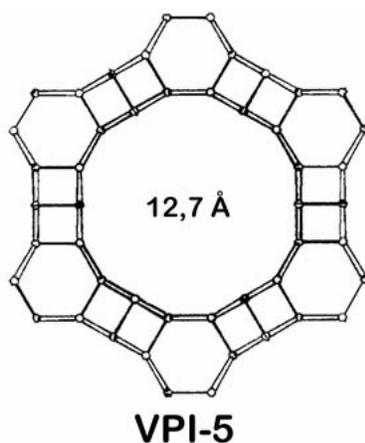


Figura 1.11 Estrutura do VPI-5.

Em 1990 observou-se que o VPI-5 convertia-se em AlPO_4-8 sob determinadas condições de temperatura e umidade [14, 15]. Este aspecto evidenciava um estreito relacionamento entre as duas estruturas. De fato a estrutura do AlPO_4-8 pode ser obtida a partir da estrutura do VPI-5 pela eliminação de metade das redes com quatro átomos de oxigênio.

1.2.2 Propriedades

Os aluminofosfatos trouxeram novidades para a área das peneiras moleculares. Além dos grandes diâmetros da VPI-5, várias estruturas possuem canais unidimensionais. Esta característica de poros unidimensionais, que era uma exceção nas zeólitas, passa a ser quase regra nesta nova família. A estrutura neutra também gerou novos padrões de seletividade.

Como já foi dito na introdução deste item, a família dos aluminosilicatos (zeólitas) abrangem um padrão hidrofílico para baixos valores da relação Si/Al passando para o outro extremo (hidrofóbico) quando a relação Si/Al aumenta. É a interação do dipolo da molécula da água com o campo eletrostático da rede dos aluminosilicatos de baixo teor de silício (criado a partir do desbalanceamento de cargas e da introdução dos cátions para neutralizar a rede) que torna estas estruturas hidrofílicas.

Por outro lado a silicalita com estrutura neutra, composta basicamente de átomos de silício, é hidrofóbica.

A estrutura dos aluminofosfatos também é neutra. Esperava-se então que ela fosse hidrofóbica. Na prática se constata uma moderada afinidade com água. Esta afinidade é atribuída aparentemente à diferença de eletronegatividade entre os átomos de alumínio (1,5) e fósforo (2,1) da rede cristalina [9].

No gráfico da figura 1.12 podemos observar em termos quantitativos estas considerações de afinidade por água.

O gráfico mostra a curva de adsorção do sistema $\text{H}_2\text{O} / \text{AlPO}_4-5$ na temperatura ambiente e representa um comportamento no mínimo anômalo. Até um valor de P/Po de 0,25 o aluminosilicato se comporta como hidrófobo. A partir daí sua afinidade cresce rapidamente e estabiliza-se num patamar intermediário entre a zeólita tipo NaX e a silicalita

[16]. Acredita-se que o formato de poros unidimensionais tenha um papel fundamental para este comportamento inesperado.

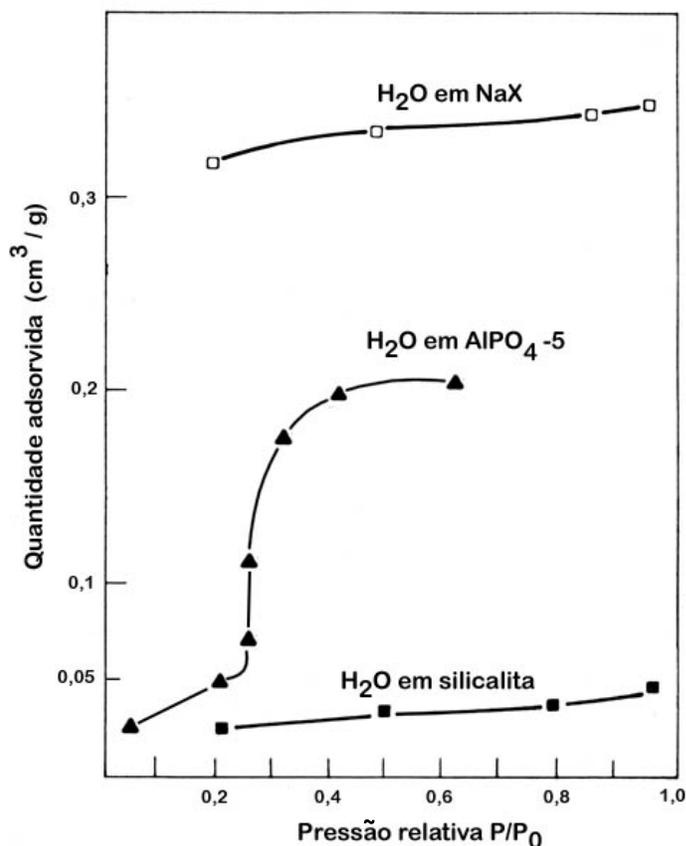


Figura 1.12 Isotermas de adsorção de água em NaX, silicalita e AlPO₄-5 a temperatura ambiente [16].

Trabalhos sobre propriedades de adsorção/catálise da família dos aluminofosfatos ainda são relativamente escassos na literatura se comparados com as das zeólitas.

Para a catálise, esta afirmativa é ainda mais verdadeira. Vislumbra-se para as peneiras extra-grandes como o VPI-5, que elas um dia, venham a ser utilizadas para processar as frações mais pesadas do petróleo [17]. Um problema crucial que precisa ser resolvido é o baixo número de sítios ácidos fortes da família.

Akolekar [18] dá uma idéia do que pode ser feito para remediar este problema. O autor fez um amplo estudo sobre o uso potencial para catálise de toda uma série de elemento-fosfatos tipo 11. Como o AlPO₄-11 tem poucos sítios ácidos fortes, foi

introduzido por substituição, metais na rede para incrementar o caráter ácido. Assim foram sintetizados além do AlPO_4 -11 as seguintes peneiras: SAPO-11, MAPO-11, NiAPO-11, MnAPO-11 e MnAPSO-11. As formulações de síntese podem ser observadas na tabela 1.5 .

Tabela 1.5 Formulações para síntese de peneiras moleculares elemento-fosfato tipo 11.

	n-Pr ₂ NH	MnO ₂	NiO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O
AlPO ₄ -11	1,0					1,00	1,00	40
MnAPO-11(A)	1,0	0,08				0,96	1,00	40
MnAPO-11(B)	1,0	0,12				0,94	1,00	40
SAPO-11,	1,1				0,12	1,00	0,94	40
NiAPO-11	1,0		0,12			0,94	1,00	40
MAPO-11	1,0			0,12		0,94	1,00	40
MnAPSO-11	1,1	0,12			0,12	0,94	0,94	40

A figura 1.13 mostra o efeito das substituições dos átomos de Al ou P pelos metais no crescimento dos sítios ácidos fortes. Medidos a partir da dessorção da piridina e expressos em mmol/g.

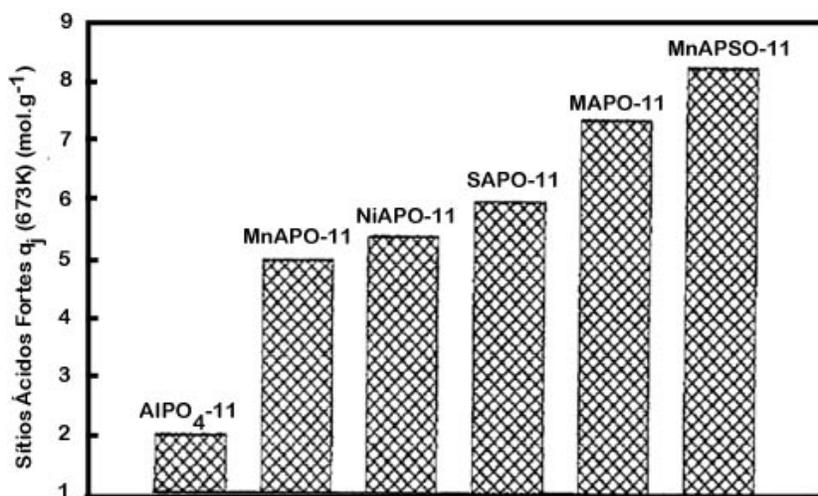


Figura 1.13 Número de sítios ácidos fortes por elemento-fosfato tipo 11 [18].

A tabela 1.6 mostra os testes experimentais numa corrida para conversão de etanol a 637 K. Pela correlação da conversão com os sítios ácidos fortes, fica evidente que a estratégia de inclusão de metais na rede cristalina foi bem sucedida.

Tabela 1.6 Conversão de etanol sobre elemento-fosfatos do tipo 11 a 673 K.

Catalisador	AlPO ₄ -11	MnAPO-11 [A]	MnAPO-11 [B]	NiAPO-11	SAPO-11	MAPO-11	MnAPSO-11
Conversão(%)	35,4	51,1	60,1	64,5	71,3	81,5	88,5
Concentrações aromáticas (% peso)	0,6	1,1	1,6	1,8	2,2	3,1	2,8
Distribuição do produto da conversão							
CH ₄	-	-	-	-	-	0,1	-
C ₂ -alifáticos	90,4	85,7	81,1	83,9	80,6	79,1	81,3
C ₃ -alifáticos	4,1	6	7,9	7,6	9,1	8	8,2
C ₄ -alifáticos	2,6	3,4	4,9	3,1	4,2	5,1	3,8
C ₅ -alifáticos	1,2	2,7	3,7	2,6	3	3,9	3,4
Aromáticos	1,7	2,2	2,7	2,8	3,1	3,8	3,3
Total	100	100	100	100	100	100	100

Estudos experimentais para levantar dados de equilíbrio de adsorção já foram feitos com: Ar, CH₄, N₂ e CO [19], [20], [21], metanol, amônia e água [22], propano, propeno [23] e para-nitroanilina [24].

De especial interesse no presente estudo tem-se ainda as seguintes referências: C5-alcanos [25], C6-alcanos [26], benzeno e *o*-xileno [27], n-octano, orto, meta e para-xileno [28], orto e para-xileno [29].

As referências [27, 28 e 29] tratam de uma propriedade interessante descoberta inicialmente no aluminofosfato AlPO₄-5 que é a seletividade em favor do *o*-xileno. As zeólitas até então estudados eram seletivas com relação ao m-xileno (Y) ou ao p-xileno (ZSM-5 e Silicalita) e não se conhecia nenhuma que fosse orto seletiva. Este fato abre

perspectivas de aplicação industrial dos aluminofosfatos na separação de misturas de xilenos.

A novidade da orto-seletividade é acompanhada por uma diferença inesperada nas taxas de difusão. Em concentrações diluídas o AlPO_4-5 é para-seletivo e em altas concentrações volta a ser orto-seletivo. No presente momento explicações para a orto-seletividade e para as diferenças na taxa de difusão se baseiam na neutralidade e mínima interferência da rede cristalina. O comportamento é integralmente atribuído à interação adsorbato-adsorbato. O esclarecimento de alguns aspectos ainda incompreendidos ou a confirmação destas explicações por meio da modelagem molecular pode ajudar na seleção e/ou projeto de novas estruturas orto-seletivas.

Finalmente, encontra-se também na literatura uns poucos exemplos de aplicações especiais como é o caso do trabalho de Balkus et al. [30]. Eles estudaram a possibilidade do uso do AlPO_4-5 como sensor químico para detecção de CO_2 , CO , N_2 e H_2O . O AlPO_4-5 exibiu alterações significativas no valor da capacitância do sistema quando exposto às moléculas dos gases citados. Conforme os autores o nível do sinal é suficiente para que o aluminofosfato seja efetivamente usado nesta aplicação. Mais recentemente Galownia et al. [31] descobriram que VPI-5 dopado com íons Ca^{++} é um eficiente coagulante para ser usado para estancamento de sangue em ferimentos externos com a vantagem de não aquecer como acontece com os pós atualmente existentes no mercado.

1.3 Introdução a Simulação Molecular

O propósito desta seção é o de apresentar ao leitor algumas definições básicas de como a simulação molecular é feita e como ela pode ser útil na resolução de problemas de adsorção. As eventuais lacunas podem ser preenchidas com os livros-texto do Frenkel e Smit [32] ou do Allen e Tildesley [33].

1.3.1 Campos de Força

A definição do campo de força é o que vai possibilitar o cálculo da energia potencial total do sistema com precisão e eficiência. O realismo do modelo de potencial vai permitir

que cálculos em escala atômica possam ser convertidos em grandezas macroscópicas do sistema real.

Em consequência das interações entre os campos elétricos dos elétrons e dos núcleos positivos a partir dos quais os átomos e moléculas são formadas, existem forças de interação entre quaisquer par de átomos ou moléculas, mesmo estas estando neutras. Estas forças dependem da natureza e da distância que as separa. Este grupo de interações é conhecido por forças de dispersão-repulsão.

Durante o final da década de 20 e início da década de 30 o físico inglês Lennard-Jones iniciou estudos nesta área e conseguiu definir uma relação para cálculo da energia potencial intermolecular para avaliar o conjunto de forças de dispersão-repulsão [34].

Para o grupo de forças repulsivas Lennard-Jones chegou a uma lei inversa de potência 13:

$$F_R = k_R r^{-13} \quad (1.1)$$

Para o grupo de forças atrativas (dispersivas) concluiu-se que elas diminuem menos rapidamente com a distância e obedecem a uma lei inversa de sétima potência.

$$F_A = k_A r^{-7} \quad (1.2)$$

Nestas equações, k_R e k_A são constantes positivas. Numa interação entre partículas a soma destas forças permite deduzir uma equação para o potencial intermolecular.

A formulação de Lennard-Jones mostrou-se particularmente eficiente e em pouco tempo passou a ser padrão quando se queria avaliar forças intermoleculares onde efeitos eletrostáticos pudessem ser desprezados.

Numa abordagem mais genérica do problema, considere um sistema contendo N átomos. A energia potencial (U) será desdobrada em termos envolvendo os átomos aos pares, trios e assim por diante ($u_1, u_2, u_3 \dots$).

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (1.3)$$

A notação do somatório indica uma soma entre pares que exclui a contagem do mesmo par duas vezes. O mesmo cuidado vale também para os trios e para os outros agrupamentos.

O primeiro termo da equação 1.3 representa os efeitos dos campos externos (as paredes do recipiente, por exemplo) sendo desprezível nas simulações de adsorção. Os termos restantes representam interações entre as partículas. O segundo termo que descreve a interação entre pares de átomos é o mais importante. O potencial do par para um determinado tipo de átomo depende apenas da magnitude da distância entre eles.

Na figura 1.14 podemos observar um destes potenciais entre dois átomos de argônio em função da distância entre eles [35].

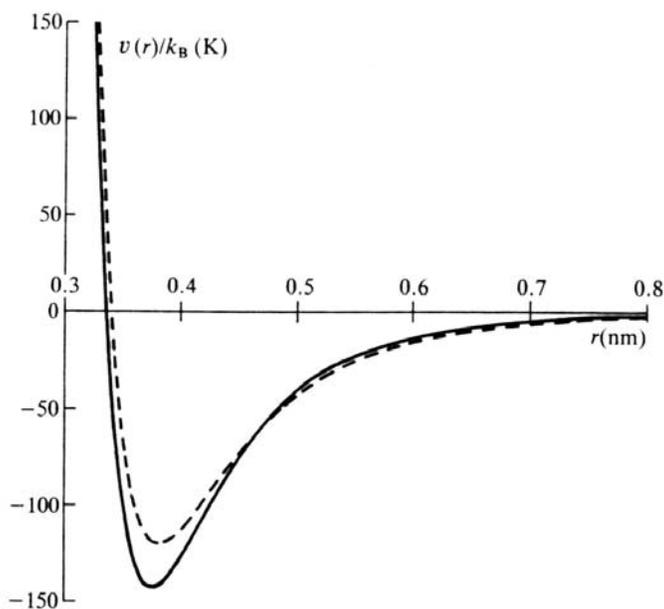


Figura 1.14 Potencial entre dois átomos de Ar em função da distância (Linha cheia – cálculos experimentais. Linha pontilhada – cálculo teórico baseado no potencial de Lennard-Jones).

A linha cheia mostrada no gráfico foi obtida experimentalmente. A linha pontilhada mostra o mesmo potencial obtido através do cálculo teórico pela formulação de Lennard-Jones a seguir:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.4)$$

Onde ϵ é a energia de atração máxima e σ é um dos valores de r para o qual $U(r) = 0$. Estes valores foram levantados para muitos sistemas e podem ser encontrados na literatura. Para o Ar estes valores são $\epsilon/k = 119,8$ K (k é a constante de Boltzmann) e $\sigma = 0,3405$ nm. A equação 1.4 é conhecida como potencial 6-12 de Lennard-Jones.

Cada par de átomos interage sob o domínio de dois tipos de forças. Um grupo de forças repulsivas entre as nuvens eletrônicas externas da estrutura molecular e um grupo de forças atrativas devido às correlações entre as posições relativas entre os elétrons das duas espécies atômicas. As forças atrativas também são chamadas de forças de dispersão ou forças de London.

Finalmente, temos o terceiro termo da equação 1.3 que envolve trios de átomos. Alguns estudos indicam que estas forças podem ser responsáveis por até 10% da energia potencial total [33] definida na equação 1.3. Os termos seguintes podem ser considerados desprezíveis.

Apesar do peso relativo do terceiro termo, ele raramente é incluído nos cálculos teóricos. Para levar em conta o terceiro termo define-se um potencial “efetivo” entre pares e acomoda-se boa parte da contribuição dos trios “manipulando” as constantes da equação de Lennard-Jones.

Para o caso de moléculas, a mesma abordagem de potenciais interatômicos desenvolvida para átomos continua sendo válida. A ligação química é interpretada em termos de energia potencial interatômica. A molécula é então considerada como uma unidade rígida ou semi-rígida, com comprimentos de ligação, ângulos e torções fixas.

Para tornar o modelo prático, foca-se na posição e nos tamanhos dos átomos constituintes. Na figura 1.15 exemplifica-se esta interação átomo-átomo ou sítio-sítio para uma molécula diatômica.

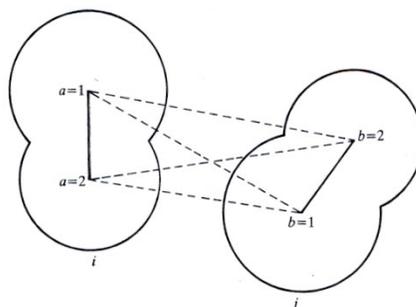


Figura 1.15 Modelo sítio-sítio para uma molécula diatômica.

A interação total é a soma das contribuições par-a-par a partir dos distintos sítios “a” da molécula i na posição r_{ia} e dos distintos sítios “b” da molécula j, na posição r_{jb} .

Observe que o fato da energia potencial total ser descrita como a somatória sobre o potencial de cada par atômico é apenas uma hipótese heurística sem nenhuma prova rigorosa.

Quando o sistema sofre influências consideráveis de forças eletrostáticas adiciona-se à formulação de Lennard-Jones o termo abaixo:

$$U_E = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

Ele permite a avaliação direta da energia potencial resultante das interações eletrostáticas entre as cargas q_i e q_j . Esta formulação acomoda de forma prática e simplificada contribuições resultantes de polarização, dipolos e quadrupolos.

Além dos potenciais de Lennard-Jones (LJ) pelo menos outros dois potenciais, são mais usados para avaliar as forças Dispersão-Repulsão na adsorção. São eles o potencial de Buckingham (BUCK) [36] e os de Pellenq- Nicholson (PN) [37 - 39].

O potencial de Buckingham compõe-se de um termo exponencial repulsivo e um termo atrativo semelhante ao de LJ.

$$U_{BUCK}^{ij} = A_{ij} e^{(-B_{ij} \cdot r_{ij})} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1.6)$$

Os coeficientes A, B e C são determinados semi-empiricamente e r_{ij} representa as distâncias entre átomos i e j.

O potencial PN é o mais recente deles, foi inicialmente proposto em 1994 [37] e desde então vem sendo testado em vários sistemas de adsorção [38], [39]. O potencial PN calcula separadamente os potenciais devido às forças de dispersão e repulsão. Na avaliação das forças dispersivas além da atração entre os pares também se considera a atração entre os trios. Adicionalmente, a contribuição da polarização é devidamente incorporada na parametrização dos coeficientes.

A forma geral da equação é mostrada a seguir:

$$U_{disp.}(r_{ij}) = -\left(\frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{C_8^{ij}}{r_{ij}^8} + \frac{C_{10}^{ij}}{r_{ij}^{10}}\right) \quad (1.7)$$

Os coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} são calculados a partir das cargas parciais e polarizabilidades das espécies.

O potencial de repulsão é calculado a partir de uma soma exponencial de termos entre o adsorbato e cada átomo da rede cristalina.

$$U_{rep.}(r_{ij}) = A^{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} \quad (1.8)$$

Na definição dos campos de força é preciso estabelecer um equilíbrio entre esforço computacional e precisão. Campos de força complexos como os PN apresentam uma grande dificuldade na definição dos seus parâmetros, consomem muito tempo em cálculos computacionais e podem resultar em ganhos relativamente modestos tanto na reprodutibilidade quanto na precisão da representação do modelo real. Em boa parte dos sistemas estudados, o esforço adicional pode não valer a pena.

1.3.2 Monte Carlo

Uma vez que o modelo potencial de campo de força foi definido, nosso problema agora é decidir como amostrar configurações do sistema de modo que possam ser tiradas conclusões sobre o fenômeno macroscópico real. A idéia básica é que sejam gerados um número grande de configurações chamadas de estados do sistema, e daí calcular médias ou algum outro tipo de análise mais sofisticada para obtenção de outras classes de informações. Uma grande coleção de estados do sistema é chamado de ensemble. O ensemble é um conceito teórico criado por Gibbs para facilitar a análise matemática dos problemas da termodinâmica estatística.

O ensemble canônico (N,V,T), por exemplo, é uma coleção de sistemas com cada um tendo o mesmo número de moléculas, volume e temperatura. Diferenças entre os membros do ensemble são característicos da escala microscópica e representam os vários

estados quânticos disponíveis ao sistema. Um ensemble é composto por um número muito grande de membros, já que existem muitos estados quânticos, mesmo para um pequeno número de partículas.

O primeiro postulado da mecânica estatística é que a média de qualquer propriedade mecânica M para um tempo longo no sistema real é igual à média de M no ensemble, desde que os sistemas deste reproduzam todos os possíveis estados microscópicos e as vizinhanças do sistema real (o número de sistemas deve tender a infinito). Uma variável média no tempo que é estudada num sistema real é então substituída por uma média instantânea de muitos sistemas. O segundo postulado é que num ensemble representativo de um sistema termodinâmico isolado, os membros são distribuídos com igual probabilidade pelos possíveis estados quânticos consistentes com os valores especificados do número de moléculas, volume e energia [40]. Este é o princípio *a priori* da igualdade de probabilidade.

Podemos resumir estes dois postulados afirmando que um ensemble isolado estará em equilíbrio quando seus membros puderem ser encontrados com igual probabilidade em cada um dos seus estados acessíveis. Por sua vez a situação de equilíbrio obtida desta forma torna-se independente do tempo.

Um dos métodos mais eficientes para amostragem de ensembles são os métodos de Monte Carlo. Para o ensemble canônico (N, V, T), por exemplo, a probabilidade P_r de um sistema A em equilíbrio com o seu reservatório A' se encontrar no estado acessível r de energia E_r pode ser descrita como:

$$P_r = \frac{e^{(-\beta E_r)}}{\sum_r e^{(-\beta E_r)}} \quad (1.9)$$

$\beta = 1/kT$ (k – cte de Boltzmann)

Seja um parâmetro macroscópico Y_r qualquer, característico do sistema A (pressão, calor de adsorção ou constante de Henry), quando ele se encontra no estado acessível r , seu valor médio pode ser descrito como a somatória das probabilidades do sistema estar no estado de energia r vezes o valor do parâmetro neste estado.

$$\langle Y \rangle = \sum_r P_r \cdot Y_r \quad (1.10)$$

Aplicando eq, (1.9) temos:

$$\langle Y \rangle = \sum_r P_r \cdot Y_r = \frac{\sum_r Y_r \cdot e^{(-\beta E_r)}}{\sum_r e^{(-\beta E_r)}} \quad (1.11)$$

Nosso problema se reduz a gerar uma seqüência de estados energéticos aleatórios. A propriedade em questão será avaliada em cada um destes estados. A somatória do valor da propriedade nos estados gerados, dividida pelo número total de estados gerados na seqüência (N), resultará na média da propriedade buscada.

$$\langle Y \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{i=N} Y(r_i)}{N} \approx \frac{\sum_{i=1}^{i=N} Y(r_i)}{N}; N \gg 1 \quad (1.12)$$

Devemos ter atenção no método que será utilizado para gerar a seqüência aleatória de estados energéticos. Um método totalmente aleatório pode nunca convergir já que a levará muito tempo para visitar todos os estados possíveis do sistema. Não sabemos *a priori* qual é a probabilidade de um estado energético E_r ocorrer. Felizmente sabemos a razão de probabilidade entre dois estados energéticos quaisquer :

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = e^{-\beta(E_{rj} - E_{ri})} \quad (1.13)$$

Esta informação foi usada por Metropolis [33] para solucionar o problema de se obter amostragens significativas. Observe logo mais a seguir, que esta relação será usada na etapa de número 4 do seu algoritmo.

Antes de prosseguir com as etapas do algoritmo é preciso destacar mais um aspecto da metodologia de amostragem de Monte Carlo. As transições de um estado i para um estado j envolvem dois passos: primeiro um novo estado é escolhido, segundo este novo estado é aceito ou rejeitado. Temos então inicialmente uma probabilidade associada a seleção de um elemento aleatório que se encontra num estado i e será levado para um

estado j (q_{ij}) e depois a probabilidade de se aceitar ou não o novo estado j (α_{ij}) como elemento da seqüência de estados energéticos que estão sendo gerados. É preciso garantir que estes movimentos estejam submetidos a condição de reversibilidade microscópica.

$$P_{ri} \cdot q_{ij} \cdot \alpha_{ij} = P_{rj} \cdot q_{ji} \cdot \alpha_{ji} \quad (1.14)$$

Isso significa que o número médio das aceitaçãoes de i para j deve ser absolutamente igual as de j para i sob pena da condição de equilíbrio não se manter. O algoritmo de Metropolis atende a esta condição. A probabilidade do sistema se encontrar no estado energético i vezes a probabilidade de seleção de um elemento aleatório particular neste estado i vezes a probabilidade de aceitação do novo estado j criado a partir do estado i é igual ao movimento reverso.

O algoritmo de Metropolis exemplificado pelos diagramas das figuras 1.16 segue então os seguintes passos:

- 1) Com o sistema no estado i escolha ao acaso um átomo entre os N átomos do sistema.

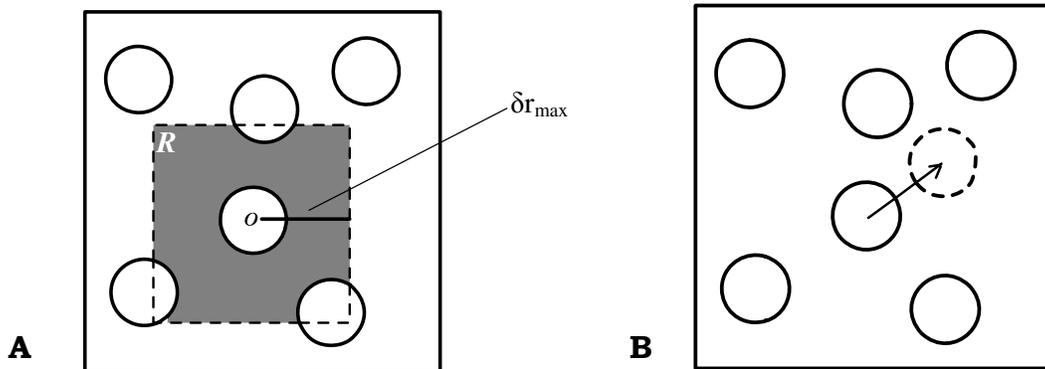


Figura 1.16 A) Diagrama mostrando um volume de ensemble com 6 átomos no estado i e os respectivos parâmetros para obtenção de novos estados via Monte Carlo. B) Um novo estado j é gerado a partir do deslocamento de um átomo.

- 2) Desloque o átomo aleatoriamente da sua posição inicial para uma nova posição qualquer, com probabilidades iguais, dentro do quadrado R . O quadrado tem lado igual a $2 \delta r_{\max}$ e está centrado no ponto o . Para o caso de um sistema tridimensional R seria um cubo. Chame esta nova configuração de j .

3) Calcule a variação do potencial do sistema δE_{ji} . Observe que não necessitamos recalcular a energia do estado i , apenas a variação entre os estados. No nosso exemplo a variação de potencial é avaliada estimando-se a energia do átomo deslocado com relação aos outros 5 átomos, antes e depois do deslocamento (figura 1.16).

4) Se o movimento resultar num estado de energia mais baixo ($\delta E_{ji} \leq 0$), então a probabilidade do estado j é maior do que a probabilidade do estado i e a nova configuração é aceita. Se o movimento resultar num estado de energia mais alto ($\delta E_{ji} > 0$), o movimento é aceito ou rejeitado condicionado a uma determinada probabilidade:

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta (\delta E_{ji}) \quad (1.15)$$

Onde $\beta = 1/kT$ (k - constante de Boltzmann). Para que os movimentos nos estados de energia mais alta sejam aceitos, um número aleatório (entre 0 e 1) precisa ser comparado com o valor $\exp -\beta(\delta E_{ji})$. Quando ele for menor que $\exp(-\beta \delta V_{ji})$ ele será aceito, caso contrário será rejeitado.

5) Se um movimento para o estado j é rejeitado, o sistema permanece no estado i . Neste caso o átomo é retido na antiga posição e todo sistema na antiga configuração é reescalonado como um novo estado da cadeia.

Como a média dos estados termodinâmicos de cada elemento do ensemble é igual ao valor absoluto deste estado no sistema real (obedecidos os postulados), então a média dos valores extraídos pela computação via Monte Carlo reproduz a propriedade termodinâmica do sistema macroscópico.

O método de Monte Carlo apresenta pelo menos duas desvantagens. Primeiro não existem garantias que um deslocamento arbitrário em particular seja suficiente para que todos os estados possíveis do sistema sejam visitados. Segundo, nenhuma informação pode ser extraída entre um estado i e um estado j ; em outras palavras, não se obtém informações

sobre a dinâmica do processo. Para este último caso é que se utiliza os métodos da dinâmica molecular.

O ensemble canônico (N,V,T) tem o seu número total de partículas sempre constante. Ele permite a troca de calor mas não permite troca de matéria. Nas simulações da adsorção nos interessa saber a quantidade de material adsorvido em função da pressão e temperatura. Existe troca de matéria entre o reservatório de adsorvente e o cristal que se encontra em contato com ele. As amostragens nestes casos devem ocorrer em um outro tipo de ensemble. No ensemble grande canônico (μ, V, T) a temperatura, o volume e o potencial químico permanecem constantes, não havendo imposição sobre o número de partículas. Na condição de equilíbrio a temperatura e o potencial químico do reservatório e do interior dos poros do cristal são os mesmos. Este é portanto o ensemble ideal para o estudo de adsorção.

A amostragem deste ensemble utilizando o método de Monte Carlo é conhecida pela sigla GCMC (Monte Carlo Grande Canônico).

Os deslocamentos translacionais das espécies do sistema continuam a obedecer as mesmas regras do ensemble canônico. No entanto dois novos movimentos são introduzidos: o movimento de criação e o de extinção. No movimento de criação, uma molécula é escolhida aleatoriamente e colocada também numa posição aleatória dentro do volume de controle. Esta nova configuração será aceita a partir de um novo critério de probabilidade definido pela equação abaixo [32]:

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp\left(-\beta\delta E_{ji} - \ln\left(\frac{N+1}{\beta f_i V}\right)\right) \quad (1.16)$$

δE_{ji} – Diferença de energia entre as configurações

$\beta = 1/kT$, k - constante de Boltzmann. T – temperatura do sistema

N – número de moléculas no volume de controle

f_i – fugacidade do componente i na fase gasosa

V – volume de controle

No movimento de extinção, uma molécula é escolhida aleatoriamente e removida de dentro do volume de controle. Esta nova configuração será aceita a partir do critério de probabilidade definido pela equação abaixo:

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp\left(-\beta\delta E_{ji} + \ln\frac{N}{\beta f_i V}\right) \quad (1.17)$$

A proposição destes movimentos de criação e extinção foram feitas pela primeira vez por Norman e Filinov [41] numa simulação de líquidos. Por isso eles são considerados os criadores do algoritmo GCMC. Na adsorção, isto permitiu o levantamento de isotermas de adsorção, sítios ativos, volumes acessados, impedimentos estéricos e posições relativas do adsorbato.

Assumimos que o gás em contato com a peneira molecular é ideal e que a energia associada aos graus internos de liberdade não se alteram substancialmente com a adsorção. Assim, o calor de adsorção é calculado pela equação abaixo:

$$-q_{st} = U_{(r)} - kT \quad (1.18)$$

Capítulo 2

Estudos de orto-seletividade de isômeros C₈ em AlPO₄-5 e AlPO₄-11 via campo de força aproximado.

2.1 Introdução

Como já foi dito anteriormente, a família dos aluminofosfatos possui características diferenciadas com relação às peneiras moleculares tradicionais de alumínio e silício. Sua estrutura é neutra em oposição à estrutura carregada dos aluminosilicatos. Além de alguns representantes como o VPI-5 apresentarem grandes diâmetros de poros, a maioria dos aluminofosfatos é constituída por redes unidimensionais de canais. Esta combinação de novas características deu origem a novos comportamentos durante o processo de adsorção. Já comentamos que a água adsorve de forma anômala na peneira AlPO₄-5 [16]. Outro exemplo de comportamento anômalo interessante é o da isoterma de adsorção do metano em AlPO₄-5. Ela apresenta um patamar intermediário abaixo da pressão de saturação. O normal seria que a quantidade adsorvida crescesse regularmente com a pressão. Supõe-se que este patamar seja devido a um rearranjo estrutural das moléculas adsorvidas dentro dos poros. O rearranjo seria semelhante a uma transição de fase [19].

O presente trabalho está relacionado a um comportamento atípico de adsorção seletiva de o-xileno identificado por Rosenfeld et al. [42] no aluminofosfato AlPO₄-5 através de experimentos usando misturas de aromáticos C₈ em fase líquida à temperatura ambiente. Os processos industriais de separação de xilenos baseiam-se na adsorção seletiva do p-xileno (KY, ZSM-5 e silicalita) ou m-xileno (NaY) não existindo até o momento processos que utilizem peneiras que adsorvam preferencialmente o-xileno. A causa da orto-seletividade do AlPO₄-5 e outros aluminofosfatos tornou-se objeto de estudo pela importância industrial do processo de separação de xilenos.

Barthomeuf e Mallmann [27] usaram espectroscopia de infravermelho para estudar o grau de interação das moléculas de o-xileno adsorvidas em NaY e $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Ao comparar espectros na fase líquida do o-xileno com espectros adsorvidos em NaY e $\text{AlPO}_4\text{-5}$, deslocamentos de altos comprimentos de onda foram observados no NaY, enquanto apenas um leve deslocamento de pequeno valor foi observado no $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Os autores concluíram que o mecanismo que provoca seletividade em NaY difere consideravelmente do mecanismo em $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Por não terem observado interação adsorbato-adsorvente relevante no $\text{AlPO}_4\text{-5}$ o empacotamento das moléculas e sua energia coesiva foram considerados como os fatores diretores da adsorção.

Chiang et al. [28] deduziram a partir de dados experimentais de adsorção como seria o empacotamento de moléculas de p-xileno e o-xileno dentro dos poros unidimensionais de $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Eles sugeriram que as moléculas de p-xileno se organizariam no início do carregamento com seu eixo mais longo (onde estão os radicais CH_3) paralelo ao canal do aluminofosfato e depois levemente inclinado quando se desse a saturação. As moléculas de o-xileno empacotariam-se face-a-face ocupando menos espaço dentro do poro. Este resultado consubstancia a idéia inicial colocada por Barthomeuf que o empacotamento seria um fator determinante da orto-seletividade em $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Cavalcante Jr. *et al.* [29] encontraram evidências de orto-seletividade também em $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

O uso de simulação molecular nos sistemas de adsorção tem permitido aprofundar e extrair dados que seriam difíceis ou custosos de se obter experimentalmente.

Os trabalhos de simulação molecular da adsorção em aluminofosfatos são relativamente escassos na literatura. Para se ter uma idéia, de 1992, data da primeira simulação destes sistemas até 2005 foram publicados apenas 9 artigos, portanto uma média de menos de um artigo por ano.

Os primeiros trabalhos de simulação molecular de aluminofosfatos foram feitos por Cracknell e Gubbins entre 1992 e 1993 [43, 44]. Os autores inicialmente ajustaram os modelos de moléculas, peneira molecular e campos de força usando argônio nas peneiras $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e VPI-5 obtendo isotermas simuladas compatíveis com as experimentais. Uma discrepância de carregamento para o sistema Ar/VPI-5 foi atribuída a um possível bloqueio dos poros da peneira. Eles prosseguiram a investigação simulando a adsorção do

metano com o objetivo de avaliar a possibilidade do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e VPI-5 servirem de meio para estocagem de metano. Suas conclusões indicaram que os aluminofosfatos testados eram inadequados para este fim.

Simulações moleculares da adsorção em aluminofosfatos também foram feitas nos hidrocarbonetos lineares de C1 a C5 em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [45]. Esta simulação, com campo de força aproximado, evidenciou isothermas não convencionais com patamares de carregamento tanto para o etano como para o metano. Um outro trabalho que merece destaque, por ser o primeiro a envolver misturas, foi realizado por Koh e colaboradores [46]. Eles simularam CO_2 + metano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ demonstrando a seletividade da peneira para CO_2 , vislumbrando assim uma possível aplicação prática na remoção de gases poluentes de efluentes industriais. Mais recentemente Adhangale e Keffer [47] também usaram simulação molecular de misturas de metano e etano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ para levantar os dados de equilíbrio das misturas de modo que pudessem ser utilizados no projeto de processos de adsorção multicomponente em escala industrial.

Observa-se que todas estas simulações lidam com moléculas pequenas. A simulação molecular de moléculas maiores apresenta dificuldades adicionais tanto do ponto de vista de ajuste de campos de força (mais átomos representam mais parâmetros), como para os movimentos de inserção e extinção exigidos pelo algoritmo Monte Carlo grande canônico. Estas limitações ocorrem porque as moléculas têm dimensões da ordem de grandeza do tamanho dos poros, principalmente para o $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

Com poucas referências na literatura, opta-se neste estudo pela utilização de uma primeira aproximação de um modelo para moléculas grandes de xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e $\text{AlPO}_4\text{-11}$, de forma a ganhar experiência e compreender alguns aspectos fundamentais sobre estes sistemas. As peneiras, as moléculas e o campo de força simplificado assim definidos, foram simulados no ensemble grande canônico (GCMC).

Serão apresentados neste capítulo 2 os esforços em se obter as isothermas de adsorção simuladas e realizar uma detalhada análise estrutural das fases adsorvidas de xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Os resultados das isothermas e da análise estrutural das fases adsorvidas na simulação são comparados com dados experimentais existentes na

literatura. Um dos objetivos principais é utilizar as ferramentas da simulação molecular em busca de evidências que expliquem as causas da orto-seletividade nos aluminofosfatos.

2. 2 Metodologia

2.2.1 Modelo para os xilenos

As moléculas de xilenos foram consideradas planares e rígidas. Moléculas reais de xilenos praticamente não apresentam nenhuma flexibilidade entre as ligações intramoleculares.

As estruturas das moléculas foram obtidas através de otimização de estrutura utilizando-se potenciais intermoleculares com base no campo de força CFF [48] utilizando-se um módulo específico do programa Cerius2 (veja item 2.2.3 para detalhes). As dimensões otimizadas foram as seguintes: $D_{CCo-xileno} = 1,39 \text{ \AA}$, $D_{CHo-xileno} = 1,09 \text{ \AA}$, $D_{CCH_3o-xileno} = 1,51 \text{ \AA}$, $D_{CCp-xileno} = 1,39 \text{ \AA}$, $D_{CHp-xileno} = 1,1 \text{ \AA}$, $D_{CCH_3p-xileno} = 1,48 \text{ \AA}$, $D_{CCm-xileno} = 1,4 \text{ \AA}$, $D_{CHm-xileno} = 1,1 \text{ \AA}$, $D_{CCH_3m-xileno} = 1,48 \text{ \AA}$.

Como primeira aproximação as interações eletrostáticas não foram levadas em conta. Esta simplificação dá uma representação razoável do sistema real e elimina a necessidade de cálculos *ab initio* ou semi-empíricos para definição das cargas e o esforço computacional subsequente durante a simulação.

As forças repulsivas-dispersivas entre as moléculas foram modeladas com base numa relação de Buckingham . Esta relação e os respectivos parâmetros foram utilizados por Demontis et al. [49] para cálculo da mobilidade do benzeno em NaY com base em dinâmica molecular. Como o modelo de Demontis tratava de benzeno e não xilenos resta decidir como tratar os radicais metila dos xilenos. Preferiu-se adotar a solução dos campos de força universais como o UFF [50] , por exemplo, e tratar os carbonos dos radicais metila como sendo carbonos do anel benzênico. Estes campos de força usam o mesmo conjunto de parâmetros de Lennard-Jonnes tanto para carbonos ressonantes como para carbonos em ligações simples. Os parâmetros adotados para os potenciais xileno-xileno podem ser vistos na tabela 2.1. Os parâmetros entre átomos diferentes foram calculados com base nas regras de combinação (Lorentz e Berthelot) entre as espécies envolvidas.

Tabela 2.1 Parâmetros de dispersão-repulsão para o potencial xileno-xileno [49].

	A, kcal/ mol ⁻¹	B, Å ⁻¹	C, kcal mol ⁻¹ Å ⁶
C	88.368	3,6	583,0
H	2.861	3,74	32,6

2.2.2 Modelo para os aluminofosfatos

As estruturas das peneiras AlPO₄-5 e AlPO₄-11 baseiam-se nos refinamentos de Bennet et al. [51, 52] e foram consideradas rígidas. Para os dois aluminofosfatos a suposição da rigidez da rede cristalina é razoável devido ao tamanho das moléculas serem compatíveis com o tamanho dos poros. Simulações de xilenos em silicalita que possui diâmetros menores que AlPO₄-5 e semelhantes aos do AlPO₄-11, foram feitas considerando-se a estrutura rígida, com ótimos resultados [53].

O AlPO₄-5 cristaliza-se no grupamento espacial P6/mcc, com a = 13,8 e c = 8,6 Å com 72 átomos por célula unitária. Forma poros unidimensionais com diâmetro de 7,3 Å paralelos à direção cristalográfica c (rede estrutural AFI - hexagonal). O AlPO₄-11 cristaliza-se no grupamento espacial Imma com a = 13,534 Å, b = 18,482 Å, c = 8,370 Å com 120 átomos por célula unitária. Forma poros unidimensionais com diâmetros de 6,5 x 4,0 Å paralelos à direção cristalográfica c (rede estrutural AEL - ortorrômbico).

Neste trabalho, leva-se em conta pela primeira vez, numa simulação molecular de aluminofosfatos (Monte Carlo), as variações das dimensões dos canais durante a análise dimensional. Os poros dos aluminofosfatos apesar de unidimensionais, não têm superfície interna uniforme. Eles são compostos de regiões mais estreitas (janelas) e regiões mais largas que ocorrem sequencialmente ao longo do canal. As regiões mais largas que denominaremos de grades correspondem às regiões de conexões entre duas janelas. O diâmetro das janelas é sempre menor que o das grades. Isto resulta num poro com modulações ao longo do seu comprimento. O cuidado com este detalhe dimensional é

justificado pelos resultados do trabalho de Bhide e Yashonath [54]. Eles evidenciaram relevante influência da modulação de diâmetros nos canais de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ com relação à orientação de moléculas de benzeno.

Da própria constituição atômica das peneiras de aluminofosfatos cada janela é formada pelo dobro de átomos de oxigênio da grade. Assim, por exemplo, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ possui 12 átomos de oxigênio nas janelas dando diâmetro médio de $9,96 \text{ \AA}$ e 6 átomos de oxigênio nas grades com diâmetro médio de $11,20 \text{ \AA}$. O $\text{AlPO}_4\text{-11}$ possui janelas com 10 átomos de oxigênio e grades com 5 átomos de oxigênio com diâmetros médios de $9,3 \times 7,0$ e $10,4 \times 7,8 \text{ \AA}$ respectivamente (veja figura 2.1).

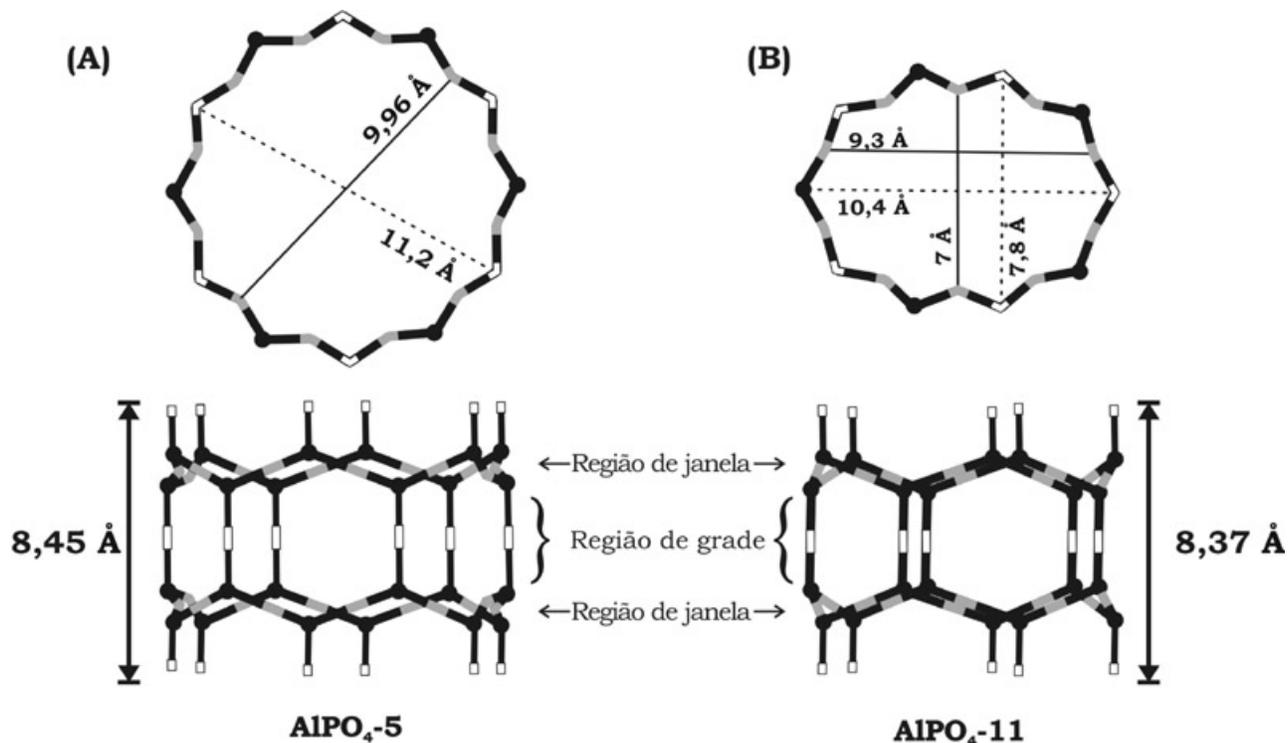


Figura 2.1 Vistas superior e lateral dos canais de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (A) e $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (B). (A) - Podem ser vistos dois diâmetros na vista lateral, o estreito (janela) com $9,96 \text{ \AA}$ e o largo (grade) com $11,2 \text{ \AA}$. Na vista vertical podemos observar as diferentes regiões indicadas ao longo do canal. (B) - No esquema do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ encontramos duas aberturas distintas uma estreita (janela) com dimensões de $9,3 \times 7,0 \text{ \AA}$ e a larga (grade) com dimensões de $10,4 \times 7,8 \text{ \AA}$. Na vista superior podemos observar as diferentes regiões indicadas ao longo do canal. (Os diâmetros foram tomados entre os átomos de oxigênio das regiões de janela e grade. Átomos de alumínio e fósforo estão representados pelos círculos pretos. Oxigênio das janelas representados pelas barras cinzas e os oxigênios das grades pelas barras brancas. A vista lateral consiste de um plano de janela e outro de grade).

As forças repulsivas-dispersivas entre xileno – aluminofosfato foram modeladas por meio de potenciais de LJ entre os átomos de C e H dos xilenos e os átomos de O dos aluminofosfatos. Como é usual [55], as interações entre os átomos de Al e P foram ignoradas. Como ocorreu para o caso dos xilenos, forças eletrostáticas não foram levadas em conta. Isso pode ser justificado porque em estruturas zeolíticas neutras como silicalita a contribuição das forças eletrostáticas na região de baixa concentração é de apenas 12 % do valor total do calor de adsorção de moléculas de aromáticos [56]. Os parâmetros do potencial LJ utilizados, também foram tomados do trabalho de Demontis et al. [49] citado anteriormente. Estes parâmetros podem ser vistos na tabela 2.2.

Os parâmetros de LJ foram originalmente ajustados para NaY e não para aluminofosfatos, portanto não devemos esperar precisão quantitativa no levantamento das grandezas termodinâmicas.

Tabela 2.2 Parâmetros de Dispersão-Repulsão xileno-aluminofosfato [49]

	A, $10^3 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-6}$	B, $10^6 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-12}$
C – O	0,742	0,539
H – O	0,199	0,059

2.2.3 Detalhes da simulação

Como se trata de adsorção, a simulação foi realizada utilizando-se a técnica GCMC [32]. Os cálculos foram feitos com base num modelo composto por 27 células unitárias (3x3x3) com 9 poros paralelos de 25,8 Å de comprimento cada, no $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e 18 poros paralelos de 25,11 Å cada no $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Foram feitas de 2,0 a $9,0 \times 10^6$ interações para obtenção do número médio de moléculas adsorvidas. O cálculo dos potenciais sofreu truncamento em 12 Å que é da mesma ordem de magnitude de estudos anteriores em sistemas similares [44,56,53].

As configurações geradas onde as distâncias são menores que 0,4 vezes o diâmetro de van der Waals das espécies envolvidas foram previamente descartadas dos cálculos. A simulação foi realizada numa estação Silicon Graphics SGI Onyx2, processadores RISC R10000 - 200 MHz, sistema operacional UNIX, utilizando-se o software Cerius2 [57]. A configuração inicial do cristal é isenta de moléculas de adsorbato. Cada configuração subsequente é gerada por um dos quatro movimentos: translação (deslocamentos de 1 Å), rotação (deslocamentos de 35°), criação e extinção. O tempo de simulação variou de três a quinze horas dependendo do sistema simulado.

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Isotermas de adsorção

A escolha do sistema xilenos/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e $\text{AlPO}_4\text{-11}$ foi feita com base na existência de dados experimentais. Dados de adsorção com m-xileno não existe para $\text{AlPO}_4\text{-11}$. As isotermas de adsorção dos xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ foram simuladas na temperatura de 30 °C para que pudessem ser comparadas com as experimentais de Chiang *et al.* [28]. A figura 2.2 apresenta as isotermas simuladas e as experimentais.

As isotermas experimentais são caracterizadas por uma quase completa adsorção a baixas pressões ($P/P_0 < 0,03$) e um persistente aumento da concentração adsorvida mesmo a altas pressões. As isotermas simuladas reproduziram estas características.

No final do carregamento ($P/P_0 = 0,32$) a concentração na fase adsorvida na isoterma simulada do o-xileno é aproximadamente 13 % maior que na isoterma experimental, e a diferença absoluta é de cerca de 0,22 moléculas/célula unitária. Para as isotermas simuladas do p-xileno e do m-xileno, nas mesmas condições, os valores obtidos seguem de perto os valores das isotermas experimentais. A diferença entre a quantidade de moléculas adsorvidas é mínima. A concentração experimental do m-xileno na fase adsorvida no final do carregamento ($P/P_0 = 0,32$) apresenta valor 5% superior ao p-xileno

nas mesmas condições. Já para os resultados de simulação, observa-se valor da ordem de 10% superior (m em relação ao p-xileno).

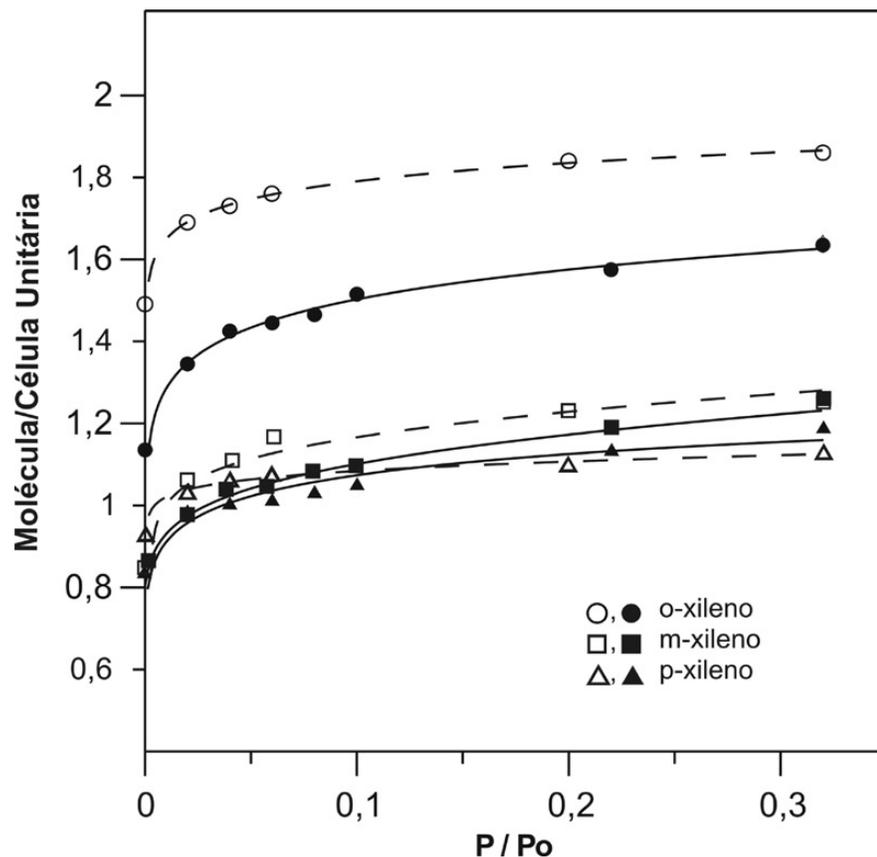


Figura 2.2 Isotermas simuladas para xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a 30 °C. Isotermas experimentais em linha cheia [28]. Isotermas simuladas em linha pontilhada.

Como esperado, a simplificação do modelo levou a um valor irreal do calor de adsorção a baixa concentração. A simulação resultou em 26,6 Kcal/mol para o o-xileno e 22,7 Kcal/mol para o p-xileno e m-xileno. A literatura reporta valores experimentais de 17,7 Kcal/mol para o-xileno e 15,3 Kcal/mol para o p-xileno [28]. Apesar dos valores maiores, a simulação reproduziu a ordem de grandeza da diferença entre os calores dos dois isômeros.

As isotermas de adsorção de p-xileno e o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-11}$ foram simuladas na temperatura de 60 °C para que pudessem ser comparadas com as experimentais de Cavalcante *et al.* [29]. A figura 2.3 apresenta as isotermas simuladas e as experimentais.

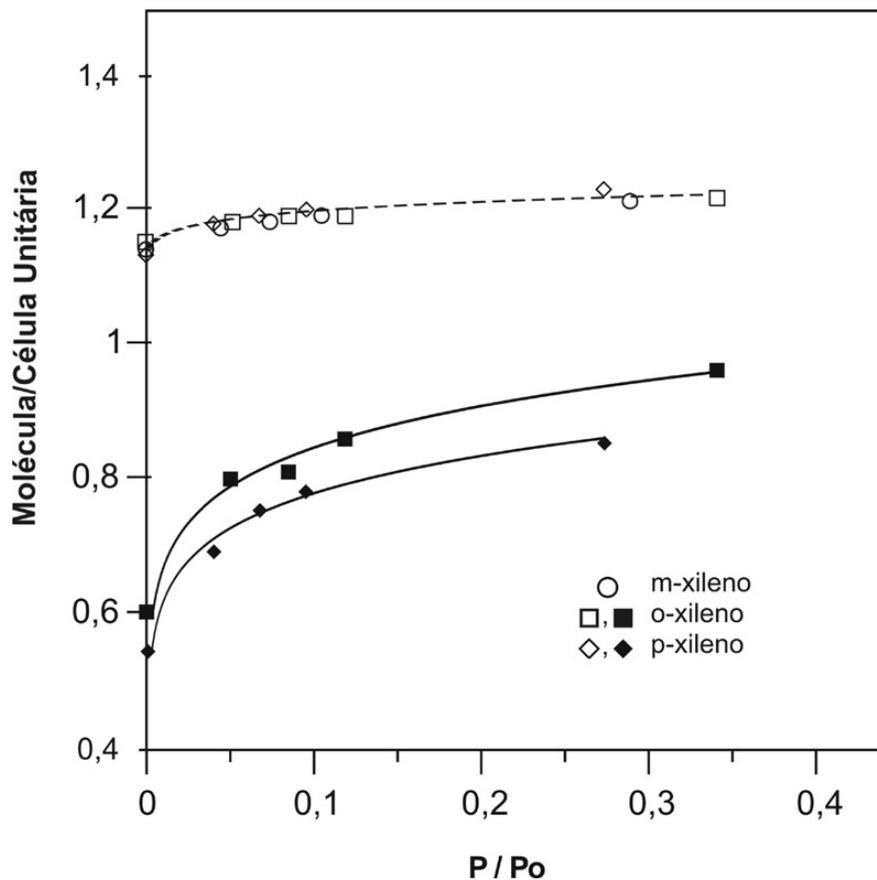


Figura 2.3 Isotermas simuladas dos xilenos em AlPO₄-11 a 60 °C. Isotermas experimentais em linha cheia [29]. Isotermas simuladas em linha pontilhada.

A simulação reproduziu um formato similar ao da isoterma experimental. Os valores das isotermas simuladas ficaram em média 30% maiores que os valores das isotermas experimentais. A 2,0 KPa a diferença entre a quantidade de moléculas adsorvidas é de 0,26 moléculas /célula unitária para o o-xileno e 0,37 moléculas /célula unitária para o p-xileno. Cracknell e Gubbins [43] obtiveram diferenças de até 25% na isoterma simulada de argônio em VPI-5 a 77K.

O excesso de adsorção nas isotermas simuladas pode ser atribuído a dois fatores: primeiro as imprecisões contidas no modelo simplificado. Segundo, a tendência que as peneiras de canais unidimensionais têm de um possível bloqueio dos poros [44], obviamente tal bloqueio não é previsto pela simulação.

Finalmente, não foi possível com este modelo simplificado, reproduzir a pequena tendência a orto-seletividade do AlPO₄-11, observada experimentalmente.

2.3.2 Análise Estrutural da Fase Adsorvida

Para análise estrutural dos xilenos adsorvidos nos poros dos aluminofosfatos definiu-se inicialmente um tamanho médio para as moléculas dos xilenos. Chiang *et al.* [28] utilizaram um programa de modelagem molecular desenvolvido por James *et al.* [58] para definir o tamanho das moléculas de xilenos. No artigo não foram fornecidos detalhes de como tal cálculo foi elaborado. Optou-se então, nesta análise, por uma nova estimativa de tamanhos. Utilizando o módulo Builder do software Cerius2, tomou-se o valor da maior distância entre os átomos de carbono da molécula na direção da medida. A este valor foi adicionado o diâmetro de van der Waals do CH₄ [59]. A tabela 2.3 apresenta os resultados das estimativas dos tamanhos das moléculas. O posicionamento com relação ao eixo c e a respectiva dimensão mensurada podem ser vistos na figura 2.4.

Tabela 2.3 Dimensões moleculares de xilenos estimadas em Å.

Configuração	p-xileno				o-xileno			m-xileno			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Este trabalho	6,22	9,56	7,07	8,89	8,75	7,53	6,79	8,78	6,6	8,07	7,51
Chiang <i>et al.</i> [28]	6,7	9,9	7,4	9,3	8,7	8,0	7,4	9,7	7,4	8,7	8,0

As configurações estão posicionadas na direção c dos canais do aluminofosfato (figura 2.4). Diâmetro de van der Waals do CH₄ igual a 3,8 Å [32].

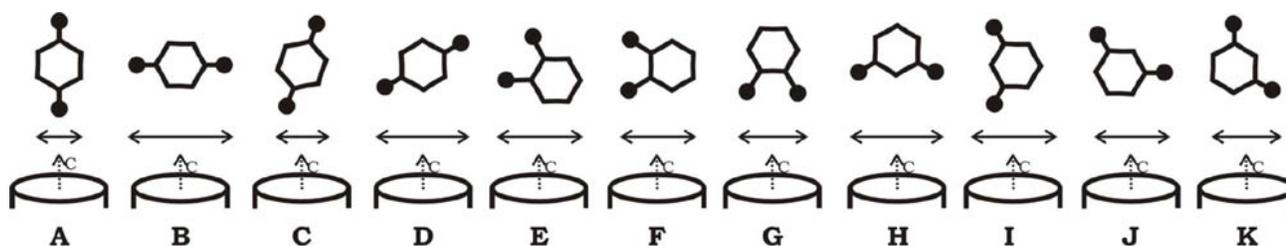


Figura 2.4 Posicionamento e respectiva dimensão mensurada de cada configuração das moléculas dos xilenos. Poro com posição cristalográfica c representada no desenho.

2.3.2.1 Xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-5}$

p-xileno

Ao correlacionar as dimensões das moléculas com os dados experimentais de adsorção, descarta-se imediatamente a configuração B da tabela 2.3 devido à sua grande dimensão perpendicular.

Restam as configurações A, C e D. Chegou-se a conclusão de que a forma C seria a mais apropriada. Se a molécula ficasse na posição A não seria possível atingir o carregamento experimental de 1,05 molécula/célula unitária a 95% da saturação [28]. O comprimento paralelo de 9,56 Å da molécula na posição A é maior que o canal da célula unitária que mede apenas 8,48 Å de comprimento. O mesmo ocorreria com a posição D. Na simulação o carregamento chegou a 1,09 moléculas por célula unitária o que reforça a sugestão de carregamento na posição C. As figuras 2.5 e 2.6 apresentam o resultado da análise das projeções dos centros de massa.

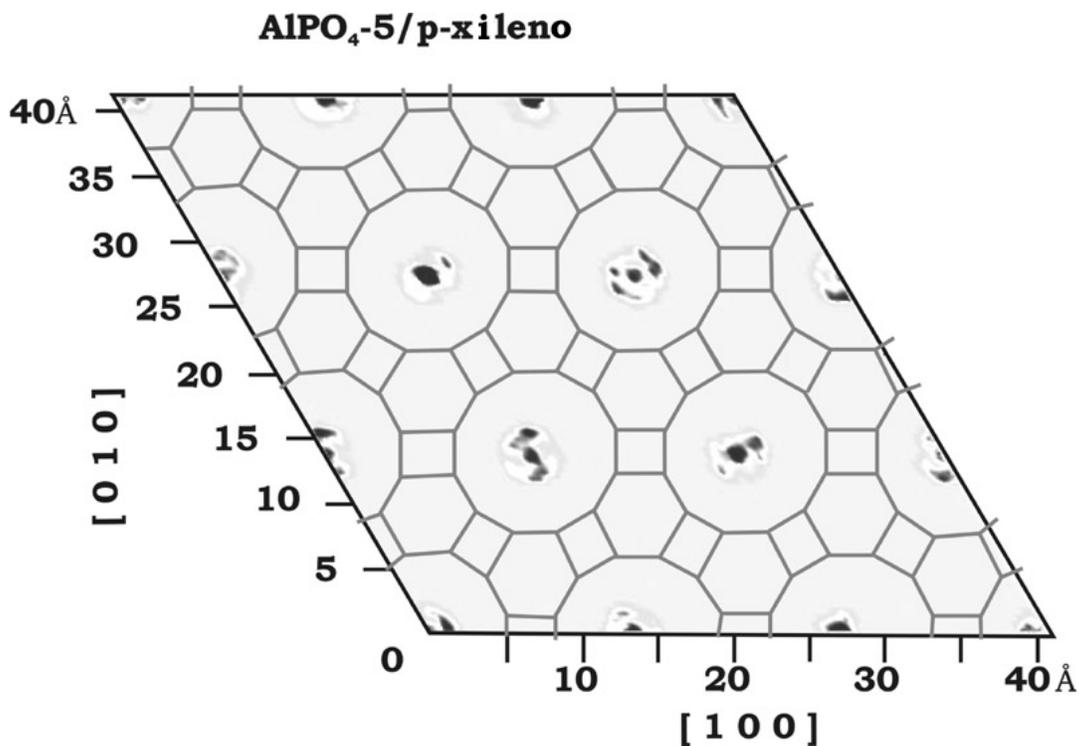


Figura 2.5 Vista da célula 3x3x3 do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e *p*-xileno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 0 1). Observe o posicionamento dos centros de massa do *p*-xileno sempre no centro dos poros. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

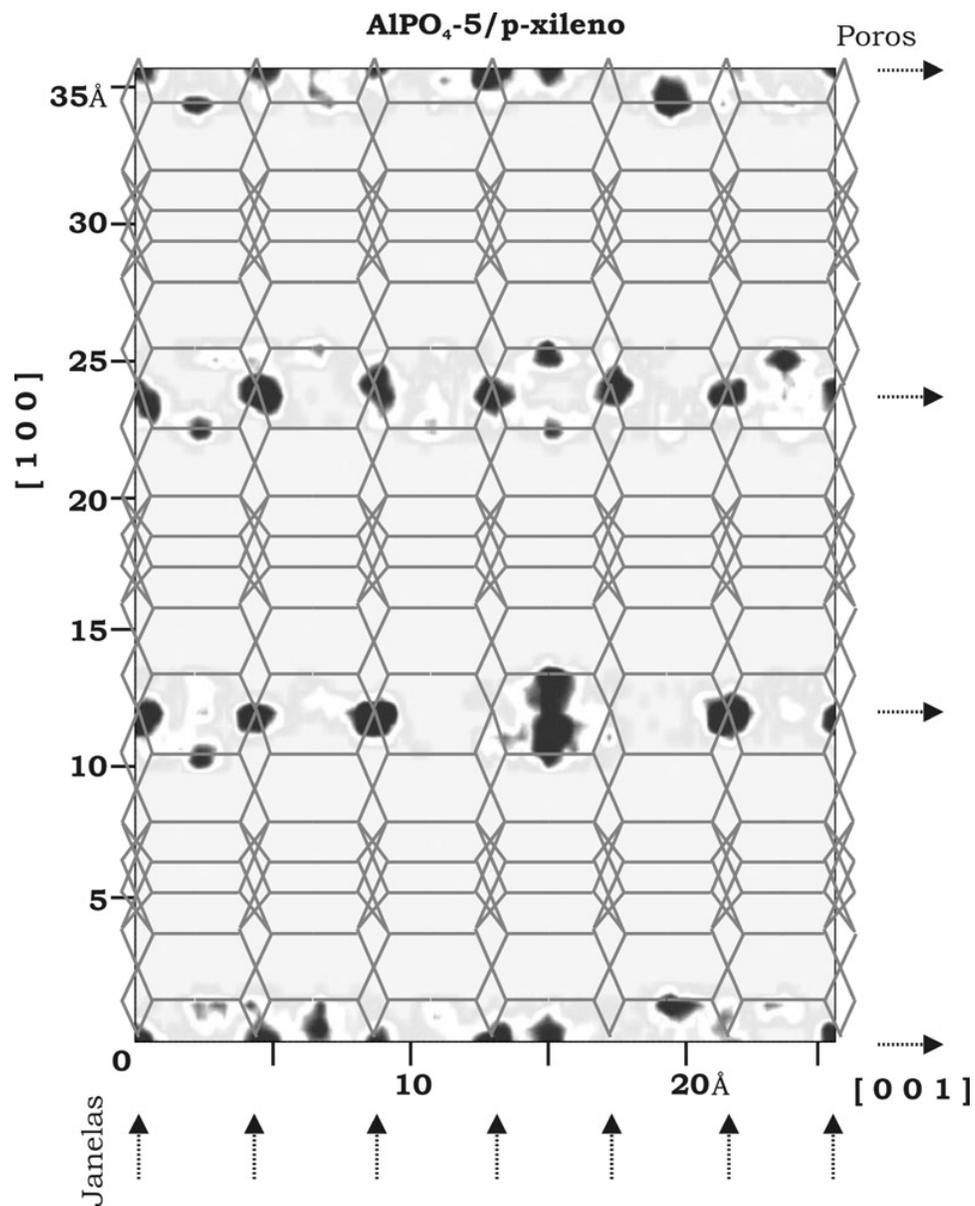


Figura 2.6 Vista da célula 3x3x3 do AlPO₄-5 e p-xileno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 1 0). Observe a ocorrência de p-xileno predominantemente nas janelas do AlPO₄-5. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

Sobre o plano (0 0 1), a análise da estatística da projeção dos centros de massa das moléculas de p-xileno demonstra que elas posicionam-se num perímetro circular na parte central do poro do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ como mostra o diagrama da figura 2.5.

Esta mesma análise sobre o plano (0 1 0) nos permite identificar a janela e a grade como sítios ativos (figura 2.6). O sítio da janela ocorre com maior frequência.

A orientação das moléculas de xilenos nos poros do cristal foi caracterizada pelo vetor normal ao plano do anel benzênico [60]. O cálculo do ângulo médio entre o vetor normal e a direção cristalográfica C para o p-xileno no cristal de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ indicou um valor de $71,83^\circ$. O ângulo médio varia apenas de 0 a 90° devido a simetria da molécula. Um valor de $71,83^\circ$ indica que o anel aromático está preferencialmente paralelo as paredes dos canais.

A análise dos posicionamentos com relação ao eixo dos poros, das estatísticas de projeção dos centros de massa e do ângulo médio do vetor normal confirmam a preferência pela posição C da tabela 2.3 .

Com base nestes resultados a figura 2.7A apresenta a configuração mais provável da molécula de p-xileno nos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Uma imagem típica, gerada durante a simulação, com este posicionamento das moléculas de p-xileno nos poros da célula $3 \times 3 \times 3$ do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ é mostrada na figura 2.8.



Figura 2.7 Representação da configuração das moléculas de xilenos no poro de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a 30°C . (A) - Moléculas de p-xileno inclinadas podem posicionar-se nas janelas (1) ou nas grades (2). (B) - Moléculas de o-xileno sempre dispostas face-a-face nas grades. (C) – Moléculas de m-xileno posicionadas nas janelas.

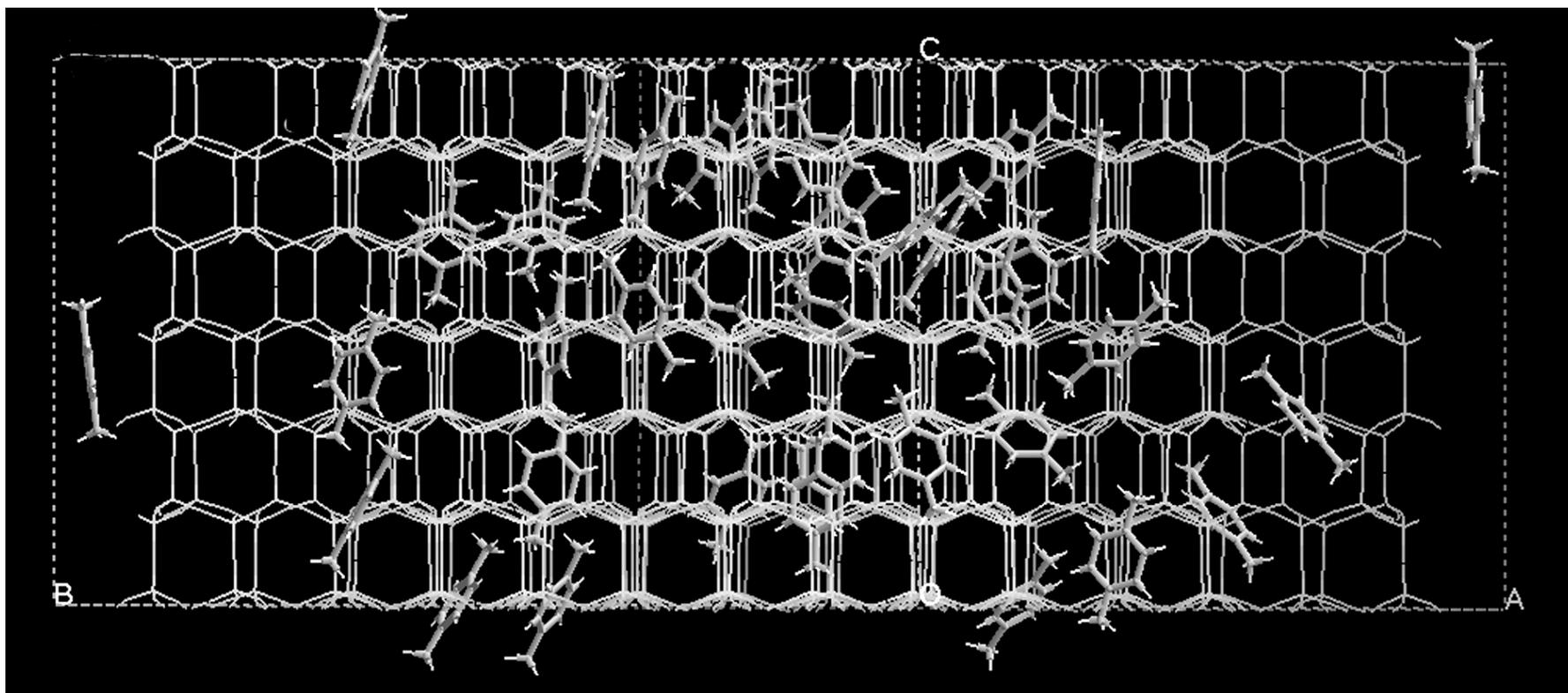


Figura 2.8 Imagem do carregamento de p-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a 30°C mostrando o padrão de moléculas inclinadas sugerido por Chiang *et al* [28]. Eixo vertical na direção $[001]$ (direção do canal) e eixo horizontal na direção $[010]$.

Os resultados da análise estrutural indicam que a variação no diâmetro do poro influencia o posicionamento da molécula adsorvida. Na configuração mais freqüente (figura 2.7-A1) o anel do xileno fica centrado no diâmetro menor da janela e os ramos do grupo metila ficam confortavelmente encaixados no maior espaço da grade. Na outra configuração (figura 2.7-A2) o anel fica acomodado no espaço maior da grade e os ramos do grupo metila atravessam as janelas se posicionando nas extremidades das grades subsequentes. Nas duas configurações a molécula acaba ficando inclinada o que melhora o fator de empacotamento.

Apesar da fraca interação das moléculas com a rede cristalina reportada na literatura [27], esta interação, associada ao formato irregular do poro, parece ser decisiva para o posicionamento molecular característico.

o-xileno

Baseando-se nos dados experimentais de adsorção e nas dimensões moleculares, as configurações E, F e G da tabela 2.3 ficam inviabilizadas.

Nenhuma destas configurações permitiria o carregamento experimental de 1,50 molécula /célula unitária a 95% da saturação. Apesar das configurações F e G serem admitidas no poro, o menor comprimento paralelo de 6,79 Å na configuração F permitiria um carregamento máximo de 1,25 molécula/ célula unitária. A partir de uma analogia com o comportamento da molécula de benzeno, Chiang *et al* [28] propôs que a molécula de o-xileno ficaria numa posição diferente das mostradas na tabela 2.3. Elas se empacotariam face-a-face dentro do poro do $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Durante a simulação o carregamento obtido de 1,85 molécula/célula unitária reforça esta configuração.

A análise da estatística da projeção dos centros de massa das moléculas de o-xileno sobre o plano (0 0 1) demonstra que elas ocorrem preferencialmente na parte central do poro do $\text{AlPO}_4\text{-5}$, como mostra o diagrama da figura 2.9.

Esta mesma análise sobre o plano (0 1 0) nos permite identificar as grades como único sítio ativo, como mostra o diagrama da figura 2.10 .

Como foi feito para o p-xileno, o cálculo do ângulo médio entre o vetor normal e a direção cristalográfica C para o o-xileno no cristal de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ indicou um valor médio de $8,58^\circ$. Uma inclinação de $8,58^\circ$ significa que o anel aromático está na posição preferencialmente perpendicular às paredes dos canais.

Este conjunto de dados confirma a preferência pela posição face-a-face do o-xileno nos poros dos $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

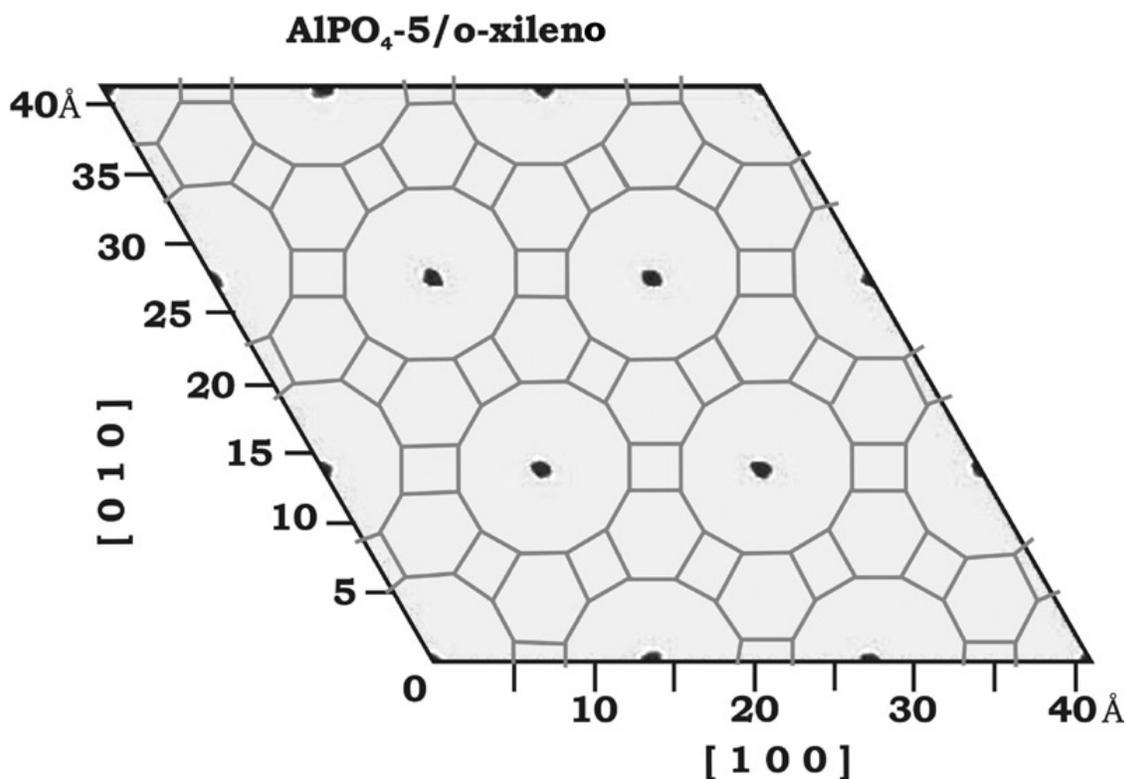


Figura 2.9 Vista da célula 3x3x3 do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e o-xileno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 0 1). Observe a ocorrência do o-xileno sempre no centro dos poros. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

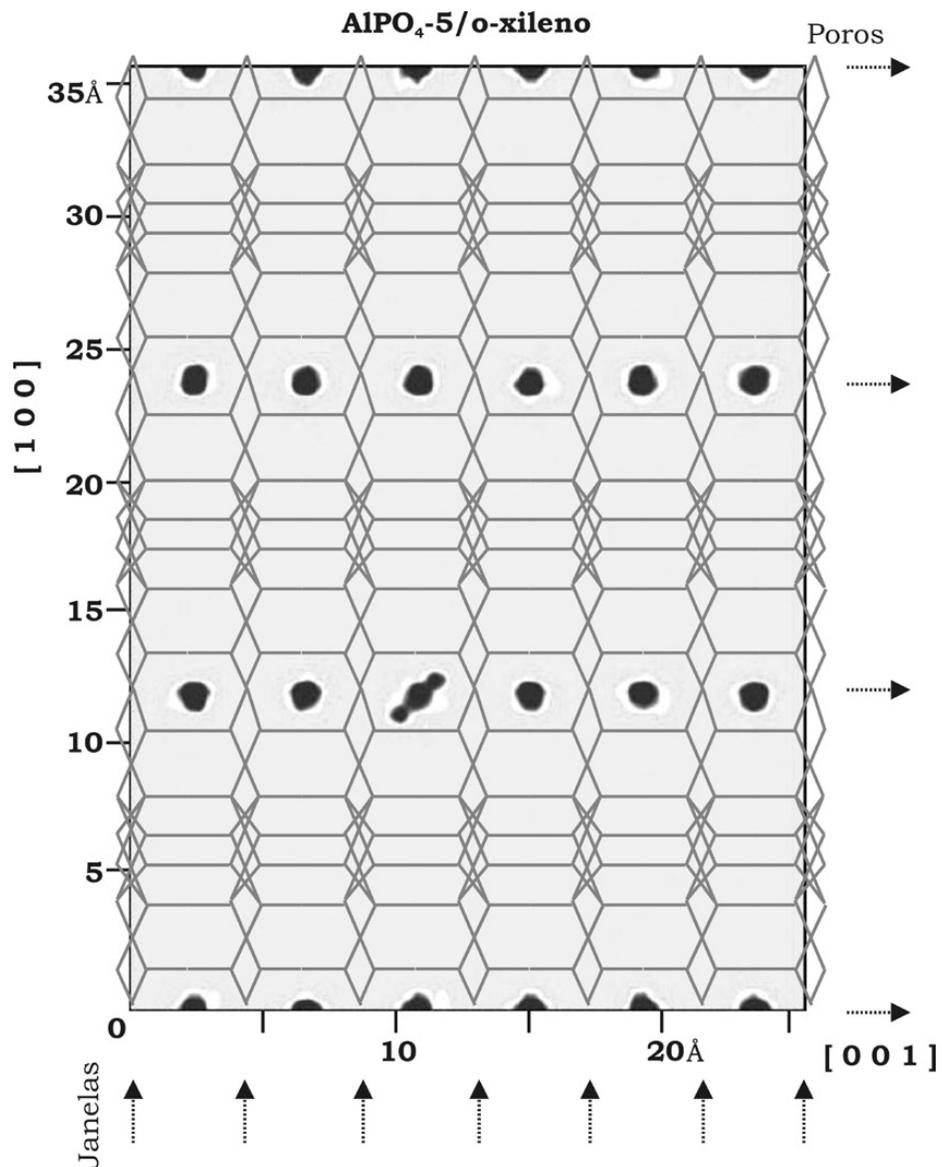


Figura 2.10 Vista da célula 3x3x3 do AlPO₄-5 e o-xileno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 1 0). Observe a ocorrência do o-xileno exclusivamente na região de grades. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

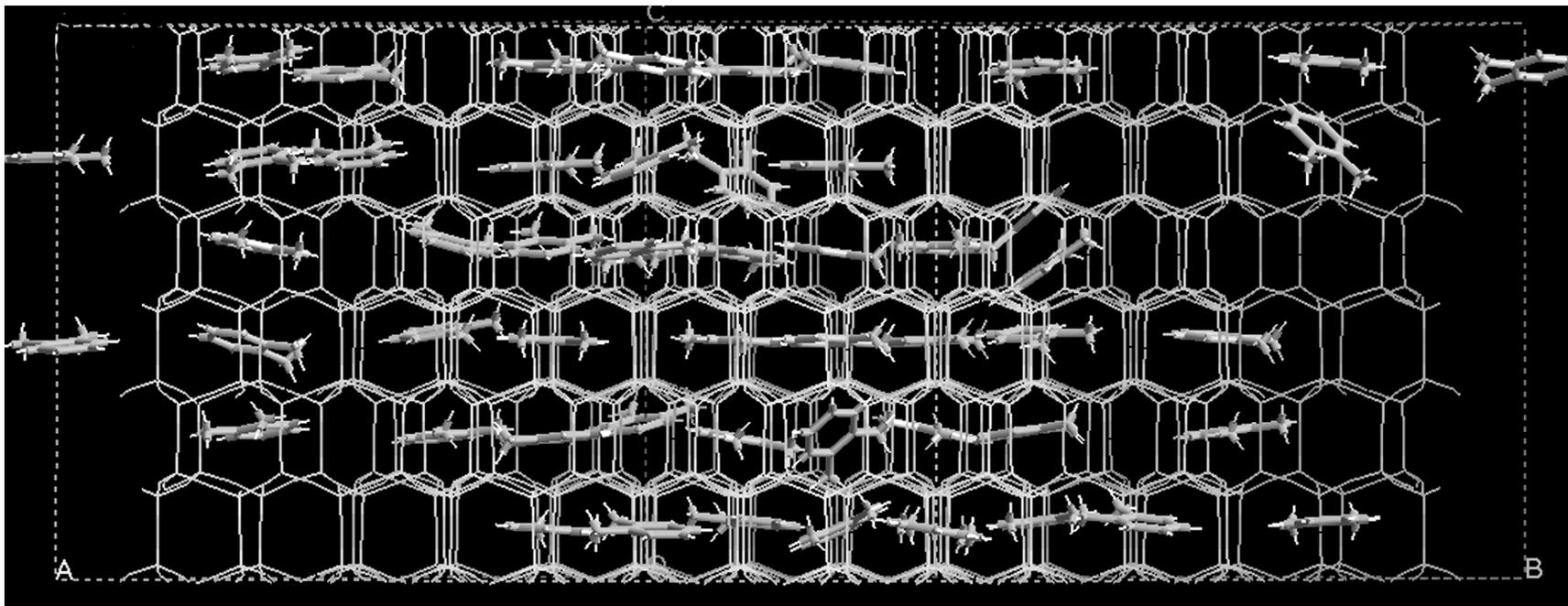


Figura 2.11 Imagem do carregamento de o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$ mostrando o padrão de moléculas face-a-face sugerido por Chiang *et al.* [28]. Eixo vertical na direção $[0\ 0\ 1]$ (direção do canal) e eixo horizontal na direção $[0\ 1\ 0]$.

Uma imagem típica, gerada durante a simulação, com este posicionamento das moléculas de o-xileno nos poros da célula 3x3x3 do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ é mostrada na figura 2.11.

Com base nestes resultados a figura 2.7B apresenta a configuração mais provável da molécula de o-xileno nos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Neste caso a variação no diâmetro do poro parece ser decisiva no posicionamento da molécula. O o-xileno fica melhor acomodado ao centrar-se no diâmetro maior da grade (figura 2.7 B). As duas janelas acima e abaixo da posição da grade parecem funcionar como uma armadilha que mantêm a molécula aprisionada. Bhide e Yashonath reportaram calor de adsorção para o benzeno de 13,8 Kcal/mol para a grade e 12,2 Kcal/mol para as janelas no $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a 27 °C [54]. Espera-se que a diferença entre estes valores seja maior para o o-xileno que possui maior calor de adsorção.

A interação intermolecular (xileno-xileno) teria importância secundária no direcionamento do o-xileno. Na presente simulação a interação intermolecular a altas concentrações foi de apenas 17% da energia de interação entre a molécula e a rede cristalina. Em um estudo anterior [53] para o benzeno em silicalita a 55 °C a energia de interação entre as moléculas representaram de 10 a 15 % da energia de interação entre o benzeno e a superfície cristalina da silicalita. Era de se esperar que tendo o $\text{AlPO}_4\text{-5}$ estrutura neutra, valores da mesma ordem de grandeza fossem observados. O direcionamento imposto pela modulação dos canais seria a razão do o-xileno ficar face-a-face, viabilizando o maior empacotamento obtido e definindo a orto-seletividade em $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

m- xileno

A partir de análise semelhante para o m-xileno a figura 2.7-C apresenta a configuração mais provável das moléculas nos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$. As moléculas ocupam principalmente as janelas. Elas posicionam-se na configuração I (figura 2.4). A configuração H (figura 2.4), proposta por Chiang *et al.* [28], não foi confirmada. No posicionamento, a molécula está com uma leve inclinação no eixo, o que melhora o fator de empacotamento. O ângulo médio entre o vetor normal e a direção cristalográfica c foi de

62,36° . É interessante observar que o m-xileno assume duas configurações, uma semelhante ao o-xileno, que é menos freqüente, e outra semelhante ao p-xileno que é a dominante (figura 2.7C).

2.3.2.2 Xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-11}$

p-xileno

Baseado na estimativa de tamanho das moléculas (tabela 2.3) a única configuração aceitável é a A. A dimensão útil do poro de 6,5 x 4,0 Å inviabiliza as outras configurações.

Com esta configuração o canal da célula unitária de comprimento $c = 8,37$ Å atingiria a saturação com 0,87 moléculas. Cada célula unitária possui dois canais, assim teria capacidade de adsorver teoricamente 1,74 moléculas. Conforme os dados da literatura, esta saturação não ocorre. O carregamento a 2 kPa e 60 ° C fica em 0,85 moléculas/célula unitária [29]. Não obtendo a saturação experimentalmente, inferências sobre a configuração da molécula ficam inviabilizadas através da análise da dimensão molecular. Na simulação, o carregamento chegou a 1,22 moléculas/célula unitária, também bem abaixo do valor da saturação.

A análise da estatística da projeção dos centros de massa das moléculas de p-xileno sobre o plano (0 0 1) demonstra que elas posicionam-se na parte central do poro do $\text{AlPO}_4\text{-11}$, como mostra o diagrama da figura 2.13. Esta mesma análise sobre o plano (0 1 0) indica preferência pela localização nas grades do aluminofosfato (figura. 2.14).

O cálculo do ângulo médio entre o vetor normal e a direção cristalográfica C para o p-xileno no cristal de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ indicou um valor médio de 86,39 °. Esta inclinação significa que o anel aromático está quase paralelo às paredes dos canais. Este conjunto de dados confirma a preferência pela configuração A da tabela 2.3 .

Com base nestes resultados apresentamos na figura 2.12-A a configuração mais provável da molécula de p-xileno nos poros do $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

Uma imagem típica, gerada durante a simulação, com este posicionamento das moléculas de p-xileno nos poros da célula 3x3x3 do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ é mostrada na figura 2.15.

Com um poro com uma das dimensões laterais menor que a menor dimensão do anel aromático do xileno, o $\text{AlPO}_4\text{-11}$ impede a livre rotação da molécula em qualquer direção. Mesmo nesta situação o efeito das modulações janela-grade influencia o posicionamento da molécula. Ela fica confinada praticamente na vertical com o anel aromático acomodado no espaço maior da grade.

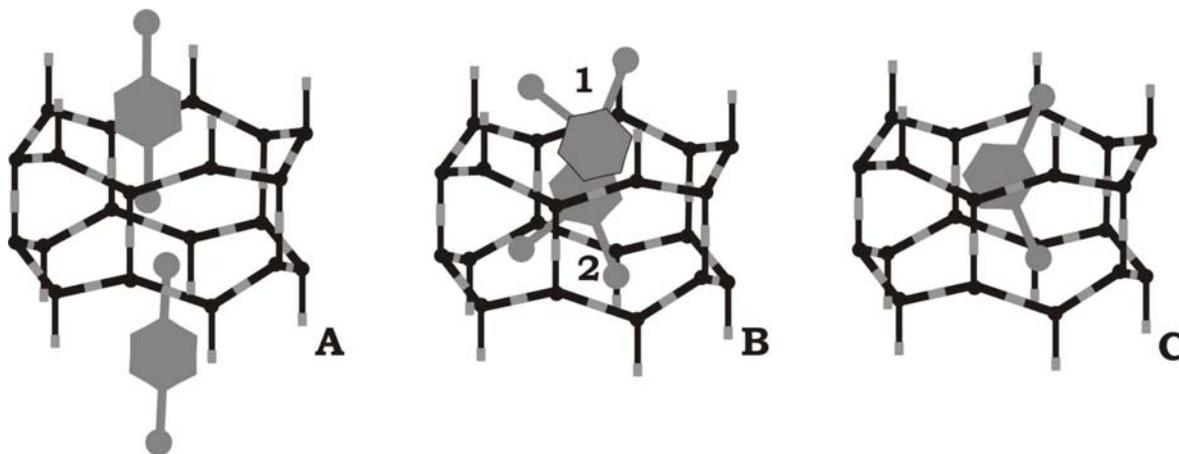


Figura 2.12 Representação da configuração das moléculas de xilenos no poro de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a 60 °C. (A) - Moléculas de p-xileno posicionadas nas grades, quase paralelas ao eixo c. (B) - Moléculas de o-xileno dispostas nas janelas, quase paralelas ao eixo c. As configurações 1 e 2 ocorrem com a mesma frequência. (C) - Moléculas de m-xileno posicionam-se apenas nas janelas.

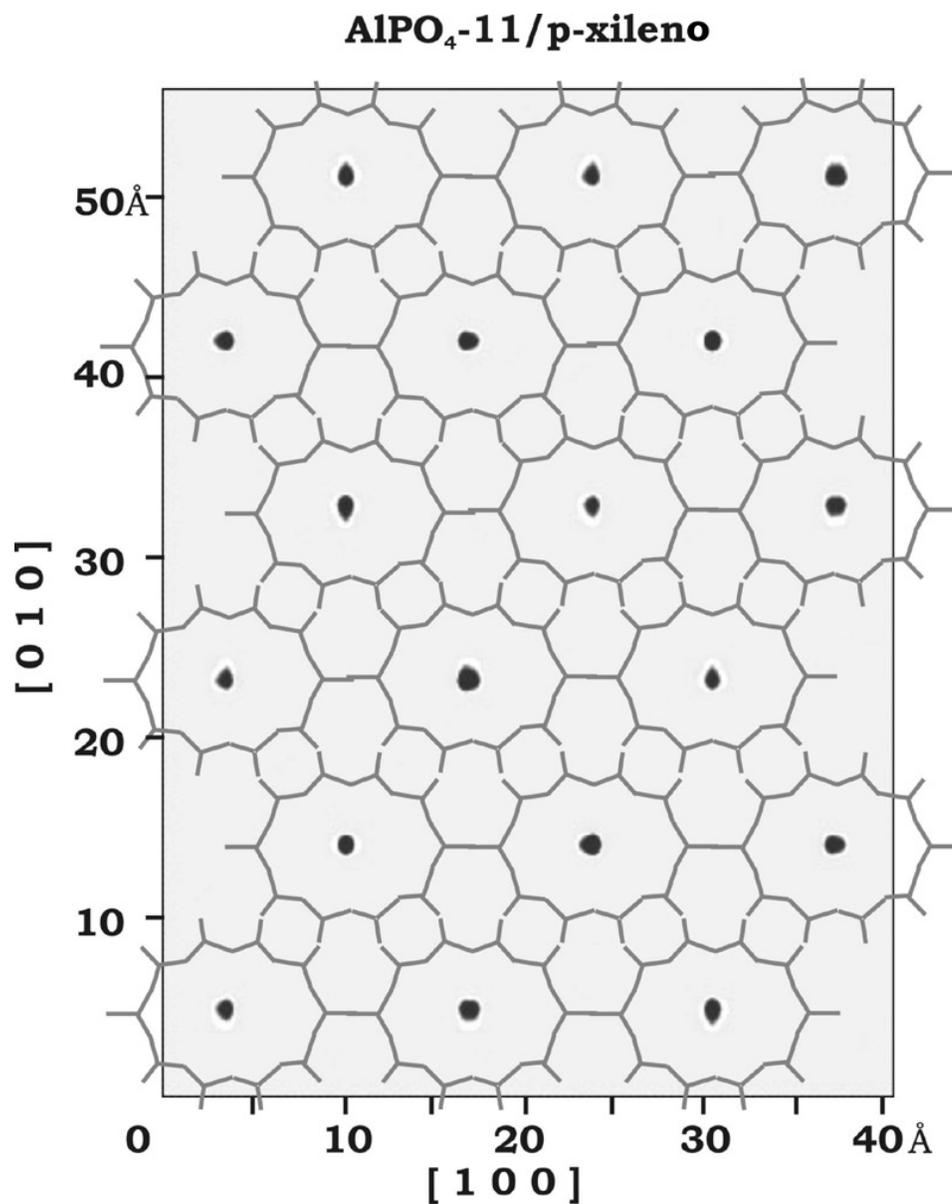


Figura 2.13 Vista da célula 3x3x3 do AlPO₄-11 e p-xileno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 0 1). Observe o posicionamento do p-xileno no centro dos poros. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

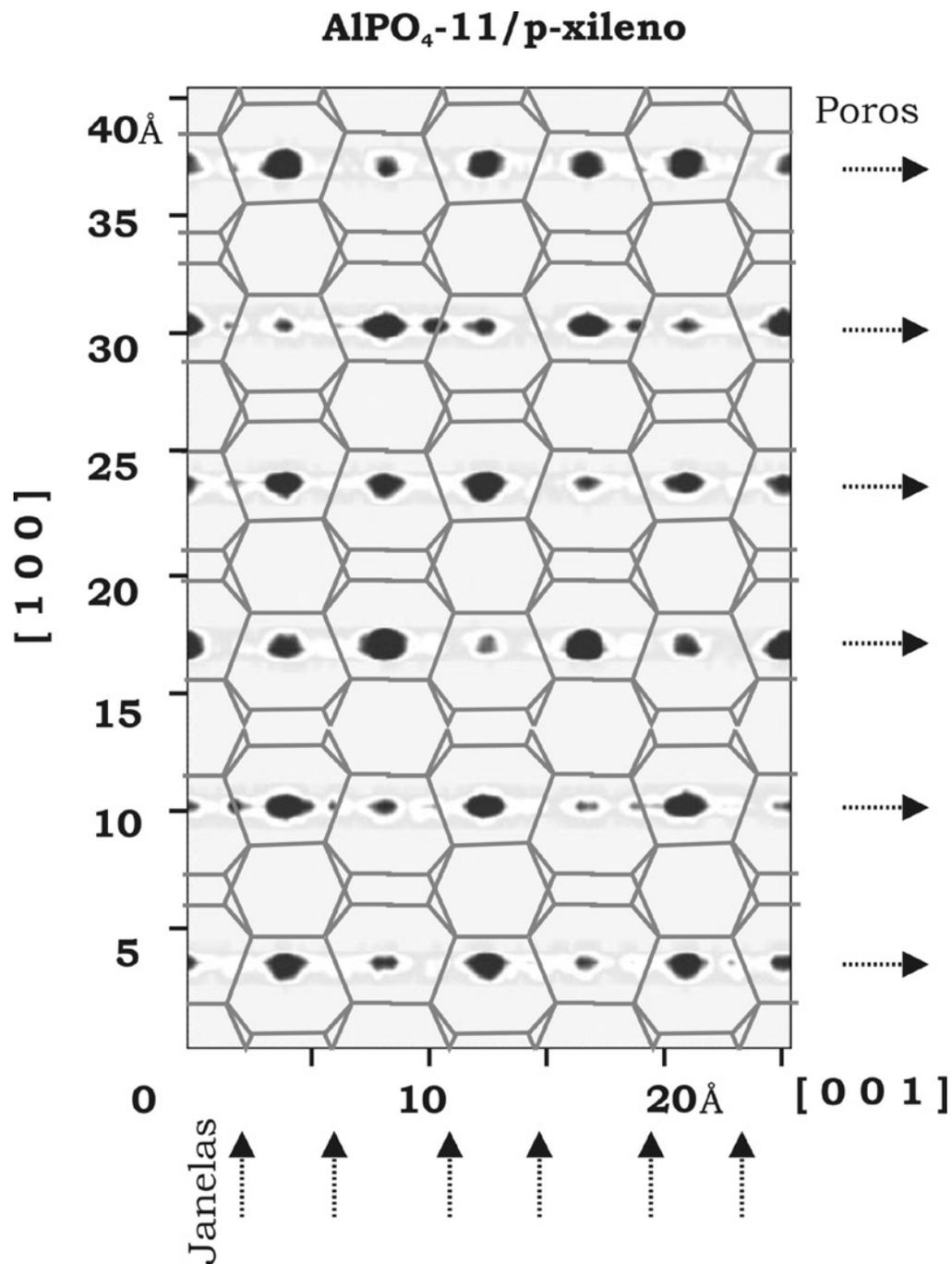


Figura 2.14 Vista da célula 3x3x3 do AlPO₄-11 com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 1 0). Observe a preferência p-xileno pelas regiões de grade. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

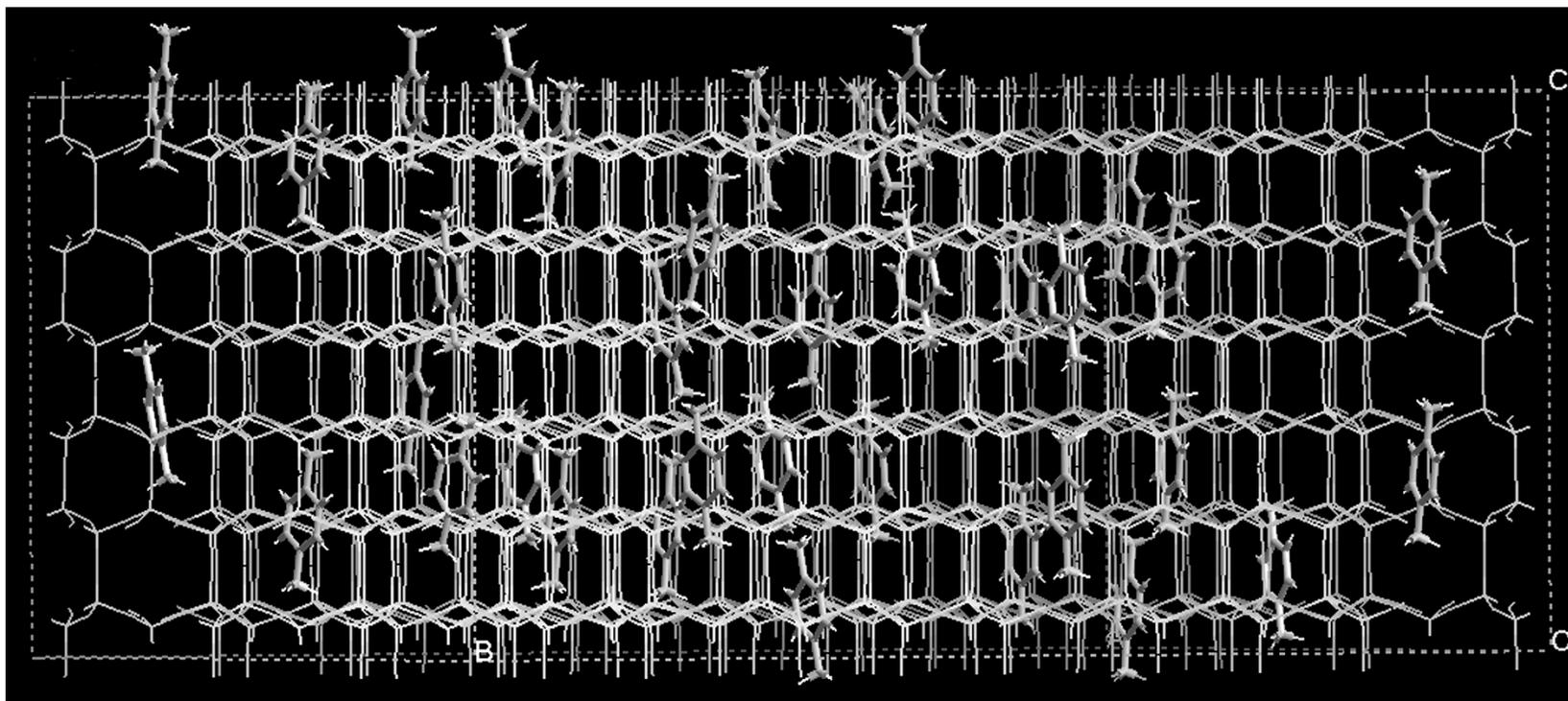


Figura 2.15 Imagem do carregamento de p-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ mostrando o padrão de moléculas retas representado pela configuração A. Eixo vertical na direção $[0\ 0\ 1]$ (direção do canal) e eixo horizontal na direção $[0\ 1\ 0]$.

o-xileno

O recálculo do tamanho das moléculas mostrado na tabela 2.3 acabou se mostrando necessário, pois se obteve valores para o o-xileno mais compatíveis com o diâmetro dos poros do $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

Considerando esta estimativa de tamanhos, a única configuração viável seria a G.

Nesta configuração, o canal da célula unitária de comprimento $c = 8,37 \text{ \AA}$ atingiria a saturação com 1,11 moléculas. Cada célula unitária, se saturada, adsorveria teoricamente 2,22 moléculas. Como ocorreu com o p-xileno esta saturação não foi observada experimentalmente. O carregamento a 2 KPa e 60 °C ficou em 0,96 moléculas / célula unitária [29]. Neste caso também a previsão da configuração dentro dos canais, com base na dimensão molecular, fica inviabilizada por não se atingir a saturação. A simulação gerou um carregamento de apenas 1,22 moléculas por célula unitária.

A análise da estatística da projeção dos centros de massa das moléculas de o-xileno sobre o plano (0 0 1) demonstram que elas posicionam-se na parte central do poro do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ como mostra o diagrama da figura 2.16.

Esta mesma análise sobre o plano (0 1 0) indica as janelas como sítios ativos preferenciais (figura 2.17).

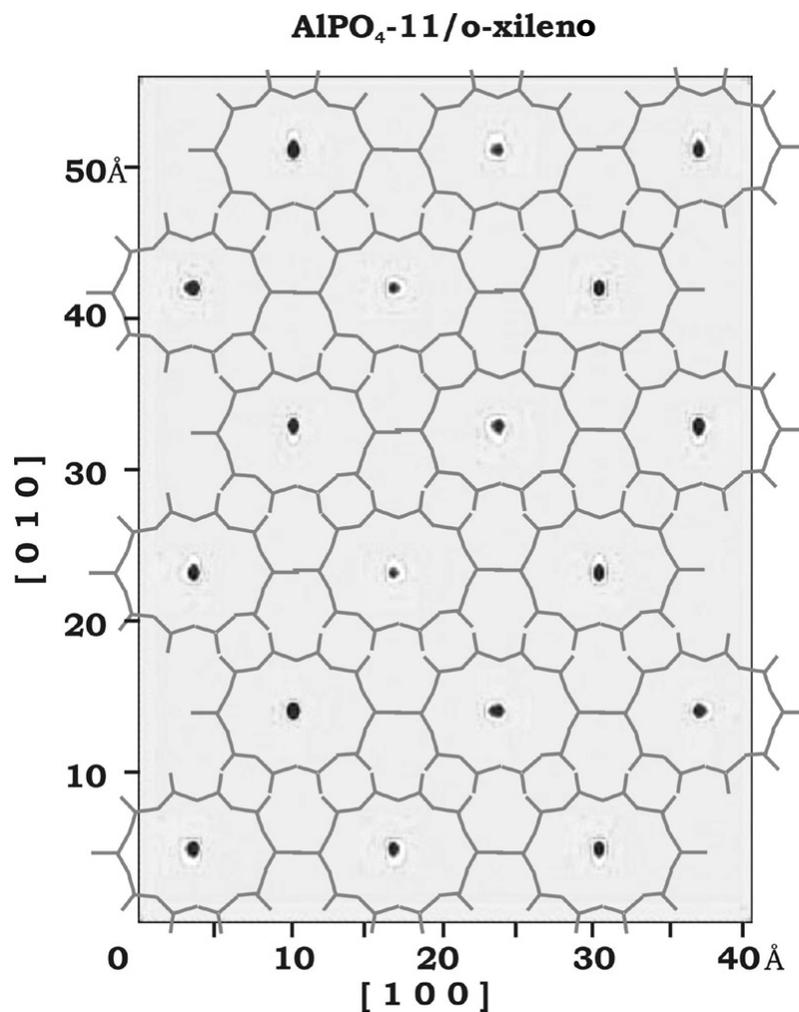


Figura 2.16 Vista da célula 3x3x3 do AlPO₄-11e o-xileno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 0 1). Observe o posicionamento do o-xileno no centro dos poros. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

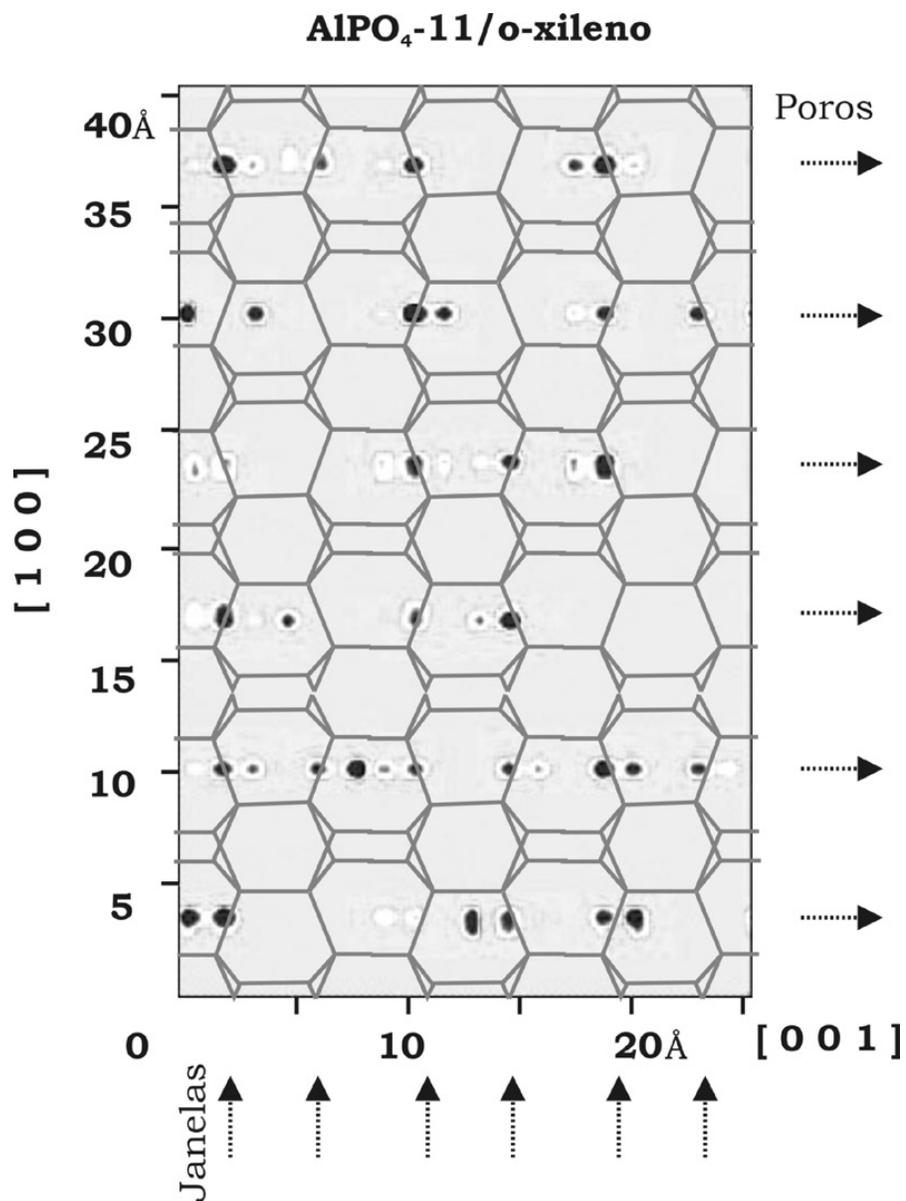


Figura 2.17 Vista da célula 3x3x3 do AlPO₄-11 e o-xileno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 1 0). Observe a preferência do o-xileno pelas região de janelas. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

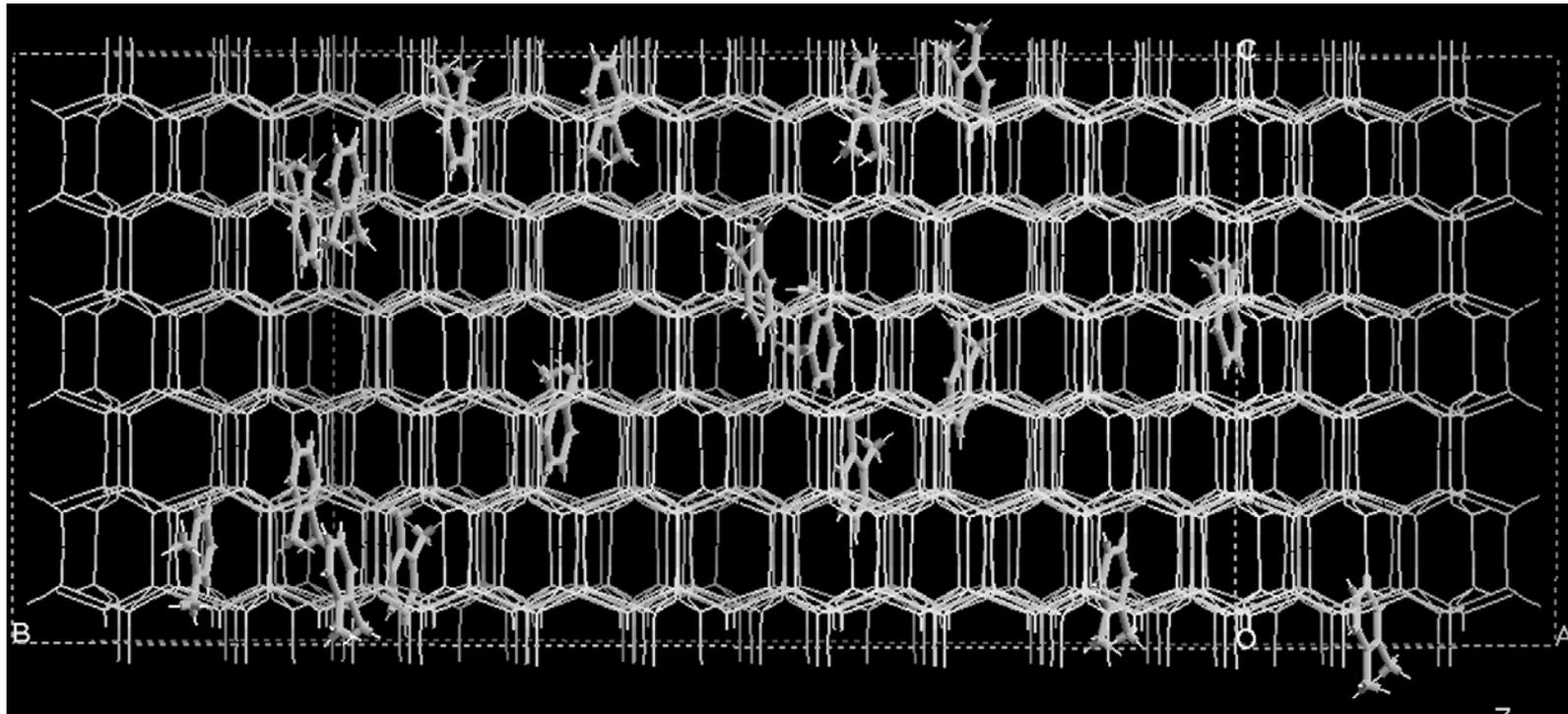


Figura 2.18 Imagem do carregamento de o-xileno em AlPO₄-11 a 60 °C mostrando o padrão de moléculas representado pela configuração G. Eixo vertical na direção [0 0 1] (direção do canal) e eixo horizontal na direção [0 1 0].

O cálculo do ângulo médio entre o vetor normal e a direção cristalográfica C para o o-xileno no cristal de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ indicou um valor médio de $66,50^\circ$. Esta inclinação de significa que o anel aromático está entre inclinado e paralelo às paredes dos canais.

Este conjunto de dados confirma a preferência pela configuração G da tabela 2.3 .

Uma imagem típica, gerada durante a simulação, com este posicionamento das moléculas de o-xileno nos poros da célula $3 \times 3 \times 3$ do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ é mostrada na figura 2.18.

Com base nestes resultados, a figura 2.12-B apresenta as configurações mais prováveis da molécula de o-xileno nos poros do $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

A livre rotação da molécula na direção dos eixos dos grupamentos metila também fica impedida. O efeito das modulações janela-grade parece ser decisivo na determinação da preferência pelas janelas. O anel aromático do o-xileno fica acomodado na janela, enquanto os radicais metila ocupam o espaço mais abundante da grade seguinte. A molécula configura-se quase sem inclinações, mantendo-se paralela ao eixo c. Na maioria das janelas o centro de massa ocorre de forma simétrica, esta simetria corresponde às posições 1 e 2 da representação da figura 2.12-B .

Seguindo o mesmo procedimento, a figura 2.12-C apresenta a configuração mais provável do m-xileno nos poros do $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Como aconteceu no $\text{AlPO}_4\text{-5}$, a molécula também assume a configuração I (figura 2.4).

A modulação dos canais tem papel fundamental no posicionamento das moléculas. O anel do m-xileno fica centrado nas janelas, enquanto os grupos metila posicionam-se no espaço maior das grades.

Supondo que o canal de comprimento c da célula unitária saturasse, o $\text{AlPO}_4\text{-11}$ adsorveria quase 27 % mais o-xileno que p-xileno (0,87 moléculas para o p-xileno contra 1,11 moléculas para o o-xileno). Os valores encontrados na literatura apontam para uma vantagem de 13 % a 2 KPa e 60°C e 27% a 2 KPa e 80°C [29]. O calor de adsorção experimental é um pouco maior para p-xileno (11,7 Kcal/mol) do que para o o-xileno (10,2 Kcal/mol) [29]. Como não se atinge a saturação fica difícil prever orto-seletividade para o $\text{AlPO}_4\text{-11}$ baseando-se nas dimensões e localização, via simulação, das moléculas. Pelo calor de adsorção o p-xileno deveria levar vantagem sobre o o-xileno.

2.4 Conclusão

A intenção inicial deste trabalho de obter isotermas de adsorção e realizar análise estrutural com o objetivo de entender a orto-seletividade foi relativamente bem sucedida apesar do uso de campo de força aproximado.

Na previsão de isotermas foi possível reproduzir o formato e característica específica como rápida adsorção a baixas pressões tanto para o $\text{AlPO}_4\text{-5}$ como para $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Também conseguiu-se reproduzir com fidelidade a orto-seletividade em $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Este relativo sucesso possivelmente vem do fato destacado por Ruhtven [61], que o adsorvente “enxergará” heterogeneidades na peneira na medida inversa do seu tamanho. Assim um adsorvente pequeno como metano “enxerga” a distribuição energética de potenciais na superfície dos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ como bastante heterogêneo enquanto para moléculas grandes como as de xilenos, a superfície do cristal se apresenta uniforme como se houvesse apenas um potencial médio sobre uma grande região. Traduzindo para o caso particular da simulação molecular, uma molécula grande seria mais “insensível” ao campo de força utilizado.

O método de análise estrutural desenvolvido especificamente para este sistema, se mostrou muito eficiente. O cruzamento das informações do tamanho das moléculas, dos dados experimentais de adsorção, da estatística de centros de massa das moléculas durante a simulação e da orientação do vetor normal permitiram levantar conclusões de grande importância.

Com base nesta análise estrutural foi que se descobriu que as modulações dos canais dos aluminofosfatos são um fator decisivo para as características de adsorção dos xilenos. Apesar de Barthomeuf e Mallmann [27] terem apresentado resultados baseados em estudos experimentais de infra-vermelho concluindo que a interação adsorbato-adsorvente era fraca e que a interação sorbato-sorbato era dominante, essa simulação mostrou que a variação de diâmetros dos canais e a correspondente energia de interação entre as moléculas e a rede cristalina (que é forte e contribui com 83% do potencial total) dirigem todo o posicionamento molecular. A orto-seletividade depende de como esta modulação influencia o posicionamento das moléculas dentro dos poros. Ao contrário do que indicavam os estudos anteriores [27,28], essa simulação mostrou que, mesmo em altas

concentrações, a interação sorbato-sorbato exerce um papel secundário contribuindo com apenas 17% do total da energia de adsorção para estes sistemas.

As proposições das configurações para as moléculas de xilenos dentro dos canais dos aluminofosfatos representaram também uma contribuição original e foram novamente fundamentadas na metodologia de análise estrutural desenvolvida. Duas das configurações (o-xileno e p-xileno) propostas na literatura para o $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [28] foram confirmadas e uma terceira não foi confirmada (m-xileno). Para o $\text{AlPO}_4\text{-11}$ foram propostas novas configurações ainda não propostas pela literatura. Mesmo com dados experimentais de carregamento disponíveis na literatura para o $\text{AlPO}_4\text{-11}$ não seria possível prever o posicionamento das moléculas já que não se obtém a saturação nos poros como ocorre com o $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Neste caso o uso da simulação molecular foi decisiva para obtenção das configurações.

Foram definidos com precisão os sítios de adsorção das moléculas de o, m e p-xileno nas peneiras $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Anteriormente entendia-se que apenas as regiões de grade eram sítios de adsorção, em nenhum trabalho da literatura se considerava a região de janela como um possível sítio de adsorção. A presente simulação mostrou que tanto grades como janelas exercem papéis ativos na interação com as moléculas.

Alguns insucessos também ocorreram. Os carregamentos simulados para o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e o,m, e p-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-11}$ foram exagerados. As concentrações na fase adsorvida experimentais ficaram de 12% menores para o o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e 26% menores para o $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Uma das possíveis razões para essas discrepâncias poderia ser atribuída, nos dois sistemas, ao modelo simplificado, e no caso do $\text{AlPO}_4\text{-11}$, à possibilidade de bloqueio dos poros no sistema experimental. O bloqueio de poros não afeta o cristal simulado já que ele é uma reprodução ideal do cristal.

Como era de se esperar, todos os calores de adsorção simulados ficaram acima dos experimentais. Também não foi possível com este modelo simplificado, reproduzir a evidência experimental de orto-seletividade em $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Provavelmente a pequena diferença entre os valores adsorvidos em $\text{AlPO}_4\text{-11}$ teria sido suplantada pelas imprecisões do modelo.

Um campo de força ajustado para o sistema parece ser necessário em vista de se resolver estas divergências.

Capítulo 3

Orto-seletividade de isômeros C₈ em aluminofosfatos via campo de força otimizado.

3. 1 Introdução

A partir das conclusões do capítulo 2 observou-se a necessidade do desenvolvimento de um campo de força ajustado para aluminofosfatos para tentar eliminar as discrepâncias que apareceram quando se usou um campo de força aproximado. É normal que quando se encontra discordâncias entre resultados experimentais e simulados o campo de força seja colocado sob suspeita.

Até o momento não existe campo de força ajustado para o sistema de xilenos em aluminofosfatos. Campos de força já foram desenvolvidos para xilenos em silicalita [53, 56] e também em NaY [62, 63]. Com o campo de força otimizado para a silicalita foi possível levantar parâmetros de calor de adsorção e cte de Henry além das isotermas nas fases ORTO- e PARA-silicalita. Os sítios de adsorção também foram determinados como sendo nas interseções dos canais e no interior dos canais sinusoidais. Nos trabalhos com NaY foram levantadas isotermas de adsorção mono-componentes para as espécies m- e p-xileno. Em seguida as isotermas multicomponentes foram simuladas para tentar identificar a causa do m-xileno adsorver preferencialmente. Conforme os autores o sítio de adsorção é o mesmo, tanto para o m- como para o p-xileno, entretanto, as moléculas de m-xileno ajustam-se mais perfeitamente ao formato do sítio de adsorção que se localizam em frente ao cátion de sódio II. Esta talvez seja a razão da adsorção preferencial do m-xileno em NaY.

Considerando o fato evidenciado nas simulações do capítulo 2, que a modulação dos canais dos aluminofosfatos e o correspondente potencial de interação dos xilenos com o cristal dirige o posicionamento molecular e inclusive pode determinar a orto-seletividade

destes sistemas, pretendemos estender esta análise para as peneiras VPI-5 e AIPO4-8 para confirmar esta hipótese. Se alguns destes sistemas também apresentar orto-seletividade provavelmente ela poderá ser explicada pelo posicionamento das moléculas sempre subordinadas a modulação dos canais associada a energia de interação adsorbato-adsorvente.

Antes de prosseguir com esta investigação, um novo campo de força adaptado para os xilenos em aluminofosfatos precisa ser desenvolvido. A tarefa de desenvolvimento de tal campo de força é dificultada pela pequena quantidade de dados experimentais existentes na literatura. Poucas isotermas de adsorção de xilenos e valores experimentais de calor de adsorção (duas referências apenas, uma para AIPO₄-5 [28] e outra para AIPO₄-11 [29]) Sendo que o valor do calor de adsorção para o AIPO₄-11 apresenta considerável imprecisão.

O primeiro teste para o novo campo de força seria tentar reproduzir com mais precisão (do que foi feito com o campo de força aproximado) a isoterma dos xilenos em AIPO₄-5 (em particular a do o-xileno). Para não ficar apenas nesta avaliação serão utilizadas outras evidências de estudos sistemáticos feitos para as peneiras de aluminofosfatos que podem ser úteis para embasar a transferibilidade do novo campo de força, já que ele apenas poderá ser confrontado com um ou dois dados experimentais.

Janchen et al. [64] e McCullen et al. [65] fizeram estudos experimentais sobre a relação entre calor de adsorção a baixa concentração e a variação de densidade de rede e o tamanho de poros em aluminofosfatos para benzeno e etano e benzeno e hexano respectivamente. Ambos trabalhos concluíram que um aumento na densidade de rede (diminuição do diâmetro dos poros) resulta num aumento do calor de adsorção. Pretende-se usar esta informação para checar a transferibilidade do novo campo de força. A transferibilidade do campo de força ficaria comprovada caso ele reproduzisse a relação densidade de rede x calor de adsorção. Infelizmente como se tem pouquíssimos dados experimentais de xilenos em peneiras aluminofosfatadas, incluiu-se outros campos de força existentes na literatura com maior quantidade de dados experimentais para comparação [43,54,66]. Espera-se que caso, os outros campos de força mostrem um certo grau de transferibilidade entre os aluminofosfatos, será válido deduzir que esta transferibilidade também é válida para o novo campo de força entre xilenos.

Definiram-se os adsorbatos, argônio, etano, benzeno e o-xileno, nas peneiras AlPO_4 -5, AlPO_4 -11, VPI-5 e AlPO_4 -8 para o teste de variação do calor de adsorção x densidade de rede nos mesmos moldes das referências [64] e [65]. Esta decisão está embasada na existência de uma boa quantidade de dados experimentais. Apesar do argônio não estar na série de estudos dos autores citados ele foi escolhido por ser apolar, assim, poderíamos verificar se a tendência também se mantinha para moléculas apolares.

Com o novo campo de força, também se espera eliminar as últimas discrepâncias relacionadas com os valores dos calores de adsorção e com a inconclusiva evidência de orto-seletividade na peneira AlPO_4 -11.

Pretende-se neste capítulo desenvolver o novo campo de força. Testá-lo levantando as isotermas de o- e p-xileno em AlPO_4 -5. Realizar a avaliação de transferibilidade observando a reprodução da propriedade de aumento do calor de adsorção a baixa concentração com o aumento da densidade de rede das peneiras moleculares aluminofosfatadas. Sendo bem sucedido nestas etapas, a metodologia de análise estrutural desenvolvida no capítulo 2 será estendida para as peneiras AlPO_4 -8 e VPI-5 em vistas de confirmar o mecanismo que provoca orto-seletividade nos aluminofosfatos.

O problema da falta de evidência de orto-seletividade do AlPO_4 -11 com base na simulação molecular, em oposição aos dados experimentais que dão mostras da existência de adsorção preferencial para o o-xileno será discutido apenas no capítulo 4 .

3.2 Modelos e potenciais do novo campo de força

3.2.1 Potenciais sorbato-sorbato

Resolveu-se trocar o potencial de Buckingham usado no capítulo 2 por um potencial desenvolvido por Jorgensen et al. [67]. Este potencial faz parte da seqüência de potenciais OPLS e foram desenvolvidos especificamente para benzenos substituídos como o tolueno por exemplo. Eles têm vantagens sobre o potencial de Buckingham usando anteriormente porque o potencial de Buckingham foi desenvolvido apenas para o benzeno e não para aromáticos substituídos.

Desde as primeiras simulações decidiu-se utilizar sempre potenciais átomo-átomo (modelos AA) conforme a tradição iniciada por Kiselev et al. [55]. Os modelos de Jorgensen usam potenciais AA para anéis benzênicos mas utiliza modelos de átomos unitários (modelos UA) para os radicais metila. Com o objetivo de manter a geometria da molécula em todos os seus detalhes trocou-se o modelo UA do grupamento metila de Jorgensen para um modelo AA. Como foi feito no capítulo 2 aos átomos de carbono do radical metila foram atribuídos os mesmos parâmetros ϵ e σ dos carbonos do anel benzênico. Esta aproximação já foi justificada anteriormente, por ser uma prática utilizada pelos campos de força universais [50]. As interações eletrostáticas continuam a ser desconsideradas neste novo modelo desde que os nossos dados mostraram que as interações molécula-molécula são de importância secundária nestes sistemas.

Os parâmetros definidos para estes potenciais podem ser observados na tabela 3.1.

Os parâmetros entre átomos diferentes foram calculados com base nas regras de combinação (Lorentz e Berthelot) entre as espécies envolvidas.

3.2.2 Potenciais sorbato-aluminofosfatos

As forças de dispersão-repulsão foram modeladas usando potenciais de Lennard-Jonnes (LJ). Os potenciais de LJ entre carbonos, hidrogênio e oxigênio foram tomados de Bhide e Yashonath [54] no seu trabalho de dinâmica molecular de benzeno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Como os potenciais Bhide e Yashonath envolviam apenas anéis benzênicos resta definir os parâmetros para o radical metila. Assim, ajustamos os parâmetros σ e ϵ do carbono do radical metila de forma que a energia de interação do sistema se aproximasse do calor experimental de adsorção a baixa concentração do o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [28].

Assumi-se que as interações entre adsorbatos e aluminofosfatos ocorrem apenas entre os átomo de oxigênio da peneira molecular. As interações entre Al e P foram ignoradas [55]. Novamente nenhuma interação eletrostática foi incluída nos cálculos. Esta decisão pode ser justificada porque em estruturas de zeólitas neutras como silicalita a contribuição da força eletrostática na região de alta concentração é apenas de 5 a 14% do valor total do calor de adsorção [68].

Tabela 3.1 Parâmetros de Lennard-Jones utilizados nos cálculos das interações xilenos-xileno e xileno-aluminofosfato (C3 é o carbono do grupamento metila).

	C	H	C – O	H – O	C3 – O
σ (Å)	3,55	2,42	2,99	2,71	3,02
ε (kcal mol ⁻¹)	0,07	0,03	0,254	0,068	0,185

A tabela 3.1 resume os parâmetros do novo potencial ajustado para o-xileno em AlPO₄-5. Passaremos agora para a descrição das novas peneiras que serão utilizadas nas simulações.

3.2.3 Detalhes estruturais das moléculas e peneiras

As estruturas dos xilenos foram obtidas como indicado no capítulo 2. As moléculas foram consideradas rígidas e planares. ($D_{CCo-xileno} = 1,39$ Å, $D_{CHo-xileno} = 1,09$ Å, $D_{CCH3o-xileno} = 1,51$ Å, $D_{CCp-xileno} = 1,39$ Å, $D_{CHp-xileno} = 1,1$ Å, $D_{CCH3p-xileno} = 1,48$ Å).

O AlPO₄-5 cristaliza-se no grupamento espacial P6/mcc, com $a = 13,8$ e $c = 8,6$ Å com 72 átomos por célula unitária [51]. Forma poros unidimensionais com diâmetro de 7,3 Å paralelos à direção cristalográfica c (rede estrutural AFI - hexagonal). O AlPO₄-11 cristaliza-se no grupamento espacial Imma com $a = 13,534$ Å, $b = 18,482$ Å, $c = 8,370$ Å com 120 átomos por célula unitária [52]. Forma poros unidimensionais com diâmetros de 6,5 x 4,0 Å paralelos à direção cristalográfica c (rede estrutural AEL - ortorrômbico).

O VPI-5 cristaliza-se no grupamento espacial P6₃cm ($a = 19,0$ e $c = 8,11$ Å) com 108 átomos por célula unitária [69]. Forma poros unidimensionais com diâmetro de 12,7 Å paralelos à direção cristalográfica c (rede estrutural VFI - hexagonal). O AlPO₄-8 cristaliza-se no grupamento espacial Cmcm ($a = 32,8$, $b = 14,4$ e $c = 8,4$ Å) com 216 átomos por célula unitária [70]. Forma poros unidimensionais com diâmetros de 8,35 Å paralelos à direção cristalográfica c (rede estrutural AET - ortorrômbico).

A falta de uniformidade no interior dos poros é uma característica comum a estes quatro aluminofosfatos. Todos eles exibem modulações ao longo do eixo cristalográfico c , permitindo a alternância de regiões estreitas e largas. Como já foi dito, as regiões estreitas

correspondem às regiões de janela de oxigênio e as regiões largas, também chamadas de grades, corresponde a região entre duas destas janelas (veja tabela 3.2 e figura 3.1)

Tabela 3.2 Dimensões de grades e janelas nos aluminofosfatos

Aluminofosfato	Diâmetros (região de janela)	Diâmetros (região de grade)
AlPO ₄ -5	9,96 Å (12 átomos de oxigênio)	11,20 Å
AlPO ₄ -8	10,6 Å (14 átomos de oxigênio)	12,3 Å
VPI-5	15,08 Å (18 átomos de oxigênio)	16,70 Å
AlPO ₄ -11	9,31 x 7,06 Å (10 átomos de oxigênio)	10,40 x 7,80 Å

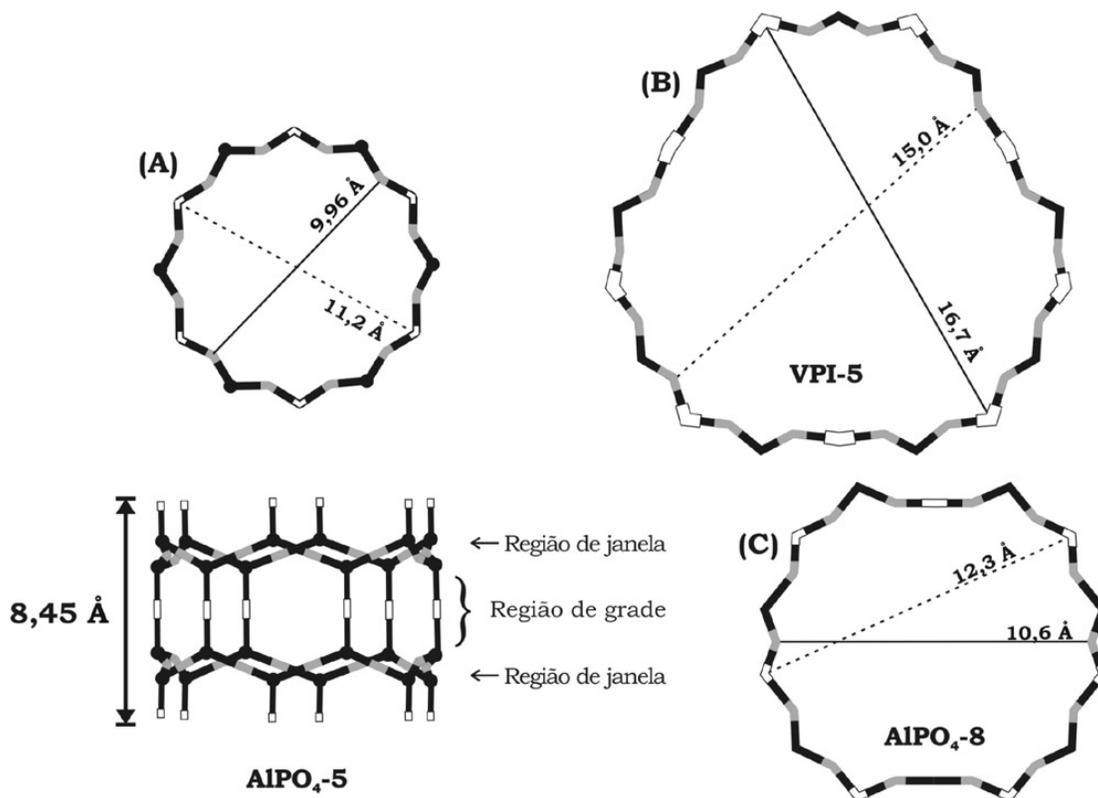


Figura 3.1 Vistas superior e lateral dos canais de AlPO₄-5 (A) e vistas superiores de VPI-5 (B) e AlPO₄-8 (C). (A) - Podem ser vistos dois diâmetros na vista lateral, o estreito (janela) com 9,96 Å e o largo (grade) com 11,2 Å. Na vista vertical podemos observar as diferentes regiões indicadas ao longo do canal. As dimensões de janela e grade do VPI-5 e AlPO₄-8 são mostradas em (B) e (C). As outras vistas laterais são semelhantes as do AlPO₄-5 (Os diâmetros foram tomados entre os átomos de oxigênio das regiões de janela e grade. Átomos de alumínio e fósforo estão representados pelos círculos pretos. Oxigênio das janelas representados pelas barras cinzas e os oxigênios das grades pelas barras brancas. A vista lateral consiste de um plano de janela e outro de grade)

3.2.4 Detalhes Computacionais

Os valores de adsorção e as isotermas foram calculadas em uma célula de simulação contendo 27 células unitárias (3x3x3). Apenas para os cálculos das isotermas do $\text{AlPO}_4\text{-8}$ foi usada uma célula de simulação contendo 18 células unitárias (2x3x3). O algoritmo GCMC foi utilizado para cálculo das isotermas de adsorção. No algoritmo são permitidos deslocamentos (translação e rotação), criação e extinção. A simulação consiste no cálculo do número médio de moléculas adsorvidas onde o potencial químico é equivalente ao potencial químico da fase vapor do reservatório para uma dada pressão e temperatura.

Os valores de adsorção a baixa concentração foram calculados com base no algoritmo de Monte Carlo para o ensemble canônico. Apenas quatro moléculas foram utilizadas na célula de simulação. A simulação era iniciada a partir da escolha das coordenadas iniciais do adsorbato, em seguida o algoritmo realizava os movimentos de translação e rotação das moléculas até que o equilíbrio fosse atingido.

A simulação foi realizada numa estação SGI Onyx2 utilizando-se o software Cerius2 [57]. Entre 1×10^6 a 4×10^6 interações de Monte Carlo foram executadas para permitir o cálculo das médias. O cálculo dos potenciais sofreu truncamento em 12 Å que é da mesma ordem de magnitude de estudos anteriores em sistemas similares [44,53,56]. As configurações geradas onde as distâncias foram menores que 0,4 do diâmetro de van der Waals das espécies envolvidas foram previamente descartadas dos cálculos. Cada corrida demorou de 3 a 12 horas de tempo de computação dependendo do sistema simulado.

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Teste para isoterma

As isotermas dos xilenos foram simuladas em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$ de forma que elas pudessem ser comparadas com os dados experimentais de Chiang et al. [28]. A figura 3.2 apresenta as isotermas simuladas e as experimentais para o o- e p-xileno. Novamente as características de rápido “uptake”, formato geral e orto-seletividade são reproduzidos. Mas agora a isoterma do o-xileno que adsorvia aproximadamente 13% a mais que a experimental no modelo aproximado segue de perto a isoterma experimental.

Os valores adsorvidos nas isotermas simuladas são inicialmente maiores que os experimentais. Isto acontece porque nas peneiras reais pequenas imperfeições fazem com que elas precisem de uma maior concentração da fase gasosa para chegar a saturação. O aumento de adsorção adicional apresentado pelas isotermas experimentais a altas pressões pode ser explicado pela adsorção em mesoporos. Chiang et al. [28] comenta este fato durante a caracterização da sua amostra que é constituída por um aglomerado de placas de cristais de aluminofosfatos ao invés de um cristal único. Nenhum destes fenômenos é levado em conta pelo modelo ideal de cristal usado nos cálculos de adsorção.

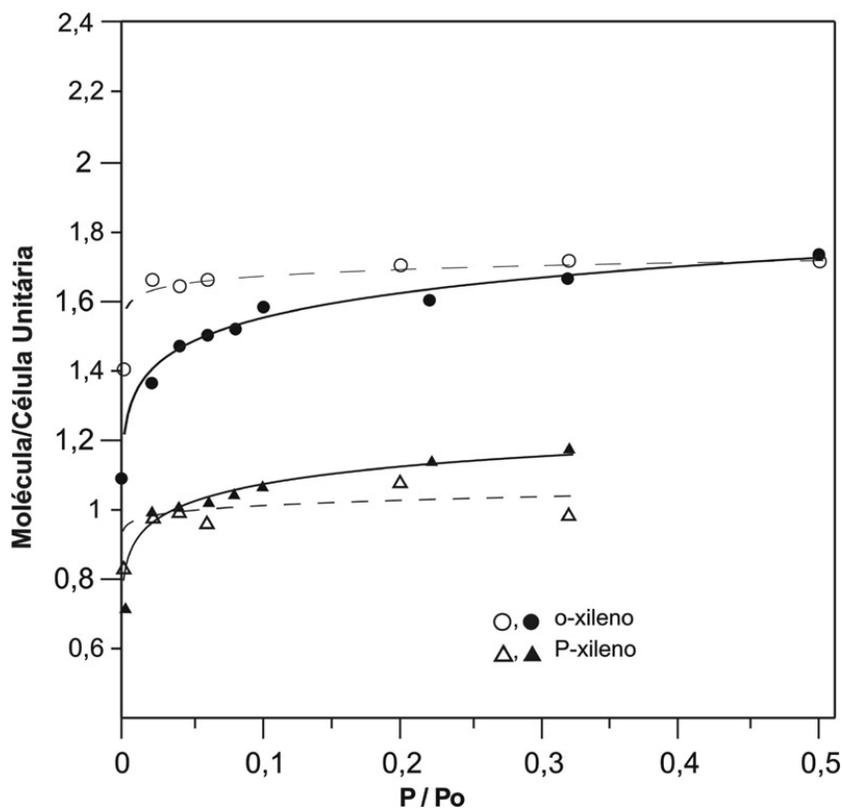


Figura 3.2. Isotermas de adsorção de xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Isotermas simuladas em linha pontilhada. Isotermas experimentais [28] em linha cheia.

O calor de adsorção a baixas concentrações para o o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ficou próximo ao experimental já que o campo de força foi ajustado para este valor. O valor simulado foi de 18 kcal/mol para o o-xileno e 16,8 kcal/mol para o p-xileno. Os valores experimentais eram 17,6 kcal/mol e 15,3 kcal/mol para o- e p-xileno respectivamente [28].

Mesmo antes de fazer o teste de reprodutibilidade do campo de força avaliando a propriedade de variação do calor de adsorção com a densidade de rede dos cristais, resolvemos levantar as isotermas para VPI-5 e $\text{AlPO}_4\text{-8}$. Como não existem dados experimentais estas isotermas são predições. Elas serão úteis para identificar existência de orto-seletividade entre estas peneiras.

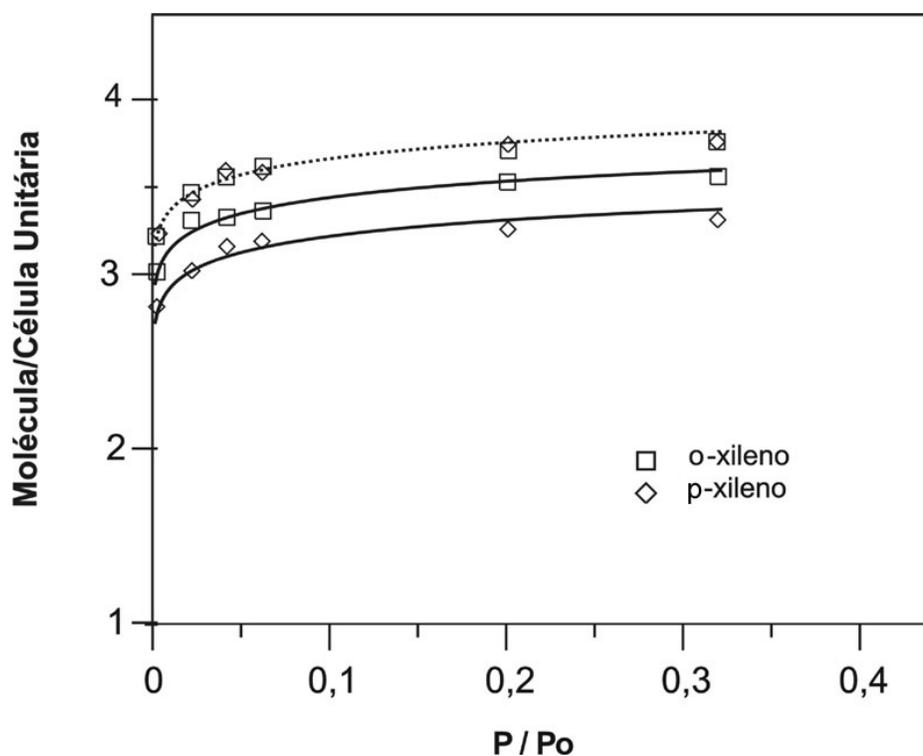


Figura 3.3 Isotermas simuladas para $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e VPI-5 a 30 °C. $\text{AlPO}_4\text{-8}$ (linha cheia); VPI-5 (linha pontilhada).

A figura 3.3 apresenta os resultados das isotermas de adsorção para estas duas peneiras a 30 °C. O $\text{AlPO}_4\text{-8}$ adsorve aproximadamente 14% mais o-xileno que p-xileno mostrando uma tendência a orto-seletividade. Para a peneira VPI-5 não existe diferença entre as quantidades adsorvidas.

O mecanismo que origina os diferentes padrões de adsorção nestas peneiras será investigado com base na metodologia de análise estrutural desenvolvida, logo após o teste de transferibilidade do campo de força.

3.3.2 Teste de transferibilidade dos campos de força

Como já foi dito anteriormente, tem-se pouquíssimos dados experimentais de xilenos em aluminofosfatos. Desta forma, baseado na disponibilidade de diversos dados experimentais para aluminofosfatos na literatura, planeja-se usar outros campos de força para checar a efetividade da transferibilidade entre as peneiras aluminofosfatadas. Como se sabe, cada campo de força é ajustado para um sistema sorbente-sorbato em particular, e daí os parâmetros resultantes deste ajuste são aplicados sem alterações para os outros membros da série. Se se encontrar um bom padrão de transferibilidade destes campos de força entre as peneiras aluminofosfatadas, pode-se esperar que o mesmo comportamento seja válido para o nosso novo campo de força que foi ajustado apenas para o sistema o-xileno/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Não existem dados experimentais de adsorção para xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e VPI-5. Dados experimentais estão disponíveis apenas para as peneiras $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e $\text{AlPO}_4\text{-11}$ [28,29]

Uma série confiável de dados de calores de adsorção a baixa concentração podem ser encontrados para as moléculas de argônio, etano e benzeno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$ e VPI-5 [21, 64, 71]. Para o $\text{AlPO}_4\text{-8}$ apenas dados experimentais do calor de adsorção para o argônio estão disponíveis [21].

Para o estudo comparativo, além do novo campo de força, foram utilizados os campos de força desenvolvidos por Cracknel e Gubbins para argônio [43] e os desenvolvidos por Bhide e Yashonath para etano [66] e benzeno [54] (veja tabela 3.3 para as referências dos parâmetros utilizados).

Tabela 3.3 Parâmetros do campo de força utilizados no estudo comparativo.

Interações	σ (Å)	ϵ (kcal mol ⁻¹)	A, kcal mol ⁻¹	B, Å ⁻¹	C, kcal mol ⁻¹ Å ⁻⁶	Referências
Ar-Ar	3,40	0,238	-	-	-	Cracknel e Gubbins FM1 [43]
Ar-O	3,02	0,246	-	-	-	
C3-C3	3,77	0,206	-	-	-	Bhide e Yashonath, (etano) [60]
C3-O	3,15	0,272	-	-	-	
C-O	2,99	0,254	-	-	-	Bhide e Yashonath, (benzeno) [54]
H-O	2,71	0,068	-	-	-	
C-C	-	-	88.368	3,60	583,0	
H-H	-	-	2.861	3,74	32,6	

Correlacionou-se o calor de adsorção com a densidade de rede (DR) expressa em números de átomos T (tetraédricos) por nm³ (T/1000Å³), da mesma forma que os autores Jänchen [64] e McCullen [65].

Os gráficos da figura 3.4 e a tabela 3.4 apresentam o resultado dos testes de transferência. Pode-se observar que a série de valores para o argônio é perfeitamente transferível. Todos os valores simulados ficaram aproximadamente 0,24 kcal/mol maiores que os experimentais.

O etano apresenta um excelente acordo entre os resultados (infelizmente não existe dado experimental disponível para a peneira AlPO₄-8). Uma pequena discrepância é observada para a peneira AlPO₄-11.

Na avaliação do benzeno os dois valores simulados para AlPO₄-5 e VPI-5 são igualmente 2,4 kcal/mol maiores que os experimentais mostrando boa transferência. Já no AlPO₄-11 uma considerável discrepância ocorre quando o calor de adsorção simulado ultrapassa o experimental em 5,7 kcal/mol.

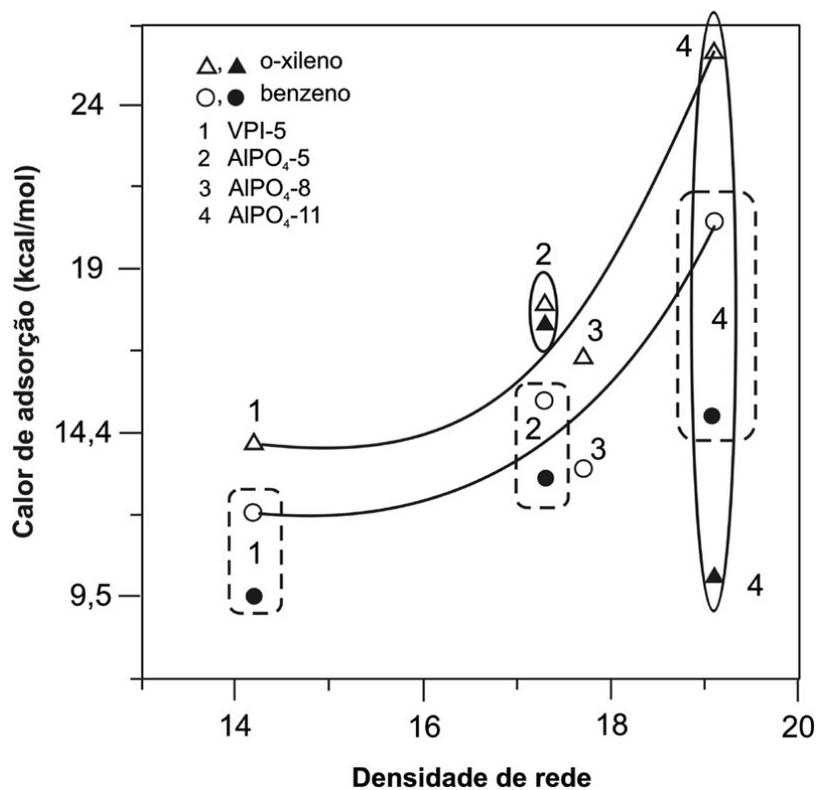
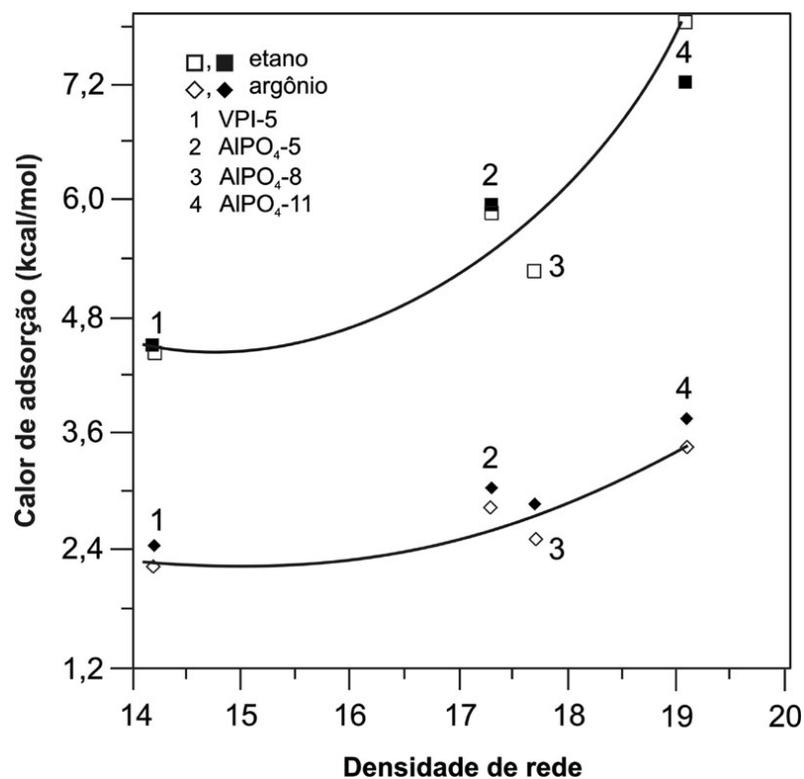


Figura 3.4 Gráficos mostrando a variação do calor de adsorção com a densidade de rede. Símbolos cheios representam dados experimentais. Símbolos vazados dados de simulação. Linha ajustada para valores simulados.

Tabela 3.4 Calores de adsorção a baixa concentração simulados (SM) e experimentais (Exp.) para a série de aluminofosfatos

	DR (T/1000Å ³)	Argônio SM ^a - Exp ¹ (kcal/mol)	Etano SM ^b - Exp ² (kcal/mol)	Benzeno SM ^c - Exp ² (kcal/mol)	o-xileno SM ^d - Exp ³ (kcal/mol)
AlPO ₄ -11	19,1	3,4 – 3,7	8,0 – 7,2	20,5 – 14,8	25,5 – 10,2
AlPO ₄ -5	17,3	2,8 – 3,0	5,8 – 5,9	15,3 – 13,0	18,0 – 17,6
AlPO ₄ -8	17,7	2,5 – 2,8	5,2	13,3	16,6
VPI-5	14,2	2,2 – 2,4	4,4 – 4,5	12,0 – 9,5	14,1

1- Dados exp. de [21] 2- Dados exp. de [64] 3- Dados exp. de [28]

a- Parâmetros de SM de [43] a- Parâmetros de SM de [66] a- Parâmetros de SM de [54]

DR – densidade de rede

No caso do o-xileno, das quatro peneiras da série, existem dados experimentais para apenas duas delas. O dado experimental do AlPO₄-5 foi ajustado para o simulado e obviamente deu boa correlação. Esta insuficiência de dados experimentais impossibilita uma conclusão definitiva sobre a transferibilidade do campo de força. No entanto, os valores simulados comportam-se exatamente como os outros campos de força. A relação calor de adsorção x densidade de rede é reproduzida com fidelidade. Tomando como base a semelhança na reprodução da relação calor de adsorção com a densidade de rede é razoável atribuir igual propriedade de transferência ao novo campo de força desenvolvido para os xilenos. Uma outra tendência que reforça a confiança no novo campo de força é que os valores dos calores de adsorção do AlPO₄-5 foram sempre maiores que os do AlPO₄-8, apesar da densidade de rede do AlPO₄-5 ser menor que a densidade de rede do AlPO₄-8. Isto acontece porque o diâmetro de poros do AlPO₄-5 é menor que o diâmetro de poros do AlPO₄-8.

Apesar do sucesso nestes aspectos, a discrepância no AlPO₄-11 para o o-xileno foi a maior da série, mesmo se consideramos que o valor experimental tenha precisão limitada (o calor de adsorção experimental deveria ser pelo menos maior que o do AlPO₄-5). Na verdade, identificamos com esta análise, um padrão de discrepância com relação a valores experimentais e simulados para o AlPO₄-11. Esta discrepância é zero para o argônio, sobe para 0,7 kcal/mol no etano, vai a 3,3 kcal/mol (parametrizado) no benzeno e chega a consideráveis 15,3 kcal/mol no o-xileno. Estes dados, juntamente com estudos específicos de isotermas com o novo campo de força e novos algoritmos de Monte Carlo para AlPO₄-11 serão examinados em detalhes no capítulo 4.

3.3.3 Variação do calor de adsorção com o carregamento de xilenos

Tendo adquirido confiabilidade no novo campo de força demonstrada pelos testes das seções anteriores, será feito agora um estudo da variação do calor de adsorção com o carregamento para o sistema p- e o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (figura 3.5). Esta análise adicionará detalhes ao mecanismo que provoca a adsorção preferencial do o-xileno.

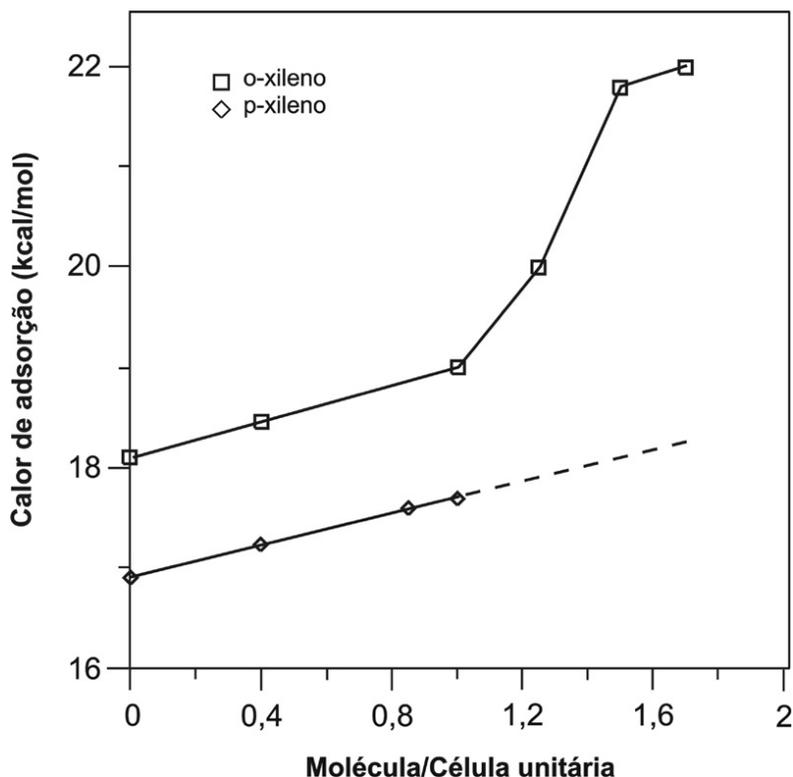


Figura 3.5 Evolução do calor de adsorção com a concentração para o- e p-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a 30°C . A linha pontilhada serve apenas como guia.

O estudo da variação do calor de adsorção com a quantidade adsorvida mostra que até aproximadamente 1 molécula/célula unitária tanto no o-xileno como no p-xileno ocorre um leve acréscimo do calor de adsorção. Esta característica é típica de um ambiente relativamente homogêneo para as interações entre sorbato e peneira. Após a concentração

de 1 molécula /célula unitária o calor de adsorção do o-xileno aumenta a uma taxa muito acima da que vinha ocorrendo até este valor de concentração, enquanto o p-xileno satura e não mais adsorve (a linha pontilhada do gráfico da figura 3.5 serve apenas como guia).

As moléculas de p-xileno e o-xileno até a concentração de 1 molécula /célula unitária percebem a superfície dos poros do aluminofosfato como energeticamente homogênea com um valor de interação sorbato-peneira quase constante. O pequeno incremento de energia, com o aumento da concentração, vem da contribuição sorbato-sorbato que é apenas marginal. Até a concentração de 1 molécula/célula unitária portanto, apenas as interações sorbato-peneira controlam o posicionamento.

Para o o-xileno, a partir de valores mais altos de concentração, o posicionamento face-a-face recebe uma contribuição maior da interação molécula-molécula. Pelo gráfico da figura 3.5 o incremento de calor de adsorção depois de 1 molécula/célula unitária no o-xileno foi de aproximadamente 15%. Apesar da interação sorbato-peneira continuar a ser dominante, esta contribuição que vem da interação molécula-molécula, é um valor razoável que acaba por ajudar na estabilização do posicionamento face-a-face.

Estes dados extraídos do estudo da variação do calor de adsorção com a concentração, reforçam o modelo inicialmente proposto para explicar a orto-seletividade nos aluminofosfatos.

3.3.4 Análise estrutural

Identificou-se no levantamento das isotermas simuladas para $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e VPI-5 que havia evidência de orto-seletividade em $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e nenhuma evidência em VPI-5. Nesta seção será examinado através do uso da análise estrutural o mecanismo que originou estes padrões de orto-seletividade.

A metodologia de análise estrutural será a mesma desenvolvida no capítulo 2. Este método, que já provou sua eficácia, combina informações do tamanho das moléculas, dos dados experimentais de adsorção, da estatística de centros de massa das moléculas durante a simulação e da orientação do vetor normal. Os tamanhos de moléculas já foram previamente estimados e durante a análise estrutural suas configurações no interior dos

poros dos aluminofosfatos serão propostas. Das estimativas de dimensões das moléculas (tab. 2.3 e figura. 2.4) a peneira VPI-5 é capaz de admitir qualquer uma delas devido ao seu grande tamanho de poros. Para a peneira $\text{AlPO}_4\text{-8}$ apenas a configuração B do p-xileno não poderia ser admitida.

3.3.4.1 $\text{AlPO}_4\text{-8}$

o-xileno

A análise estatística da projeção dos centros de massa para as moléculas de o-xileno no plano (001) demonstram que elas ocorrem em duas posições (veja figuras 3.6 e 3.7 A e B): 1- em um perímetro circular no centro do poro do $\text{AlPO}_4\text{-8}$ (assinalado com a letra C na figura. 3.7 A) e 2- próximo da parede do poro deslocado do seu centro. Esta mesma análise para o plano (010) é mostrada na figura 3.7 B. Fazendo a correlação entre as duas projeções conclui-se que as posições centradas no poro ocorrem preferencialmente nas grades e as posições mais próximas a parede do poro ocorrem nas janelas. (posições A e B respectivamente da figura 3.6). Assim os sítios de adsorção no $\text{AlPO}_4\text{-8}$ são as regiões de janelas e de grades .

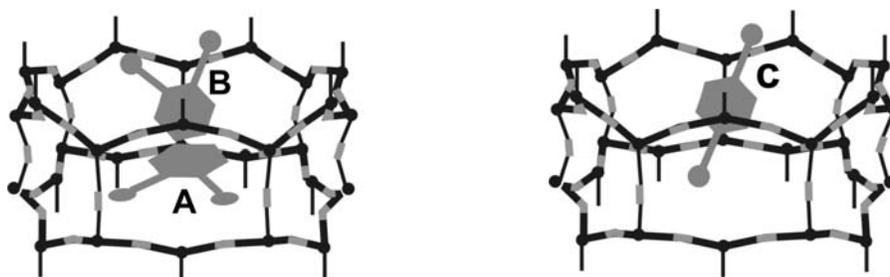


Figura 3.6 Representação das moléculas do o-xileno (A) e (B), e p-xileno (C) nos poros do $\text{AlPO}_4\text{-8}$ a 30 °C. (A) – Moléculas de o-xileno posicionadas face-a-face nas regiões de grade; (B) - Moléculas de o-xileno com posicionamento paralelo as paredes dos poros também na região de grades; (C) - Moléculas de p-xileno com posicionamento paralelo as paredes dos poros na região de grades.

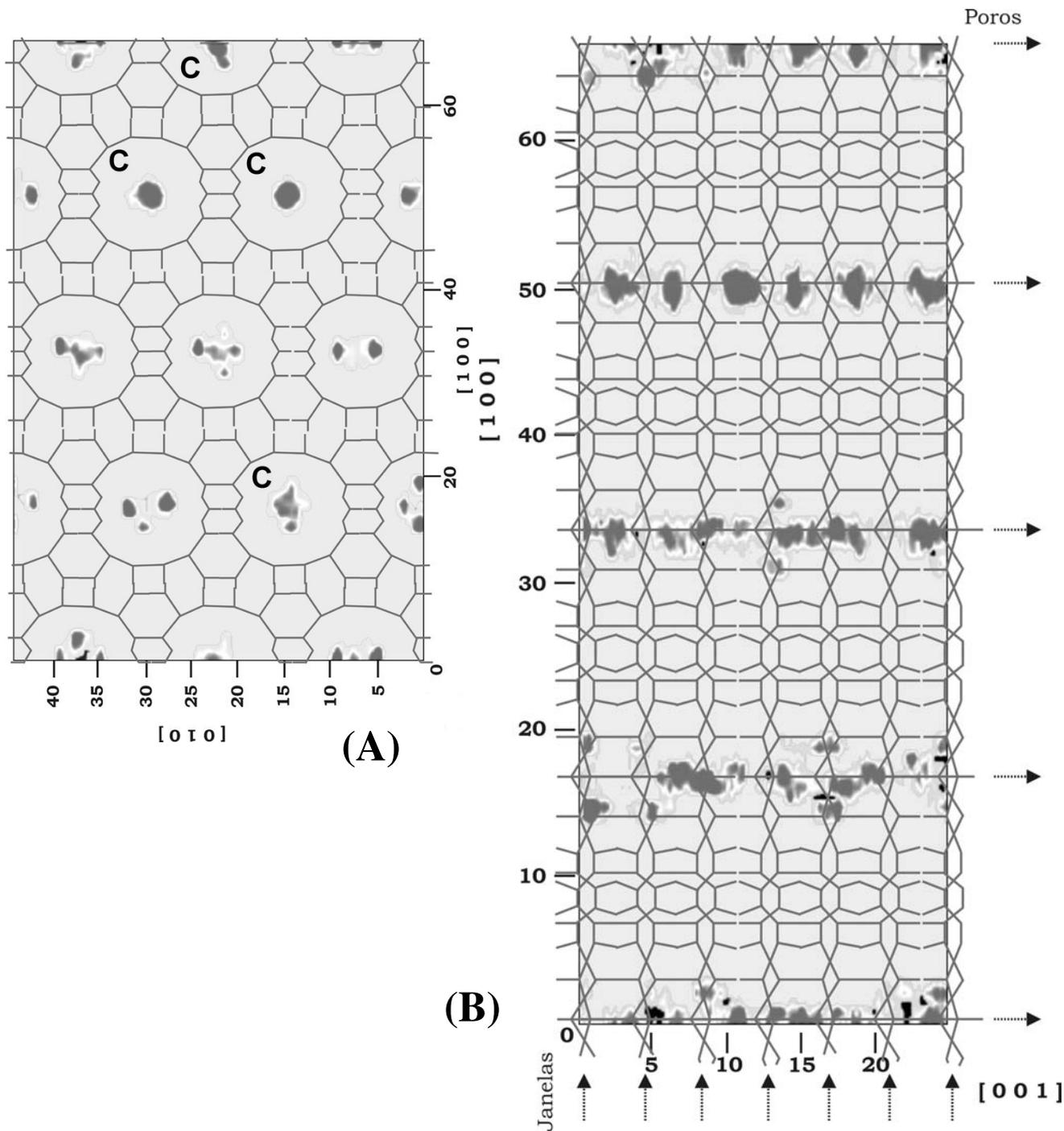


Figura 3.7 Vista da célula de simulação 2x3x3 do sistema $\text{AlPO}_4\text{-8/o-xileno}$ com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. (A) Projeção sobre o plano (0 0 1), letra C assinala onde as moléculas que ocorrem no centro dos poros. (B) Projeção sobre o plano (0 1 0), observe o posicionamento dos centros de massa do o-xileno na região de grades. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

A avaliação dos ângulos entre o vetor normal aos anéis das moléculas de xilenos e a direção cristalográfica c mostraram duas bandas de intervalos de ângulos. Uma com

ângulos de baixos valores que correspondem a posição face-a-face do o-xileno já estabelecida no capítulo 2 (posição A na figura 3.6). A outra banda de intervalo de ângulos apresenta altos valores compatíveis com a posição onde o anel fica quase paralelo as paredes dos poros (posição B na figura 6).

Fica evidente que a configuração que promove a orto-seletividade em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ é a mesma no $\text{AlPO}_4\text{-8}$. Enquanto no $\text{AlPO}_4\text{-5}$ praticamente todas as moléculas estão na posição face-a-face, no $\text{AlPO}_4\text{-8}$ apenas 33% das ocorrências correspondem a posições face-a-face (assinaladas com a letra C na figura 3.7 A). É interessante comparar estes dados com os valores obtidos nas isotermas. Enquanto 100% de posições face-a-face resultam em 50% mais adsorção para o o-xileno com relação ao p-xileno, podemos estimar que 33% de posições face-a-face resultariam em 16% mais adsorção para o o-xileno. A isoterma simulada do $\text{AlPO}_4\text{-8}$ resultou em 14% mais o-xileno adsorvido que p-xileno, um valor bem próximo da estimativa teórica feita no $\text{AlPO}_4\text{-5}$ para uma percentagem de 33% de posições face-a-face.

Nós podemos concluir que a variação dos diâmetros dos canais associado a interação molécula-cristal continua a ser decisiva na configuração molecular dentro dos poros e na determinação dos sítios de adsorção. A posição face-a-face ocorre preferencialmente nas grades (regiões mais largas) e a posição paralela ocorre nas janelas (regiões mais estreitas). Uma imagem típica destes dois posicionamentos é mostrada na figura 3.8.

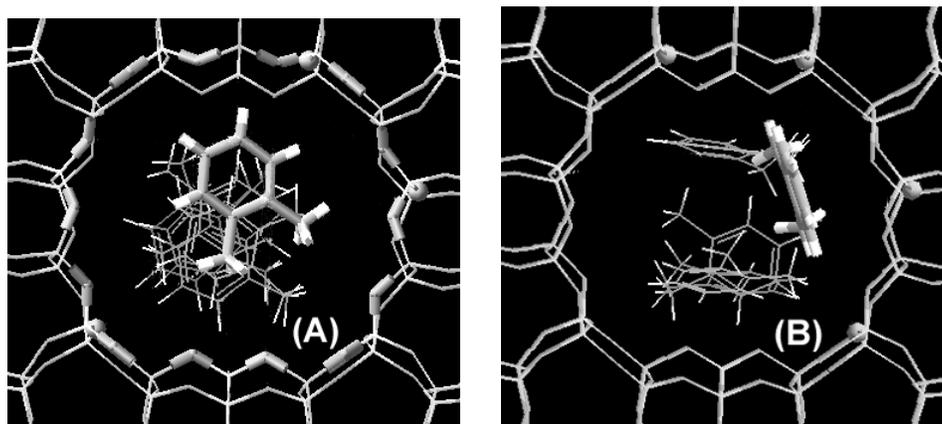


Figura 3.8 Vista superior do poro com moléculas de o-xileno adsorvidas em $\text{AlPO}_4\text{-8}$ a 30°C , mostrando os padrões sugeridos. (A) Face-a-face; (B) Posicionamento paralelo.

p-xileno

A análise estatística das projeções dos centros de massa para o *p*-xileno no plano (001) demonstra que eles não mais ocorrem no centro dos poros. Ficam deslocados do centro e mais próximos das paredes dos poros (veja figura 3.9). Esta mesma análise no plano (010) confirma esta observação (figura 3.10). Este posicionamento deslocado do centro e mais próximo das paredes dos poros, ocorre preferencialmente nas regiões de grade. Isto talvez aconteça porque nas regiões de grade a molécula de *p*-xileno pode se aproximar mais das paredes dos poros do que se a molécula estivesse numa região de janela.

A avaliação dos ângulos entre do plano normal dos anéis aromáticos e a direção cristalográfica do eixo *c* mostra apenas ângulos na faixa mais alta de valores. Estes ângulos são compatíveis com o posicionamento do anel aromático quase paralelo aos poros da parede do aluminofosfato (posição *C* na figura 3.6).

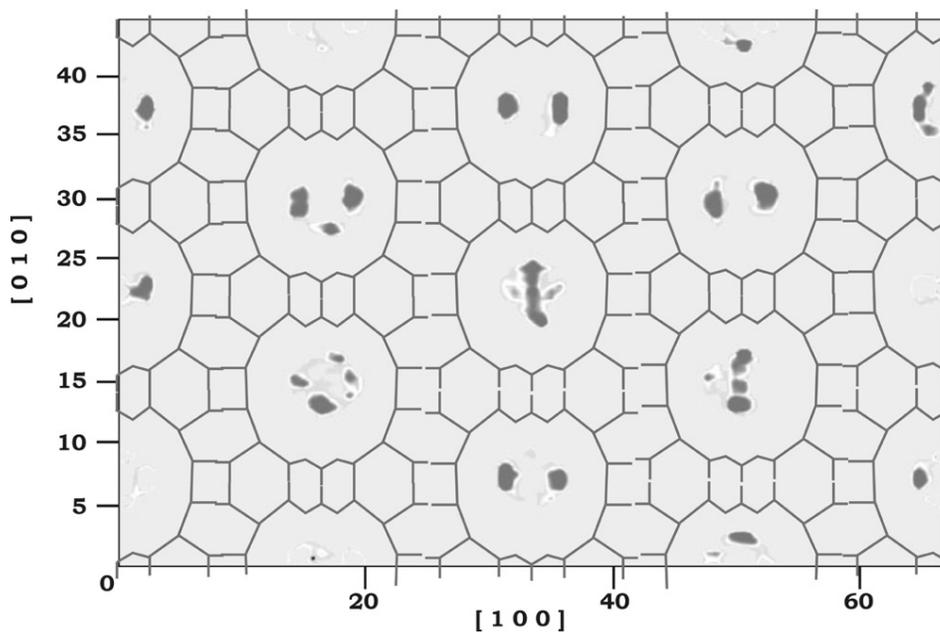


Figura 3.9 Vista da célula de simulação 2x3x3 do sistema $\text{AlPO}_4\text{-8/p-xileno}$ com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 0 1), observe o posicionamento fora do centro dos poros. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

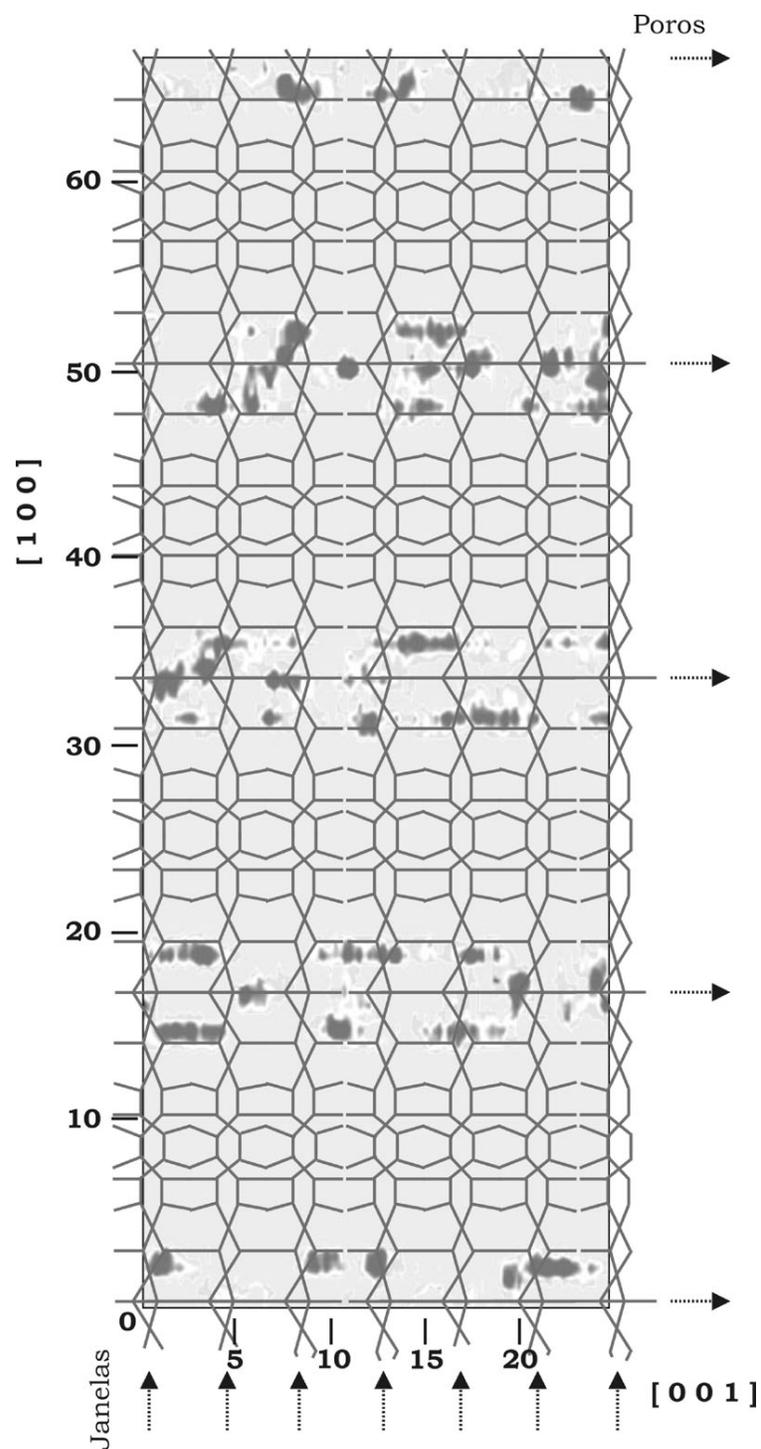


Figura 3.10 Vista da célula de simulação $2 \times 3 \times 3$ do sistema $\text{AlPO}_4\text{-8/p-xileno}$ com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano $(0\ 1\ 0)$, observe o posicionamento fora do centro dos poros nas regiões de grade. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

A predominância da posição paralela no p-xileno é a causa da baixa adsorção quando comparada com o o-xileno. Este fato evidencia mais uma vez que também para o $\text{AlPO}_4\text{-8}$ a variação dos diâmetros dos canais associado a interação molécula-cristal gera o padrão de adsorção preferencial do o-xileno como acontecia no $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

3.3.4.2 VPI-5

A análise estatística da projeção dos centros de massa das moléculas de o-xileno no plano (001) demonstram que eles ocorrem fora dos centros dos poros e integralmente posicionam nas proximidades das paredes (veja figura 3.11). Fazendo a correlação com a projeção (010) (veja figura 3.12), podemos observar a ocorrência de moléculas tanto nas regiões de grade como de janelas, sendo difícil identificar um sítio de adsorção preferencial. A mesma característica de posicionamento é seguida pelo p-xileno e não se consegue observar diferenças nos padrões de adsorção das duas moléculas.

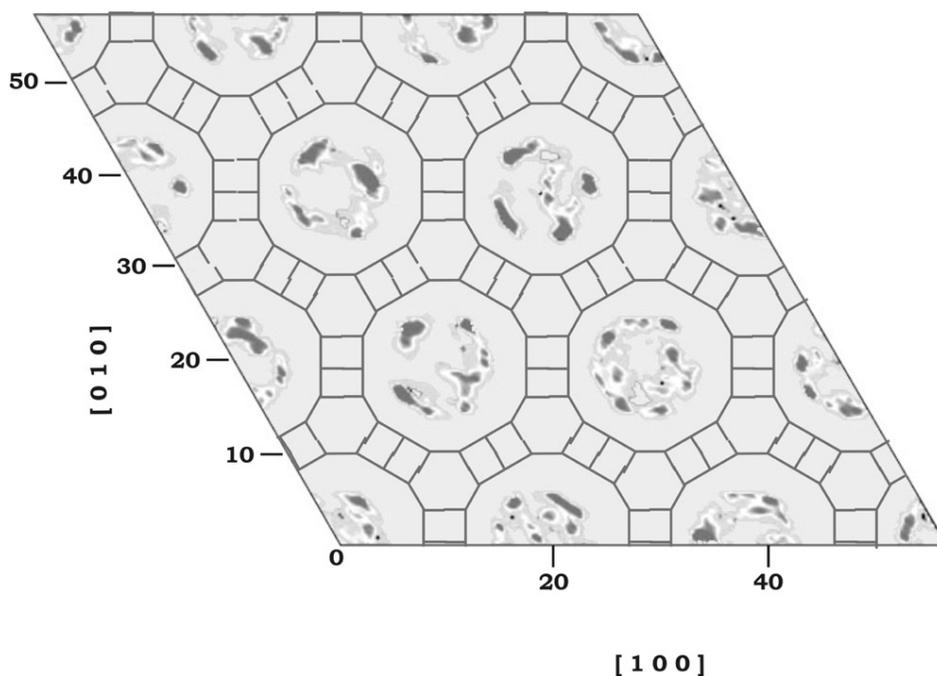


Figura 3.11. Vista da célula de simulação 3x3x3 do sistema VPI-5/o-xileno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 0 1), observe o posicionamento fora do centro dos poros. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

Poros

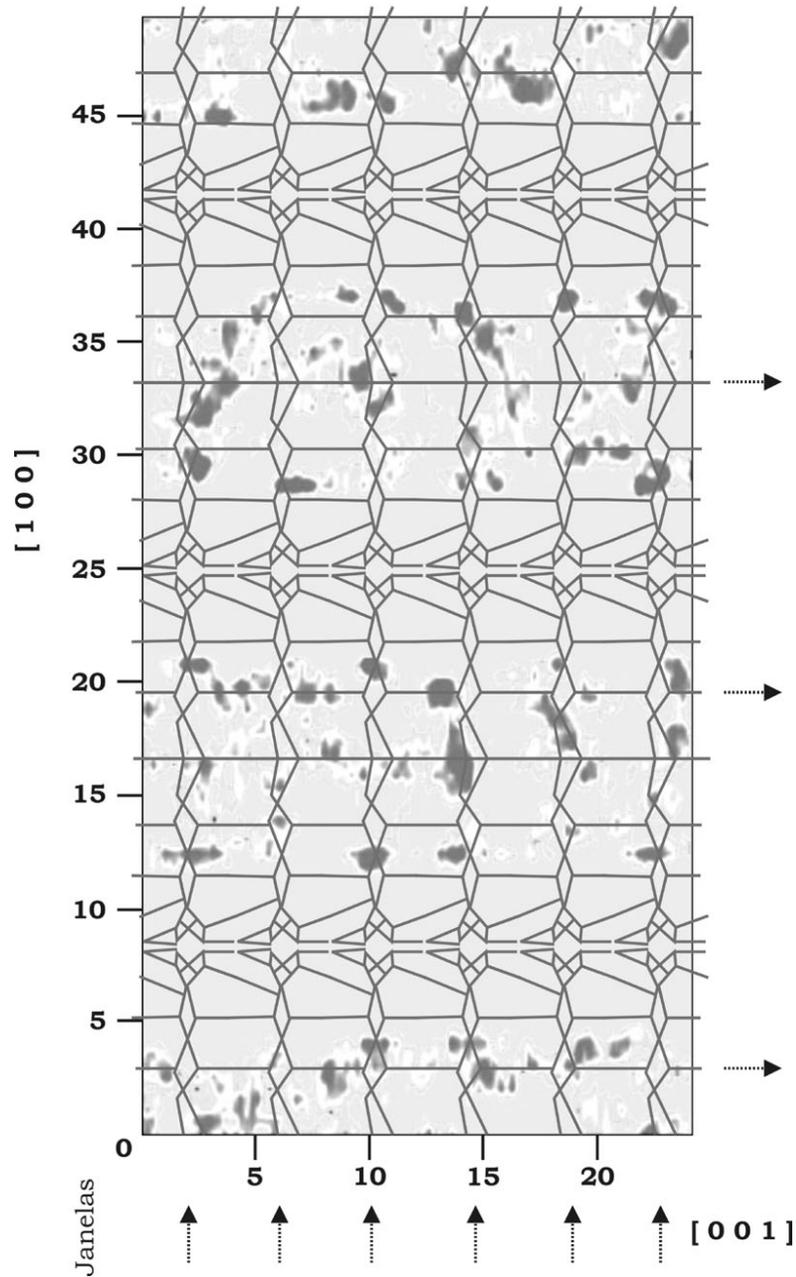


Figura 3.12 Vista da célula de simulação 3x3x3 do sistema VPI-5/o-xileno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projecção sobre o plano $(0\ 1\ 0)$, observe o posicionamento fora do centro dos poros e próximo as paredes sem definição de sítio de adsorção. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

A avaliação da posição angular dos anéis aromáticos mostra apenas ângulos da faixa de altos valores para os dois xilenos. Já se comentou que estes altos ângulos são característicos do posicionamento paralelo às paredes dos poros.

Este modelo microscópico de adsorção é compatível com as isotermas simuladas para o VPI-5 que não apresentam nenhuma evidência de orto-seletividade.

Uma imagem típica do posicionamento do o-xileno nos poros do VPI-5 é mostrada na figura 3.13.

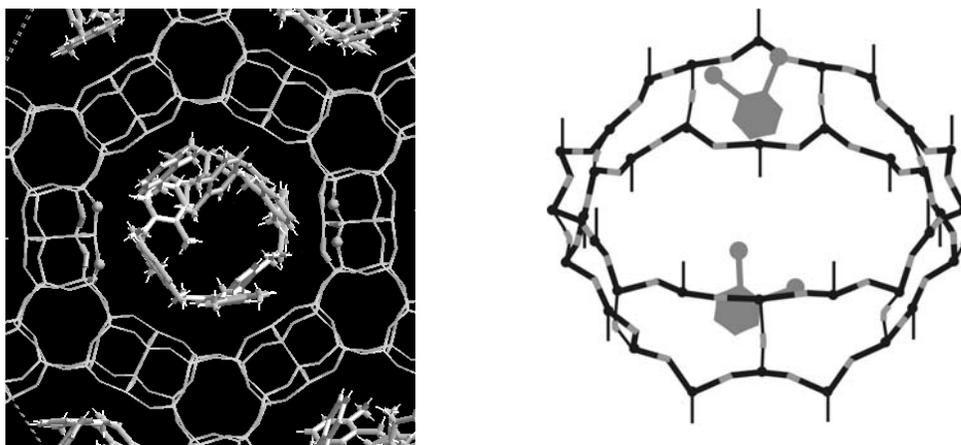


Figura 3.13 Vista superior e representação das moléculas de o-xileno adsorvidas nos canais da peneira VPI-5 a 30 °C. Moléculas posicionam-se paralelamente às paredes dos poros. Uma imagem semelhante ocorre com p-xileno.

3.4 Conclusões

Um novo campo de força ajustado para xilenos em aluminofosfatos foi desenvolvido nesta série de investigações. A validade do campo de força foi medida inicialmente através da sua capacidade de reproduzir as isotermas de adsorção do o- e p-xileno, tarefa que foi executada com sucesso. As características de rápido carregamento, formato geral da isoterma e orto-seletividade foram novamente reproduzidos. A discrepância do excesso de 13% na adsorção da isoterma simulada com o modelo aproximado para o o-xileno foi eliminado.

A escassez de dados experimentais exigiu que outros testes fossem dimensionados (teste de transferabilidade) para validar o novo campo de força. O teste de transferabilidade foi executado com uma série de campos de força desenvolvidos para estudos com argônio, metano e benzeno em aluminofosfatos. Se fosse encontrado um bom padrão de transferabilidade nestes campos de força, poder-se-ia concluir que este mesmo padrão de transferabilidade também fosse válido para o novo campo de força que foi ajustado de forma similar, apenas usando outra molécula (o-xileno) nas interações de otimização. Este teste mostrou que similarmente aos outros campos de força, conseguiu-se reproduzir com precisão a evidência experimental da variação calor de adsorção x densidade de rede para a série de peneiras testadas. Além disso, todos os campos de força, inclusive o desenvolvido neste estudo, capturaram o detalhe dos valores dos calores de adsorção do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ apresentarem-se maiores que os do $\text{AlPO}_4\text{-8}$, apesar da densidade de rede do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ser menor que a densidade de rede do $\text{AlPO}_4\text{-8}$.

A partir das novas isotermas simuladas constatou-se que a peneira $\text{AlPO}_4\text{-8}$ apresentou uma pequena orto-seletividade chegando a adsorver 14% mais o-xileno que p-xileno. Enquanto a peneira VPI-5 não apresentou nenhuma diferença nos valores adsorvidos.

Fundamentados nos bons resultados das avaliações do campo de força, verificou-se como o calor de adsorção variava com a concentração de xilenos adsorvidos e estendeu-se a metodologia de análise estrutural para as peneiras $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e VPI-5 em busca de confirmar o mecanismo que provoca a adsorção preferencial do o-xileno nas peneiras aluminofosfatadas.

O estudo da variação do calor de adsorção com a concentração da fase adsorvida revelou novos dados que reforçaram o modelo de orto-seletividade proposto para os aluminofosfatos.

Pela análise estrutural ficou evidente que a configuração (face-a-face) que promove a orto-seletividade em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ é a mesma que promove a adsorção preferencial do o-xileno no $\text{AlPO}_4\text{-8}$. Na peneira VPI-5 a forte influência das modulações entre as regiões de janela e grade existente nas outras peneiras, tornaram-se desprezíveis frente o grande tamanho dos poros (12,7 Å). Desta forma a posição face-a-face do o-xileno não é mais

favorecida para esta relação de diâmetro, eliminando por completo as características de orto-seletividade.

Pode-se agora afirmar com segurança que as evidências encontradas sobre as causas da orto-seletividade nos aluminofosfatos no capítulo 2 com uso do campo de força aproximado, foram agora efetivamente confirmadas. A variação dos diâmetros dos canais associada à interação molécula-cristal é quem determina a configuração molecular dentro dos poros, os respectivos sítios de adsorção e a adsorção preferencial do o-xileno em todas as peneiras estudadas até o momento. Pela análise da evolução do calor de adsorção com a concentração das espécies adsorvidas, concluiu-se que no o-xileno ocorre um incremento de 15% no calor de adsorção após a concentração de 1 molécula por célula unitária. Este incremento vem da interação molécula-molécula e acaba auxiliando na estabilização do posicionamento face-a-face.

Finalmente, a simulação molecular foi essencial para na predição dos posicionamentos moleculares. Eles não poderiam ter sido obtidos apenas por meios experimentais porque as grandes dimensões dos poros admitem a adsorção de moléculas lado a lado.

Capítulo 4

Adsorção seletiva de o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-11}$: Discrepâncias entre experimento e simulação

4.1 Introdução

No capítulo 2 identificou-se duas grandes discrepâncias durante a simulação do sistema xilenos/ $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Primeiro, a quantidade adsorvida simulada excedia em muito o valor experimental (1,2 moléculas/célula unitária x 0,9 moléculas/célula unitária). Segundo, não se obteve nenhuma evidência de orto-seletividade como mostrava o resultado experimental. O uso do novo campo de força ajustado para aluminofosfatos não resolveu essas divergências; os valores adsorvidos continuaram na mesma faixa de concentração e continuou-se a não se evidenciar orto-seletividade.

Sabe-se que em sistemas onde as moléculas se encontram adsorvidas em espaços muito restritos como é o caso deste sistema em particular, o algoritmo de Monte Carlo grande canônico convencional encontra dificuldades na amostragem dos estados configuracionais. Nas simulações do capítulo 2 notou-se que apesar de executar $8,0 \times 10^6$ interações, o sistema xilenos/ $\text{AlPO}_4\text{-11}$ continuava com baixa aceitação nas inserções, com médias de carregamento crescentes que não se estabilizavam. A simulação de uma maneira geral parecia não convergir. Em comparação, para o $\text{AlPO}_4\text{-5}$, apenas $1,5 \times 10^6$ interações eram suficientes.

Quando o espaço de adsorção é restrito, o movimento de criação traz problemas para a simulação pois freqüentemente este movimento é rejeitado. A molécula introduzida fica numa posição energética desfavorável pela proximidade ou mesmo pela sobreposição às moléculas já existentes ou à estrutura da rede cristalina .

Para se ter uma idéia, durante uma simulação de uma molécula de metano em um estrutura de silicalita, a cada 1000 movimentos de criação , 999 deles são rejeitados porque

a molécula de metano fica em posições desfavoráveis [72]. Para uma molécula de etano serão necessários 1000 x 1000 movimentos para se ter um sucesso.

Trabalhos na área de algoritmos começaram a ser desenvolvidos resultando no que se conhece hoje por técnicas de amostragem dirigidas (“Biased Sampling”).

Estas técnicas usam diferentes critérios dependendo do sistema que se está trabalhando. Regra geral um volume de controle é dividido em pequenos cubos i antes que a simulação se inicie. Cada cubo recebe um peso p_i . O movimento de criação é feito escolhendo um cubo i de acordo com o peso p_i de forma que a molécula é colocada com o seu centro de massa coincidindo com um ponto aleatório no interior do cubo i .

Se o peso p_i é o mesmo para todos os cubos temos o caso GCMC tradicional. Se as porções previamente definidas como acessíveis recebem pesos maiores, a amostragem está sendo dirigida pela estrutura física da cavidade (“cavity-bias”). Se se coloca uma molécula de prova esférica em cada cubo e se testa previamente a energia potencial com uma relação simples de LJ e usa-se este parâmetro para dimensionar o peso p_i , a amostragem está sendo dirigida pelos potenciais energéticos (“energy-bias”). Pode-se inclusive fazer combinações das duas técnicas. A técnica de amostragem dirigida pelos potenciais energéticos foi desenvolvida por Snurr et al. [53]. Na tabela 4.1 estão os resultados de uma comparação feita pelos autores entre as técnicas dirigidas e GCMC tradicional para uma molécula de argônio em silicalita.

Tabela 4.1 Comparação entre a eficiência do método GCMC tradicional e direcionados (molécula de argônio em silicalita a 77 K) [53].

Método	Átomos/ Cel. unitária	% de movimentos de criação aceitos por cada 100 tentativas
GCMC	2,25	16,1
CB GCMC	2,25	27,7
EB GCMC	2,25	67,6
ECB GCMC	2,25	75,1
GCMC	7,86	11,3
CB GCMC	7,86	26,3
EB GCMC	7,86	35,0
ECB GCMC	7,86	59,0

CB GCMC – “Cavity-Bias”, EB GCMC – “Energy-Bias”, ECB GCMC – “Energy Cavity-Bias”

Para investigar o problema do $\text{AlPO}_4\text{-11}$, decidiu-se pela utilização de um algoritmo de Monte Carlo grande canônico dirigido do tipo “energy bias”. Para isso, aplicou-se o código de simulação molecular (MUSIC), escrito em Fortran 90, que faz simulações dirigidas e foi desenvolvido no Centro de Catálise da Universidade Northwestern nos EUA pelo grupo de pesquisa do Prof. Randall Snurr.

Neste capítulo são apresentados os cálculos da simulação do sistema xilenos/ $\text{AlPO}_4\text{-11}$ com o algoritmo GCMC dirigido, uma revisão dos preenchimentos teóricos baseados nas dimensões moleculares, e comparações com os poucos dados experimentais existentes na literatura.

Caso a simulação dirigida também apresente um excesso de adsorção da isoterma simulada, esta discordância com o valor experimental poderia ser atribuída a algum defeito na estrutura. Os poros unidimensionais são mais sensíveis a defeitos estruturais. Um defeito no início do poro e outro no final inviabiliza completamente o preenchimento deste poro. Este problema não afeta as peneiras com poros tridimensionais. No entanto, o padrão de discrepâncias do calor de adsorção \times densidade de rede descobertos no capítulo 3 é incompatível com a hipótese de defeito na estrutura. O calor de adsorção é expresso por mol e teoricamente não deveria ser afetado por entupimento nos poros. Neste capítulo também serão investigados os motivos que poderiam provocar esta redução no calor de adsorção.

4.2 Modelos e potenciais do campo de força

4.2.1 Potenciais sorbato-sorbato

Para os estudos de GCMC dirigido foram usados os novos potenciais ajustados para aluminofosfatos desenvolvidos no capítulo 3. Aplicou-se para as interações sorbato-sorbato os potenciais de Jorgensen et al. [67].

Novamente manteve-se a geometria da molécula em todos os seus detalhes. Trocou-se o modelo UA do grupamento metila de Jorgensen para um modelo AA. Como foi feito no capítulo 2, foram atribuídos aos átomos de carbono do radical metila os mesmos parâmetros ϵ e σ dos carbonos do anel benzênico. As interações eletrostáticas continuam a

serem desconsideradas neste novo modelo desde que os nossos dados mostraram que as interações molécula-molécula são de importância secundária nesses sistemas.

Os parâmetros definidos para esses potenciais podem ser observados na tabela 4.2. Os parâmetros entre átomos diferentes foram calculados com base nas regras de combinação (Lorentz e Berthelot) entre as espécies envolvidas.

4.2.2 Potenciais sorbato-aluminofosfatos

As forças de dispersão-repulsão foram modeladas usando os mesmos potenciais de Lennard-Jones (LJ) do modelo otimizado. Os potenciais de LJ entre carbonos, hidrogênio e oxigênio foram tomados de Bhide e Yashonath [66]. Os parâmetros σ e ϵ do carbono do radical metila foram ajustados de forma que a energia de interação do sistema se aproximasse do calor experimental de adsorção a baixa concentração do o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [28].

Assumiu-se que as interações entre adsorbatos e aluminofosfatos ocorrem apenas entre os átomos de oxigênio da peneira molecular. As interações entre Al e P foram ignoradas [55]. Novamente nenhuma interação eletrostática foi incluída nos cálculos. Os parâmetros destes potenciais podem ser vistos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Parâmetros de Lennard-Jones utilizados nos cálculos das interações xilenos-xileno e xileno-aluminofosfato. (C3 é o carbono do grupamento metila).

	C	H	C – O	H – O	C3 – O
σ (Å)	3,55	2,42	2,99	2,71	3,02
ϵ (kcal mol ⁻¹)	0,07	0,03	0,254	0,068	0,185

4.2.3 Detalhes estruturais das moléculas e peneiras

As estruturas dos xilenos foram obtidas como indicado no capítulo 2. As moléculas foram consideradas rígidas e planares.

O $\text{AlPO}_4\text{-11}$ cristaliza-se no grupamento espacial Imma com $a = 13,53$ Å, $b = 18,48$ Å, $c = 8,37$ Å com 120 átomos por célula unitária [52]. Forma poros unidimensionais com

diâmetros de 6,5 x 4,0 Å paralelos à direção cristalográfica *c* (rede estrutural AEL - ortorrômbico).

A falta de uniformidade no interior dos poros continuou a ser monitorada nesta nova investigação. O AlPO₄-11 possui regiões de janelas (mais estreitas) e regiões de grades (mais largas) com diâmetros médios de 9,3 x 7,0 e 10,4 x 7,8 Å respectivamente (veja figura 4.1).

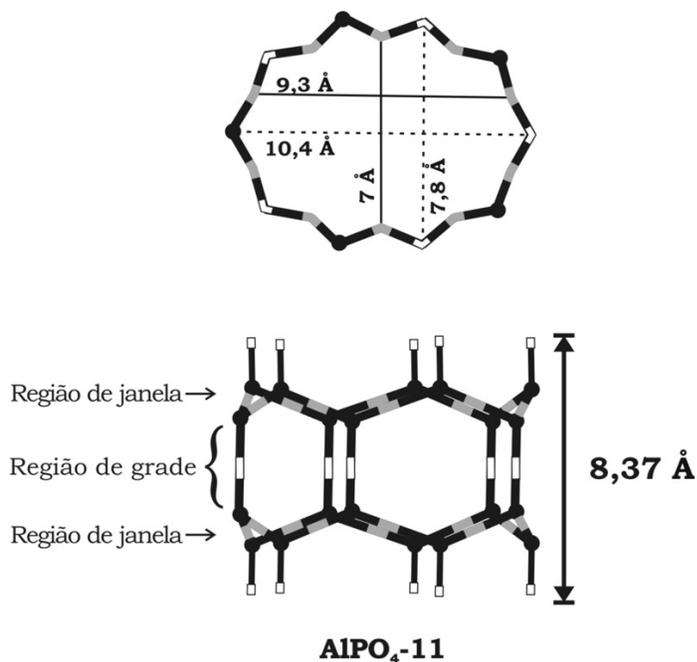


Figura 4.1 Vistas superior e lateral dos canais de AlPO₄-11. Encontramos duas regiões de aberturas distintas, uma estreita (janela) com dimensões de 9,3 x 7,0 Å e a larga (grade) com dimensões de 10,4 x 7,8 Å. Na vista lateral podemos observar as diferentes regiões indicadas ao longo do canal. (Os diâmetros foram tomados entre os átomos de oxigênio das regiões de janela e grade. Átomos de alumínio e fósforo estão representados pelos círculos pretos. Oxigênio das janelas representados pelas barras cinzas e os oxigênios das grades pelas barras brancas. A vista superior consiste de um plano de janela e outro de grade)

4.2.4 Detalhes Computacionais

Os calores de adsorção e as isotermas foram calculadas em uma célula de simulação contendo 27 células unitárias (3x3x3). O algoritmo GCMC dirigido foi utilizado. O volume de controle foi dividido em pequenos cubos *i* antes que a simulação se inicie. Uma

molécula de prova de carbono foi posicionada em cada cubo e levantamos uma grade $0,2 \times 0,2 \text{ \AA}$ de energia potencial usando uma relação simples de LJ. O movimento de criação/extinção foi feito escolhendo um cubo i de acordo com o peso π associado a energia potencial previamente levantada, de forma que as moléculas eram colocada com o seu centro de massa coincidindo com um ponto aleatório no interior do cubo i .

A simulação foi realizada num computador PC Intel celeron 1.5 GHz, sistema operacional Linux utilizando-se o programa de simulação molecular MUSIC [73]. Entre 2×10^6 a 3×10^6 interações foram executadas para permitir o cálculo das médias. O cálculo dos potenciais sofreu truncamento em 12 \AA . As configurações geradas onde as distâncias foram menores que $0,4 \text{ \AA}$ foram previamente descartadas. Cada corrida demorou de 4 a 8 horas dependendo do número de interações executadas.

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Isoterma a partir do GCMC dirigido

A seguir na figura 4.2 são apresentadas as isotermas obtidas com o algoritmo GCMC dirigido. Podemos observar também os valores experimentais e os valores obtidos com o algoritmo GCMC convencional. Os dados experimentais indicam que o o-xileno adsorve 13% a mais que o p-xileno (0,96 de o-xileno e 0,85 de p-xileno). Como já foi demonstrado no capítulo 2 o algoritmo GCMC convencional apresentou adsorção equivalente para todos os xilenos de 1,22 moléculas/célula unitária.

A simulação no algoritmo GCMC dirigido apresenta novos resultados. Primeiro, como já era esperado, o carregamento é maior que o obtido pelo algoritmo GCMC convencional. Segundo, ele evidencia pela primeira vez uma tendência de adsorção seletiva para o o-xileno de 11% (1,6 para o-xileno e 1,44 de p-xileno). Sabemos da análise estrutural que o o-xileno tem comprimento de $7,53 \text{ \AA}$ (na posição G – Figura. 2.4) e o p-xileno de $9,56$ a $8,89 \text{ \AA}$ (nas posições A e C respectivamente – Figura. 2.4). Baseados nestes comprimentos e no tamanho dos poros da célula unitária, na saturação caberiam 2,22 moléculas por célula unitária de o-xileno e de 1,75 a 1,88 de p-xileno, uma diferença de 26% a 18% em favor do o-xileno.

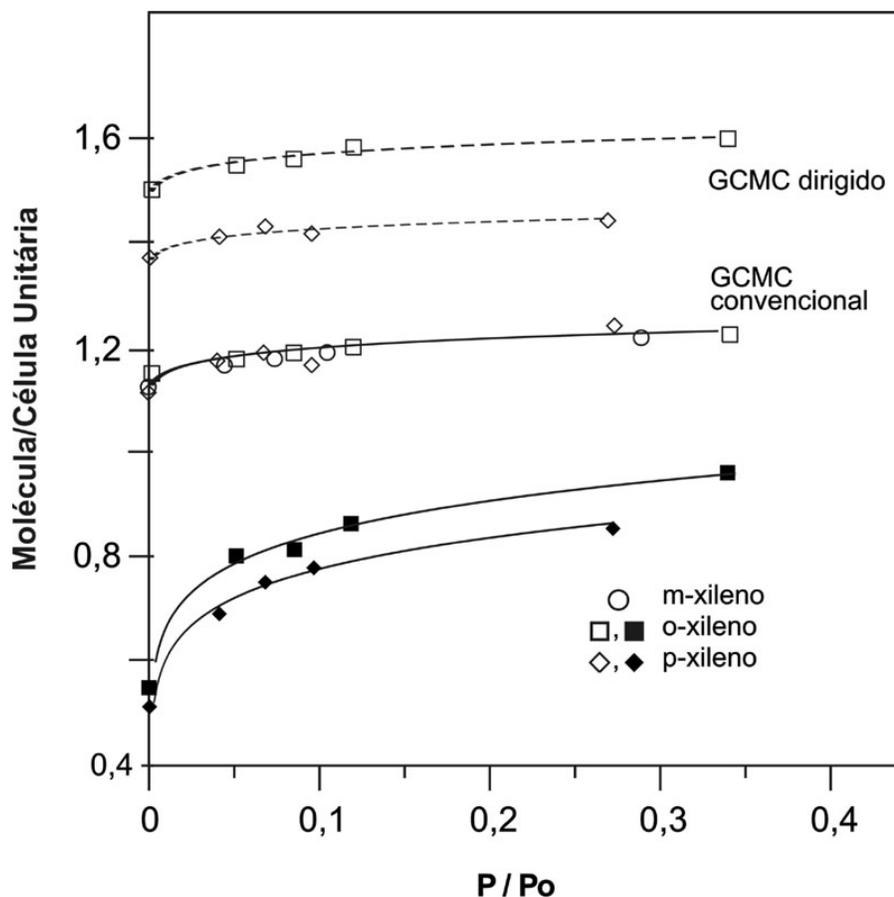


Figura 4.2. Isothermas de adsorção de xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Isothermas experimentais [28] com linhas e símbolos cheios. Isothermas simuladas GCMC convencional em linha cheia e símbolos vazados. Isothermas simuladas GCMC dirigido em linhas e símbolos vazados.

Uma das dificuldades que se tinha para concluir sobre a orto-seletividade neste sistema era a de que caso a peneira não ficasse saturada, como se saberia se a vantagem do o-xileno sobre o p-xileno seria mantida?

Esta resposta pode ser dada com base no trabalho de Ripmeester e Ratcliffe [74] que estudaram a adsorção de xenônio em $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Os xilenos, assim como o Xe, adsorvem em apenas um dos sítios do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (Xe nas grades, p-xileno nas grades e o-xileno nas janelas). Conforme os autores, três tipos de ocupação nos sítios de adsorção podem ser idealmente propostos: a) o xileno adsorvido está circundado por dois sítios de adsorção vazios (OXYO), b) o xileno adsorvido está circundado por um sítio de adsorção ocupado e um vazio (OXYXy) e c) todos os dois sítios de adsorção estão preenchidos

(XyXyXy). A probabilidade de ocorrência dos três tipos de configurações foi calculada considerando-se que os eventos sejam estatisticamente independentes, isto é: as configurações tem iguais probabilidades de ocorrer. O cálculo resultou numa distribuição binomial como mostra a tabela 4.3 .

Tabela 4.3 Tipos de arranjo de sítios de adsorção e a probabilidade de sua distribuição em função da fração de ocupação.

Tipos de arranjo de sítios de adsorção	Distribuição binomial Caso limite , $N \sim \infty$
$\emptyset Xy \emptyset$	$(1-f)^2$
$\emptyset XyXy$	$2f(1-f)$
$XyXyXy$	f^2

N – número de sítios de adsorção.

M – número de moléculas .

f= M/N fração de ocupação nas células do $AlPO_4-11$.

Com base nesta distribuição, calculou-se a probabilidade de ocupação por tipo de arranjo de sítios em função de f para os valores adsorvidos de o-xileno experimental, GCMC convencional, GCMC dirigido e o valor teórico de 2,22 moléculas por célula unitária. Os resultados são apresentados na tabela 4.4 .

Observou-se que conforme este modelo de distribuição de probabilidades, o o-xileno no experimento, tem 31% de chances de ocupar sítios do tipo $\emptyset Xy \emptyset$. Os sítios do tipo $\emptyset XyXy$ são favorecidos em 49% das ocorrências. Finalmente esta concentração experimental dá 20% de chances de ocorrência para o arranjo de sítio do tipo $XyXyXy$. A probabilidade de ocupação dos sítios $XyXyXy$ vai crescendo a medida que f aumenta. Ela é 30% no GCMC convencional, 52% no GCMC dirigido, chegando a 100% no valor teórico estimado. Quando ocupam sítios do tipo $\emptyset Xy \emptyset$ as moléculas de o-xileno, que tem menor dimensão na direção cristalográfica c, não apresentam vantagem de empacotamento sobre as moléculas p-xileno que são maiores nesta mesma direção cristalográfica. Esta vantagem começa a aparecer nos sítios $\emptyset XyXy$ e é máxima no arranjo de sítios do tipo $XyXyXy$.

Mesmo na concentração experimental, que é a mais baixa, os sítios dos dois últimos tipos citados somam 69% das ocorrências. Desta forma, ainda que não ocorra saturação, o o-xileno sempre será adsorvido em maior quantidade que o p-xileno devido o alto favorecimento de arranjos de sítios $\emptyset\text{XyXy}$ e XyXyXy .

Tabela 4.4 Probabilidades de ocupação de o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-11}$ em função de f com base em modelo estatístico.

Tipo de arranjo de sítios de adsorção	$\emptyset\text{Xy}\emptyset$	$\emptyset\text{XyXy}$	XyXyXy
f = 0,445 (experimental)			
Probabilidades de ocupação para $f = 0,445$ (0,99 moléculas /célula unitária)	0,31	0,49	0,20
f = 0,549 (GCMC convencional)			
Probabilidades de ocupação para $f = 0,549$ (1,22 moléculas /célula unitária)	0,20	0,50	0,30
f = 0,72 (GCMC dirigido)			
Probabilidades de ocupação para $f = 0,72$ (1,6 moléculas /célula unitária)	0,08	0,40	0,52
f = 1 (saturação teórica)			
Probabilidades de ocupação para $f = 1$ (2,22 moléculas /célula unitária)	0	0	1

Com base nos resultados das isotermas e das probabilidades de ocupação pode-se afirmar que o mecanismo de orto-seletividade em $\text{AlPO}_4\text{-11}$ é diferente do mecanismo nas outras peneiras estudadas ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e VPI-5). Enquanto no $\text{AlPO}_4\text{-11}$ ele se dá por um menor comprimento da molécula de o-xileno na direção cristalográfica c , nos outros sistemas ele é obtido pelo posicionamento característico face-a-face do o-xileno.

No entanto, em todos os casos, continua verdadeira a afirmação que a variação dos diâmetros dos canais associado a interação molécula-cristal é quem determina a configuração molecular dentro dos poros, os respectivos sítios de adsorção e a adsorção preferencial do o-xileno em todas as peneiras estudadas até o momento.

4.3.2 Razões para discrepâncias no calor de adsorção

Os cálculos feitos no item anterior, apontam para que a amostra de cristal usada nos experimentos tenha defeitos nos canais para explicar a diferença de valores adsorvidos entre os dados experimentais e os simulados. No entanto é necessário analisar as discrepâncias nos calores de adsorção identificada no capítulo 3 para as quais os defeitos nos poros dos cristais não podem ser usadas como justificativa.

M. Höchtl et al. [75] levantaram a isoterma de adsorção de benzeno em SAPO-11, uma estrutura exatamente igual a AlPO_4 -11, com exceção de alguns átomos de P (10 a 15%) que são substituídos por silício. Nela, identifica-se o mesmo padrão do experimento feito por Cavalcante et al. [29] com xilenos em AlPO_4 -11. O SAPO-11 teria capacidade teórica de adsorver até 2 moléculas de benzeno por célula unitária e no experimento a 1 mbar e 40 °C adsorveu apenas 0,9 moléculas/célula unitária. Coincidentemente na avaliação dos calores de adsorção no capítulo 3 identifica-se também para o benzeno em AlPO_4 -11 uma considerável discrepância, quando o calor de adsorção simulado ultrapassava o experimental em 5,7 kcal/mol .

O fato da baixa adsorção experimental se repetir também no benzeno associado a discrepâncias no calor de adsorção, leva a acreditar que algo ocorra com a estrutura do cristal durante a adsorção. Os altos carregamentos e calores de adsorção previstos teoricamente e simulados foram feitos com base numa estrutura rígida do cristal. Caso o AlPO_4 -11 sofra distorção ou mudança de estrutura ao adsorver os aromáticos, seria razoável atribuir a este fato os baixos índices de adsorção e principalmente as discordâncias nos calores de adsorção.

Os sistemas silicalita/aromáticos apresentam alguns comportamentos incomuns de mudança de estrutura durante a adsorção. A silicalita existe em três formas distintas: uma monoclinica (MONO) e duas ortorrômbicas. As ortorrômbicas são classificadas em ORTHO (simetria $Pnma$) e PARA (simetria $P2_12_12_1$).

Cristais de silicalita com menos de quatro moléculas/célula unitária de benzeno, tolueno ou etil-benzeno se encontram na forma MONO. Quando adsorvem até quatro moléculas/célula unitária de p-xileno mudam para a forma ORTHO. Se a quantidade adsorvida sobe até 8 moléculas/célula unitária de p-xileno ocorre mudança para a forma

PARA. Snurr et al. [53] estudaram através da simulação molecular, a adsorção de p-xileno nas formas ORTHO e PARA da silicalita. Sua simulação confirmou que durante a mudança de estrutura de PARA para ORTHO o carregamento realmente caía pela metade, de 8 para 4 moléculas /célula unitária. Esta queda no carregamento era acompanhada de uma queda na energia de adsorção nos canais sinusoidais de 17,0 kcal/mol na silicalita PARA para 13,1 kcal/mol na silicalita ORTHO. Chiang et al. [76] atribui este comportamento pouco usual, tanto à estrutura peculiar da silicalita como às fortes interações induzidas pelo tamanho das moléculas em relação ao restrito diâmetro dos poros.

O aluminofosfato $\text{AlPO}_4\text{-11}$ também poderia apresentar semelhantes comportamentos durante a adsorção de aromáticos. Os diâmetros dos poros guardam semelhança com os da silicalita ($6,5 \times 4 \text{ \AA}$ para $\text{AlPO}_4\text{-11}$ e $5,5 \text{ \AA}$ para silicalita). O calor de adsorção a baixa concentração calculado, considerando que a estrutura não se deforme, é extremamente elevado (106 kJ/mol), comparável ao alto calor de adsorção de xilenos em zeolito NaY. A deformação ou mudança de estrutura do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ é uma hipótese verossímil que precisa ser examinada.

Não existe nenhuma referência na literatura que trate de mudança de estrutura ou distorção do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ durante a adsorção de aromáticos. Entretanto encontramos referências que tratam da distorção do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ ao adsorver água. Peeters et al. [77] através da difração de raios-X mostrou que o $\text{AlPO}_4\text{-11}$ muda sua simetria de ortorrômbica de corpo centrado (simetria IMA_2 , $a = 13,54$, $b = 18,51$, $c = 8,37 \text{ \AA}$) para ortorrômbica primitiva (simetria PNA_2 , $a = 13,54$, $b = 18,02$, $c = 8,12 \text{ \AA}$) ao hidratar-se. Esta mudança faz com que os poros tornem-se mais elípticos. A hidratação se completa quando 8 % em peso de água é adsorvida. Estes mesmos autores mostraram que os estudos com ^{31}P MAS NMR indicam que a mudança de simetria é um processo local. As partes hidratadas rapidamente se transformam enquanto as partes isentas de água permanecem na antiga simetria.

Prasad et al. [78] também realizaram estudos experimentais de MAS NMR além de cálculos quânticos semi-empíricos (MNDO) no estudo da adsorção de água em $\text{AlPO}_4\text{-11}$. O estudo permitiu que se propusesse um mecanismo para a mudança de estrutura. Seus cálculos sugerem que o átomo de oxigênio da molécula de água interage com os átomos metálicos do cristal na posição T3 (onde T = Al ou P) enquanto os átomos de hidrogênio

interagem com os dois átomos de oxigênio mais próximos ao átomo T3 da estrutura do cristal. Os sítios hidrofílicos T3 possuem os maiores ângulos T-O-T e apresentam mínimo impedimento estérico oferecendo máxima polaridade e campo eletrostático (veja figura 4.3).

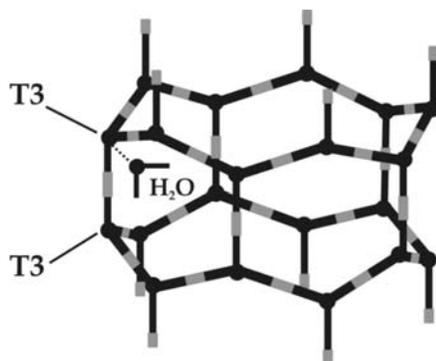


Figura 4.3 Representação esquemática do canal do AlPO₄-11 com altura de uma célula unitária, mostrando a localização dos átomos T3 (T = P ou Al) interagindo com uma molécula de água.

Em vista destes dados, procurou-se identificar uma interação análoga que pudesse ocorrer com os xilenos. Inicialmente imaginou-se que os elétrons π do anel aromático pudessem se comportar como os elétrons dos átomos de oxigênio da molécula de água. A partir da análise estrutural do capítulo 2 onde obteve-se os posicionamentos das moléculas no interior dos poros, observou-se que estes posicionamentos não favoreciam este tipo de interação (figura 4.4) .



Figura 4.4 Representação esquemática do canal do AlPO₄-11 (altura de uma célula unitária), mostrando o posicionamento de uma molécula de o-xileno conforme foi obtido no capítulo 2.

Revisou-se cuidadosamente todos os posicionamentos levantados nos capítulos 2 e 3, não só na peneira $\text{AlPO}_4\text{-11}$ mas também na peneira $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Nesta revisão, um novo padrão foi evidenciado. Notou-se que para o o-xileno adsorvido em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ na posição face-a-face, os centros de massa dos radicais metila ficam simetricamente posicionados com relação aos oxigênios das grades. Tal comportamento poderia ser descrito com a seguinte imagem: uma vez na posição face-a-face as moléculas rotacionam até que os dois radicais metila otimizam suas distâncias entre os dois oxigênios mais próximos na região de grade (figura 4.5).

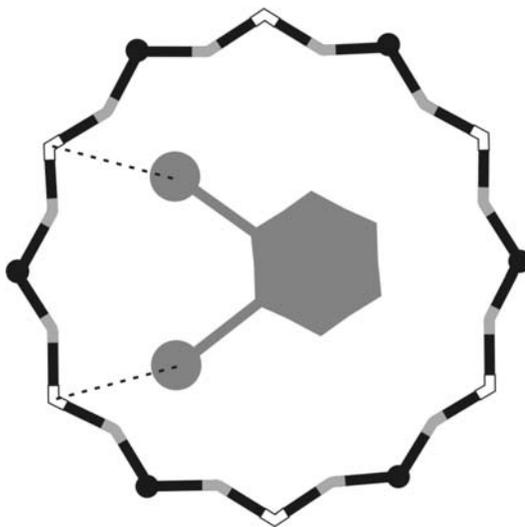


Figura 4.5 Representação esquemática da vista superior do canal do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ mostrando a orientação típica dos grupamentos metila das moléculas de o-xileno com relação aos oxigênios das grades. Molécula na posição face-a-face.

Ao se dividir o calor de adsorção total do benzeno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ pelos centros atômicos da molécula tem-se 9 kJ para cada grupo carbono-hidrogênio. Supondo que o aumento do calor de adsorção do o-xileno seja integralmente atribuído aos radicais metila, cada um deles teria uma força de 9,6 kJ. Este é um valor suficientemente alto para provocar um ordenamento na molécula. Provavelmente o potencial de interação dos radicais metila é maior que esta estimativa já que eles estão em média mais próximos dos oxigênios das grades que os núcleos carbono-hidrogênio do anel aromático.

Reavaliando o posicionamento do o-xileno no $\text{AlPO}_4\text{-11}$, em vista desta nova evidência, observa-se que nos xilenos, a interação equivalente a do oxigênio da água com os átomos T3, é a interação entre os radicais metila e os oxigênios (O3) da grade (figura 4.6).

Os oxigênios O3 são os que estão entre os dois átomos T3. Observamos que o posicionamento das moléculas é sempre otimizado levando em conta a distância radical metila – O3.

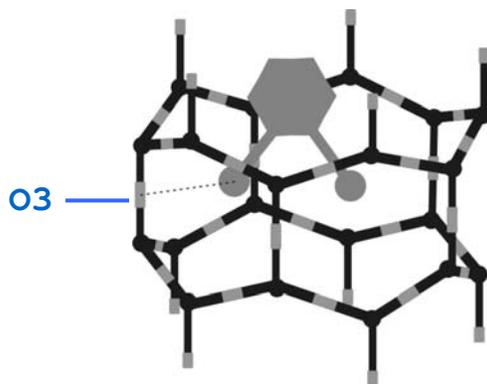


Figura 4.6 Representação esquemática do canal do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (altura de uma célula unitária), mostrando a interação do grupamento metila da molécula de o-xileno com o oxigênio da grade na posição O3.

Resta agora saber se esta interação é capaz ou não de deformar ou provocar mudança de estrutura no $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

4.3.3 Cálculos de minimização de energia em estrutura flexível de $\text{AlPO}_4\text{-11}$

Vos Burchart et al. [79] aplicaram simulação molecular para investigar o efeito da adsorção de p-xileno em estruturas de silicalita. Inicialmente uma estrutura MONO rígida de silicalita foi carregada com p-xileno através de GCMC convencional. Posteriormente adicionou-se flexibilidade a esta estrutura MONO através do campo de força Burchart [80] especialmente desenvolvido para descrever geometria, calores de formação, transição sob

pressão, morfologia do cristal e frequências vibracionais tanto em zeólitas compostas integralmente por silício como aluminofosfatos. Aplicando métodos de otimização não-lineares, tendo como função objetivo a minimização da energia do sistema p-xileno/silicalita, eles foram capazes de demonstrar que a fase MONO inicial, sofreu transição para a fase PARA quando o carregamento atingiu 8 moléculas /célula unitária.

Neste trabalho um outro campo de força (MM3) é usado para tratar as moléculas de p-xileno. Os parâmetros entre as moléculas de aromáticos e a estrutura do cristal são obtidos através das regras de combinações convencionais entre os dois campos de força. O campo de força que trata o aluminofosfato descreve as forças intramoleculares através do potencial de Morse para a variação de distância entre os átomos e o potencial de Urey-Bradley para a distorção no ângulo entre três átomos.

Esta abordagem será utilizada para estudar o sistema xilenos /AlPO₄-11.

Uma célula de simulação 2x1x3 foi utilizada. Inicialmente as estruturas da peneira e da molécula são consideradas rígidas. Foram atribuídas cargas tanto às moléculas como à estrutura cristalina. As cargas da molécula foram obtidas através de cálculo semi-empírico MNDO e as cargas do cristal foram tomados de Lachet et al. [62] (veja tabela 4.5).

Tabela 4.5 Cargas parciais utilizadas nos cálculos de minimização

Espécie	C_ra	C_rb	C_met	H_r	H_met	O	Al	P
Carga	0	-0,12	-0,159	+0,12	+0,053	-0,9	+1,6	+2,0

C_ra – carbono do anel benzênico ligado ao grupamento metila

C_met – carbono do grupamento metila

H_r – hidrogênio do anel benzênico

Os estados configuracionais de apenas uma molécula de o-xileno adsorvida no aluminofosfato são amostrados usando-se Monte Carlo no ensemble canônico a 30 °C. O campo de força UFF [50] é utilizado nesta primeira fase. Com o sistema equilibrado e uma molécula adsorvida, aplicou-se na célula de simulação o algoritmo de minimização. Nesta etapa as estruturas da molécula e da peneira são flexíveis. Além do campo de força UFF introduziu-se o campo de força Burchart para tratar a estrutura do aluminofosfato. Agora tanto a molécula como a peneira pode variar os comprimentos e os ângulos de ligação.

A minimização segue em ciclos de relaxamento de estrutura onde acompanhamos as dimensões das ligações e dos ângulos do cristal em torno das posições T3-O3-T3, dimensões da janela, ângulos da célula de simulação e as variações da energia potencial média.

A figura 4.7 e a tabela 4.6 apresentam os resultados da minimização .

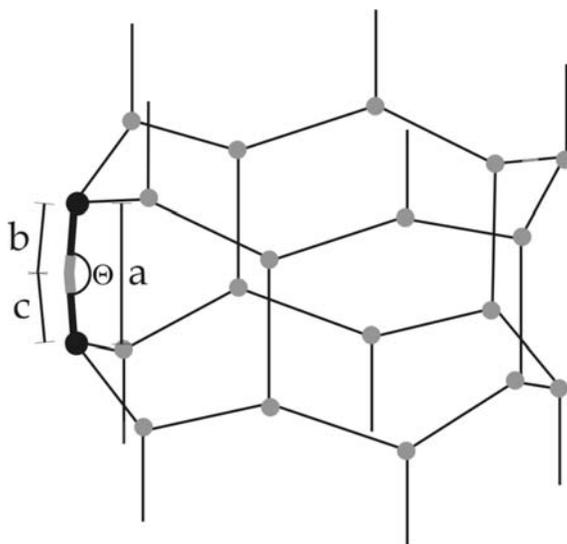


Figura 4.7 Desenho esquemático dos parâmetros acompanhados em torno da posição T3-O3-T3 durante as etapas de minimização.

Tabela 4.6 Variação de parâmetros baseados em estrutura padrão após os cálculos de minimização (veja figura 4.5).

	Comprimentos de ligações (Å)			Ângulo θ (°)	Dimensões janela (Å)	Ângulo γ (°)	Energia (kcal/mol)
	a	b	c				
Estrutura padrão	3,13	1,76	1,37	174,5	10,4 x 7,0	90	-10,37
Estrutura minimizada	3,08	1,73	1,51	142,6	10,6 x 6,8	88,6	-12,90

Pode-se observar que o ângulo θ em T3 - O3 - T3 é uma das dimensões da célula mais afetada. Ele passa de 174 ° para 142°. Apesar desta grande redução no ângulo a distância “a” que separa a extremidade de uma janela a outra continua praticamente a

mesma. Isto ocorre porque a dimensão “c” entre O3 e T3 aumenta resultando em mínima alteração da distância “a”. As dimensões da janela alteram-se levemente sugerindo o padrão mais elíptico evidenciado no trabalho de Mart P. J. Peeters et al. [77]. A distorção se dissemina por toda a estrutura sendo mais acentuada nas imediações da molécula adsorvida (figura 4.8). O ângulo γ de 90° característico da estrutura ortorrômbica altera-se para $88,6^\circ$, enquanto os outros ângulos não sofrem alteração. De um potencial de partida de $-10,37$ kcal/mol chegamos a $-12,9$ kcal/mol como novo mínimo.

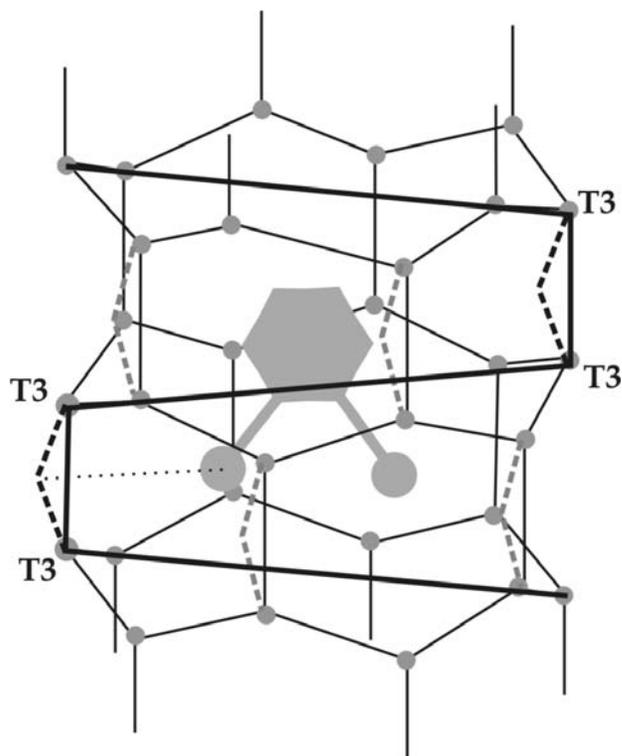


Figura 4.8 Representação esquemática da progressão da distorção dos oxigênios na posição O3 através das células do cristal de $\text{AlPO}_4\text{-11}$. As linhas pontilhadas mostram o aumento no ângulo T3-O3-T3 com relação a estrutura padrão. A linha cheia liga posições T3-O3-T3 consecutivas.

Estes testes foram repetidos com a molécula de p-xileno obtendo-se resultados semelhantes de distorção. Notamos que a localização da molécula influencia o formato

final da janela. Outros padrões diferentes do elíptico foram obtidos durante as várias simulações de minimização (veja figura 4.9).

Partindo da estrutura distorcida, tentou-se novamente amostrar os estados configuracionais usando Monte Carlo no ensemble canônico a 30 °C. A dificuldade para introduzir a molécula em uma posição favorável dentro do cristal aumentou consideravelmente, chegando em algumas simulações a se tornar improdutivas. A partir destas evidências acredita-se que este grau de distorção possa influenciar tanto o carregamento como o valor do calor de adsorção do sistema xilenos/ $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

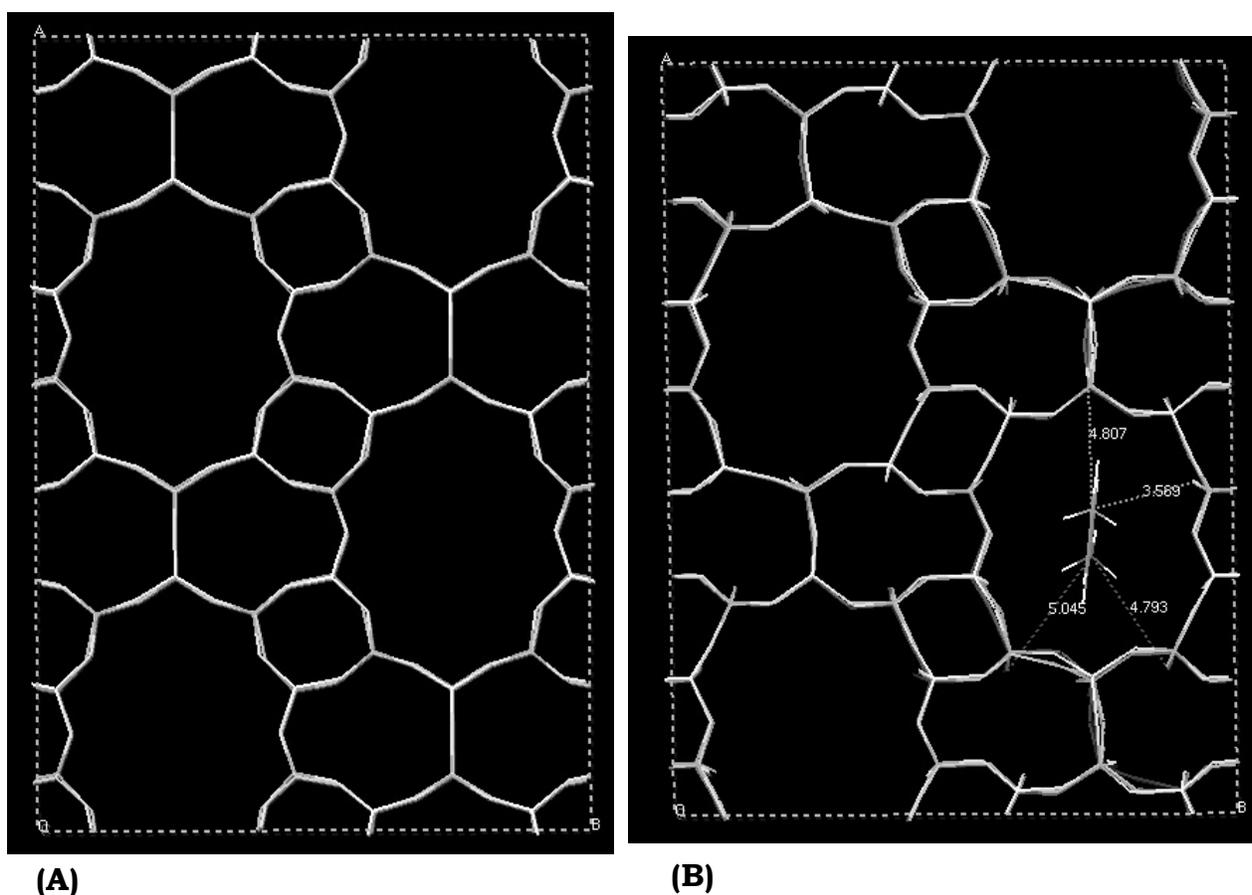


Figura 4.9 Vista superior da célula de simulação mostrando a célula padrão (A) e a célula alterada (B) após os ciclos de relaxação durante a minimização.

4.4 Conclusões

O uso do algoritmo GCMC dirigido para o sistema xileno/ $\text{AlPO}_4\text{-11}$, evidenciou que existe adsorção preferencial para o o-xileno como indicava o resultado experimental de Cavalcante et al. [29]. Entretanto, o mecanismo que causa a adsorção preferencial do o-xileno nas peneiras de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ é diferente do mecanismo das outras peneiras estudadas ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e VPI-5). Enquanto nestas, a orto-seletividade se dá pelo posicionamento face-a-face favorável do o-xileno, no $\text{AlPO}_4\text{-11}$ é a diferença de comprimento das moléculas na direção cristalográfica c que dá vantagem ao o-xileno por ter um comprimento menor. Também foi mostrado através de um modelo probabilístico de distribuição binomial dos arranjos de sítios de adsorção, que mesmo que a saturação não seja atingida haverá uma vantagem de carregamento a favor do o-xileno.

O cristal de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ distorce ao adsorver o-xileno e p-xileno. Esta distorção ficou comprovada pelos cálculos de minimização de energia com base numa estrutura flexível do aluminofosfato. O mecanismo de distorção está relacionado a forte interação entre os radicais metila do xileno e os oxigênios do reticulado cristalino na posição O3. Os comprimentos de ligações e ângulos foram monitorados, assim como variações na energia potencial de interação média.

A distorção da estrutura tem características semelhantes às reportadas para a água, tais como o fato dos poros tornarem-se mais elípticos, no entanto a mudança de simetria não é um processo local, ela atinge toda a célula de simulação. O fato da estrutura distorcer não altera o mecanismo que dá ao o-xileno vantagens no carregamento.

Caso a distorção do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ ao adsorver xilenos seja confirmada experimentalmente, este será um bom exemplo do grau de maturidade da simulação molecular. Ao contrario do estudo de distorção sob hidratação, que foi todo experimental, a evidencia de distorção do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ ao adsorver xilenos, a proposta de mecanismo de distorção e os testes de alteração de estrutura, foram baseados apenas em simulação molecular.

Capítulo 5

Posicionamento e sítios de adsorção de moléculas cíclicas em poros unidimensionais de aluminofosfatos

5.1 Introdução

Apesar dos hidrocarbonetos cíclicos como benzeno e cicloalcanos serem freqüentemente encontrados em processos industriais de adsorção, o número de estudos baseados na simulação molecular destes sistemas é ainda relativamente pequeno. Mais verdadeiro ainda é esta afirmação para os cicloalcanos. Só para se ter uma idéia, nos últimos 15 anos apenas cinco estudos de simulação molecular tratam de cicloalcanos [81-85].

Um entendimento dos mecanismos de adsorção a nível molecular destes compostos, similar ao que já foi alcançado para as parafinas, melhoraria consideravelmente a nossa compreensão sobre muitos processos de refino.

Neste capítulo serão examinados posicionamentos e sítios de adsorção do ciclohexano e do benzeno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Identificou-se na literatura a existência de algumas sugestões de posicionamento para as moléculas cíclicas de benzeno e ciclohexano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$, e quase nenhuma referência a sítios de adsorção. Todas as proposições de posicionamentos não levavam em conta o fato evidenciado no capítulo 2 que os potenciais das regiões de janelas e grades influenciam no posicionamento e além disso são candidatas naturais a sítios de adsorção.

Chiang et al. [28] a partir de dados experimentais de adsorção e de uma estimativa de tamanhos moleculares, propuseram que o benzeno se posiciona face-a-face dentro dos canais de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e que a região de janela seria o sítio de adsorção. Newalkar et al. [26] estudaram experimentalmente a adsorção de ciclohexano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$. A partir da análise

das curvas de variação do calor de adsorção com o carregamento e das isotermas eles sugeriram que as moléculas se posicionassem num empilhamento vertical na direção do eixo cristalográfico *c*. Este posicionamento aconteceria quando o carregamento ultrapassasse 0,6 moléculas/célula unitária. Esta informação está baseada no crescimento gradual do calor de adsorção após esta concentração, evidenciado no seu estudo.

Mais recentemente Fox et al. [84] investigaram a adsorção de ciclohexano através de simulação molecular tanto em silicalita como em $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Usando o mesmo campo de força ajustado para silicalita no $\text{AlPO}_4\text{-5}$, eles obtiveram uma boa concordância com o calor de adsorção mas uma considerável discrepância com relação a isoterma de adsorção experimental de Newalkar et al. [26]. Além dos valores adsorvidos serem inconsistentes com os valores experimentais eles eram incompatíveis com as dimensões físicas do sistema.

Até o momento, o trabalho de Fox et al. é o único de simulação molecular de ciclohexanos em aluminofosfatos. Sobre benzeno em aluminofosfatos há também um único trabalho[86] que apenas examina isotermas de adsorção e compara com dados experimentais com campos de força genéricos.

A grande discrepância evidenciada no trabalho de Fox et al. pode ter sido causada pelo uso do campo de força UA. Os primeiros campos de força utilizados nos estudos de adsorção de hidrocarbonetos são conhecidos como AA (em inglês “all-atom”, ou átomo-átomo). Nestes campos de força cada átomo é tratado como se fosse um centro de força independente. Esta modalidade de campo de força foi inicialmente proposta por Kiselev e co-autores [87,55] que calcularam com sucesso varias propriedades termodinâmicas da adsorção tanto em peneiras tipo FAU como em silicalita. Depois desta abordagem alguns autores propuseram os potenciais UA (em ingles “united atoms”) [88-90]. Neste tipo de campo de força os grupos CH, CH₂, CH₃ ou CH₄ são representados por apenas um centro de força localizado no átomo de carbono. A vantagem dos campos de força UA com relação aos AA vem do fato deles consumirem muito menos tempo de CPU durante as simulações. Por outro lado, os campos de força UA são na verdade uma simplificação dos modelos AA. Apesar dos inúmeros casos de sucesso [72] a simplificação do modelo UA traz algumas limitações. Domokos et al. [91] evidenciaram dificuldades com os campos de força UA quando simulava hidrocarbonetos com dimensões muito próximas aos poros da

peneira. Conforme os autores os pseudoátomos esféricos do modelo UA apresentavam mais freqüentemente forças repulsivas e conseqüente rejeição quando inseridos nos poros do que os modelos equivalentes AA. Os autores também destacam a significativa diferença estérica quando hidrocarbonetos com duplas ligações eram representados por modelos UA.

Curiosamente todos os trabalhos de simulação molecular de ciclohexano foram realizados com modelos UA [81-85], enquanto para o benzeno foram aplicados apenas modelos AA [49, 56, 68, 91]. Resolveu-se por estas razões incluir no nosso estudo de posicionamento e sítios de adsorção a influência do modelo potencial dos campos de força.

Assim, o primeiro objetivo neste capítulo 5 será estender a investigação da influência do posicionamento, através da metodologia de análise estrutural desenvolvida, às moléculas cíclicas de benzeno e ciclohexano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$. A importância dos posicionamentos ficou evidenciada quando foi demonstrado que a disposição de xilenos nos poros de aluminofosfatos tem influência decisiva nas propriedades macroscópicas, chegando inclusive a determinar a orto-seletividade nestes sistemas.

O segundo objetivo deste estudo estará relacionado a escolha do campo de força, uma etapa crucial na metodologia da simulação molecular. Além de campos de força AA que serão desenvolvidos neste estudo, serão testados os campos de força UA, usados em todos os trabalhos que envolvem ciclohexano, e também uma nova série de campos de força recém desenvolvida denominados AUA (do inglês “anisotropic united atom” – veja figura 5.1).

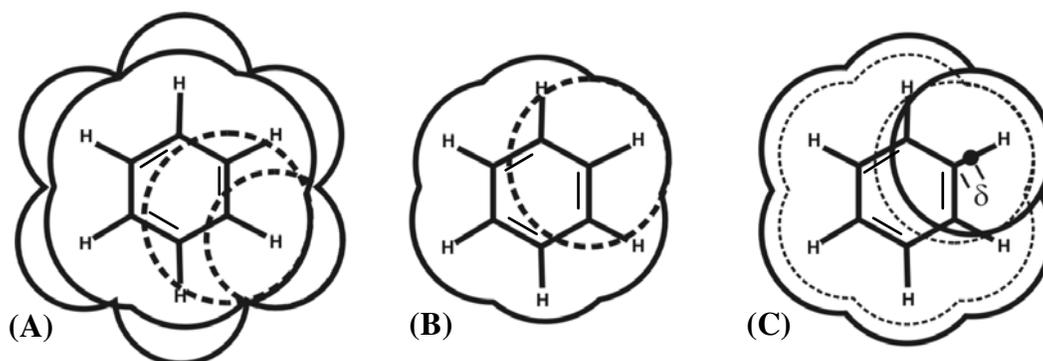


Figura 5.1 Representação esquemática dos modelos de campo de força na molécula de benzeno. (A) Modelos AA - cada carbono e hidrogênio é representado como um centro de força independente. (B) Modelo UA - cada centro de força corresponde a um grupo CH localizado no átomo de carbono. (C) Modelo AUA - a esfera pontilhada (modelo UA) ressalta as diferenças de representação entre o potencial UA e a nova abordagem AUA (linha cheia). O deslocamento do centro de força do grupo é representado por δ .

Os campos de força AUA foram propostos pela primeira vez por Toxvaerd [94] para n-alcenos. Neste modelo de potencial o centro de força do pseudoátomo não mais está localizado no carbono mas deslocado do centro geométrico do grupamento de átomos (figura 5.1C). A abordagem do modelo AUA é uma maneira eficiente de tornar o modelo potencial mais realístico sem aumentar o tempo de processamento de CPU. Para isso será usada a nova série de potenciais AUA desenvolvidos para hidrocarbonetos por Ungerer e colaboradores [95-98]. Será incluído também nesta análise de modelos potenciais de campos de força o o-xileno já que ele foi estudado apenas via modelos potenciais AA.

Finalmente os canais unidimensionais dos aluminofosfatos oferecem uma ótima perspectiva para este tipo de análise estrutural porque eles representam a mais simples topologia de poros e são por isso isentos das complicações associadas aos sistemas de poros de dimensões mais altas.

5.2 Modelos e campos de força

5.2.1 Detalhes estruturais das moléculas e peneiras

As moléculas de benzeno e o-xileno foram consideradas planares e rígidas. O ciclohexano foi representado apenas na conformação cadeira, como também foi feito no estudo realizado por Fox et al. [84]. Gupta et al. [82] mostraram que a silicalita adsorve apenas 2-6% de ciclohexano na conformação barco.

O $\text{AlPO}_4\text{-5}$ cristaliza-se no grupamento espacial $P6/mcc$, com $a = 13,8$ e $c = 8,6$ Å com 72 átomos por célula unitária [51]. Forma poros unidimensionais com diâmetro de 7,3 Å paralelos à direção cristalográfica c (rede estrutural AFI - hexagonal).

Novamente as modulações ao longo da direção cristalográfica c foram consideradas nas avaliações durante a análise estrutural. No $\text{AlPO}_4\text{-5}$ as regiões de janela (mais restritas) tem diâmetro de 9,96 Å e as regiões de grade (mais largas) tem diâmetro de 11,20 Å (veja figura 5.2).

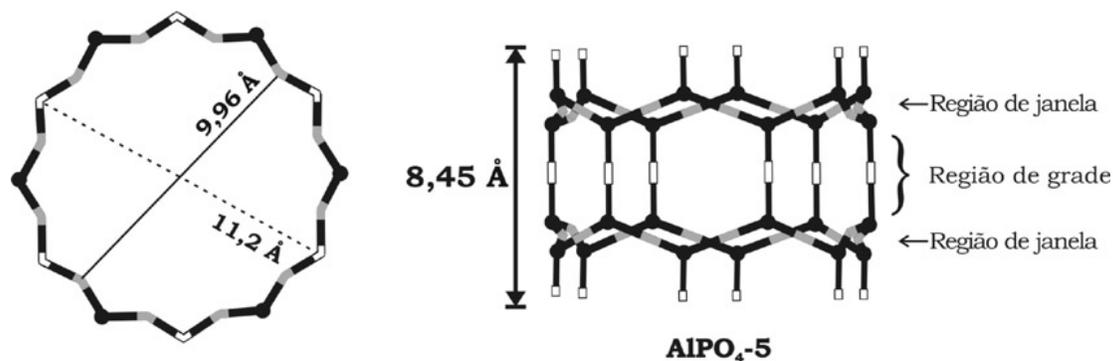


Figura 5.2 Vistas superior e frontal dos canais de AlPO₄-5. Encontramos duas regiões de aberturas distintas, uma estreita (janela) com dimensões de 9,96 Å e a larga (grade) com dimensões de 11,2 Å. Na vista frontal podemos observar as diferentes regiões indicadas ao longo do canal. Observe que uma região de grade corresponde a área de conexão entre duas janelas. (Os diâmetros foram tomados entre os átomos de oxigênio das regiões de janela e grade. Átomos de alumínio e fósforo estão representados pelos círculos pretos. Oxigênio das janelas representados pelas barras cinzas e os oxigênios das grades pelas barras brancas. A vista transversal consiste de um plano de janela e outro de grade)

5.2.2 Potenciais sorbato-sorbato

Todas as interações potenciais foram modeladas a partir de potenciais de Lennard-Jones (LJ). Os parâmetros podem ser vistos na tabela 5.1. Os termos entre as diferentes espécies foram obtidos usando as regras de combinação aritméticas e geométricas.

Os parâmetros de interação ϵ_{ij} e σ_{ij} entre carbonos e hidrogênios para o modelo potencial benzeno AA foram retirados do trabalho de Jorgensen e Severance [99] que usaram o método de Monte Carlo para simular benzeno líquido e dímeros de benzeno em água e clorofórmio.

Os parâmetros usados para o modelo benzeno AUA foram retirados do trabalho de Contreras-Camacho et al. [96]. Eles desenvolveram novos potenciais AUA baseado nas propriedades termodinâmicas do benzeno, conseguindo prever entalpia de vaporização, pressão de vapor e a densidade do líquido para um amplo intervalo de temperaturas.

Não se encontrou na literatura nenhum estudo de adsorção de benzeno que usasse modelos UA, desta forma este tipo de modelo potencial não foi incluído no presente estudo.

Os parâmetros para o modelo ciclohexano AA foram retirados do campo de força genérico “DREIDING” [100] que foi usado por Kitagawa [101] em um estudo de minimização de energia no sistema ciclohexano/silicalita. Os parâmetros de interação entre carbonos e hidrogênios para o modelo potencial ciclohexano UA vieram do trabalho de Rodriguez et al. [102] e são os mesmo utilizados por Fox [84]. No modelo ciclohexano AUA usamos os parâmetros recém desenvolvidos por Bourasseau et al. [98].

Como já foi feito no capítulo 3 os parâmetros para o modelo o-xileno AA foram extraídos de Jorgensen et al. [67] que desenvolveram uma série de potenciais OPLS para o tolueno e outros aromaticos substituídos. Um modelo átomo-átomo foi aplicado ao anel aromático enquanto os grupamentos metila foram tratados como UA com o centro de força nos carbonos. Com o objetivo de reproduzir um modelo AA completo, modificou-se o modelo UA dos grupamentos metila atribuindo ao carbono destes grupamentos os mesmos parâmetros do carbono do anel aromático.

Baseado no trabalho de Contreras-Camacho et al. [97] foram extraídos os parâmetros para elaboração do modelo AUA para o o-xileno. A maioria dos estudos na literatura sobre xilenos se baseiam num modelo de potencial misto, tanto em silicalita como em NaY [53, 56, 62, 63]. O anel benzênico é tratado como modelo AA e os radicais metila como UA. Como este tipo de representação é a que ocorre com mais frequência nas simulações de xilenos, trocou-se a representação AUA do grupamento metila por uma UA derivada dos parâmetros levantados por Jorgensen et al. [67].

5.2.3 Potenciais sorbato-aluminofosfatos

Em todos os sistemas estudados, as moléculas de sorbato interagem apenas com os oxigênios do reticulado cristalino. As forças de dispersão-repulsão entre o sorbato e a rede cristalina foi modelada segundo potenciais de Lennard-Jonnes (LJ).

Os potenciais LJ entre átomos de oxigênio e hidrogênio do modelo benzeno AA foram extraídos do trabalho de Bhide e Yashonath [54]. Os parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} do carbono foram ajustados de maneira que a energia de interação adsorbato-peneira molecular ficasse o mais próximo possível do calor de adsorção a baixa concentração observado experimentalmente para o benzeno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [64].

Para elaboração do modelo benzeno AUA, utilizou-se os parâmetros CH-O do trabalho de Pascual et al. [103]. Neste estudo o uso da série de campos de força AUA desenvolvidos para os hidrocarbonetos foram estendidos para a adsorção em silicalita. Os parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} para a interação O-O foram derivados utilizando-se apenas os dados experimentais das isotermas de adsorção do butano. Os parâmetros O-O assim obtidos foram $\sigma_{\text{O}} = 3,00$ e $\epsilon_{\text{O}} = 0,185$. Os termos entre sorbato e peneira molecular foram obtidos usando as regras convencionadas de combinação aritméticas e geométricas. Com esta metodologia os autores conseguiram prever isotermas de adsorção num intervalo de temperatura de 277 a 374 K para vários alcanos em silicalita. Em um estudo posterior o mesmo procedimento foi usado e conseguiu-se prever isotermas de adsorção de hidrocarbonetos em outras peneiras como TON, FER e BEA com bons resultados [104]. O mesmo procedimento será aplicado para a peneira de aluminofosfato em estudo.

Como não se encontrou nenhum trabalho de simulação molecular da adsorção que utilizasse o modelo AA para representar as moléculas de ciclohexano, resolveu-se utilizar os mesmos parâmetros C-O e H-O anteriormente desenvolvidos neste trabalho para o benzeno. O valor simulado para o calor de adsorção a baixa concentração para o sistema ciclohexano/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ficou em 14,8 kJ/mol que é um pouco mais alto que o valor experimental reportado de 13,8 kJ/mol [26].

Os mesmos parâmetros utilizados por Fox et al. [84] foram usados no modelo de ciclohexano UA. Relembrando que neste estudo, o mesmo campo de força utilizado com

sucesso para reproduzir isotermas de adsorção em silicalita foi aplicado no $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Apesar do bom acordo com o calor de adsorção a baixa concentração de ciclohexano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ os valores de carregamento ficaram quase 3 vezes mais altos que os experimentais. Na elaboração do modelo para o ciclohexano AUA aplicou-se o mesmo procedimento que foi aplicado anteriormente para o modelo benzeno AUA.

Os parâmetros C-O e H-O do anel aromático do modelo o-xileno AA foram reproduzidos do trabalho Bhide e Yashonath [54] que otimizaram estes parâmetros para o sistema benzeno/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Os parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} do carbono do radical metila foram ajustados de maneira que a energia de interação adsorbato-peneira molecular ficasse o mais próximo possível do calor de adsorção a baixa concentração observado experimentalmente para o o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [28].

Finalmente para o modelo o-xileno AUA, utilizou-se a mesma metodologia já aplicada anteriormente para os modelos AUA do benzeno e do ciclohexano. Como estamos usando um modelo misto onde os radicais metila estão representados como UA derivou-se um conjunto de parâmetros para a interação $\text{CH}_3\text{-O}$. Para isso, foram combinados os potenciais C-O fornecidos por Bhide e Yashonath [54] com os potenciais OPLS $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ desenvolvidos por Jorgensen et al. [67] para obter os parâmetros $\text{CH}_3\text{-O}$ para o modelo misto de o-xileno AUA do presente estudo. A vantagem de se obter novos parâmetros para o modelo UA do grupamento metila, e não usar os disponíveis na literatura para NaY ou silicalita, é que estes assim obtidos estão previamente ajustados para peneiras aluminofosfatadas [54,67].

Como procedimento padrão, já adotado anteriormente, as interações entre os átomos de P e Al foram ignoradas [55].

O resumo dos parâmetros utilizados pode ser visto na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Parâmetros dos potenciais de LJ para benzeno, ciclohexano e *o*-xileno .

Interação	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	δ (Å)	Referência
Benzeno AA				
C-C	3,55	0,07	-	Jorgensen e Severance [99]
H-H	2,42	0,03	-	Jorgensen e Severance [99]
C-O	2,99	0,22	-	Este trabalho
H-O	2,71	0,068	-	Bhide e Yashonath [54]
Benzeno AUA				
CH-CH	3,24	0,177	0,407	Contreras-Camacho et al. [96]
CH-O	3,11	0,181	-	Pascual et al. [103]
Ciclohexano AA				
C-C	3,47	0,095	-	Mayo et al. [100]
H-H	2,84	0,015	-	Mayo et al. [100]
C-O	2,99	0,22	-	Este trabalho
H-O	2,71	0,068	-	Bhide e Yashonath [54]
Ciclohexano UA				
CH ₂ -CH ₂	3,86	0,102	-	Rodriguez et al. [102]
CH ₂ -O	3,3	0,131	-	Fox et al. [84]
Ciclohexano AUA				
CH ₂ -CH ₂	3,46	0,178	0,336	Bourasseau et al. [98]
CH ₂ -O	3,23	0,181	-	Pascual et al. [103]
<i>o</i> -xileno AA				
C-C	3,55	0,07	-	Jorgensen et al. [67]
H-H	2,42	0,03	-	Jorgensen et al. [67]
C3-C3	3,55	0,07	-	Este trabalho
C-O	2,99	0,254	-	Bhide e Yashonath [54]
C3-O	3,02	0,185	-	Este trabalho
H-O	2,71	0,068	-	Bhide e Yashonath [54]
<i>o</i> - xileno AUA				
CH-CH	3,24	0,177	0,407	Contreras-Camacho et al. [97]
C-C	3,06	0,083	-	Contreras-Camacho et al. [97]
CH ₃ -CH ₃	3,8	0,17	-	Jorgensen et al. [67]
CH-O	3,11	0,181	-	Pascual et al. [103]
C-O	3,02	0,124	-	Pascual et al. [103]
CH ₃ -O	3,11	0,395	-	Este trabalho

(*) δ é o deslocamento aplicado na determinação do novo centro de força do grupamento de pseudo-átomos.

5.2.4 Detalhes computacionais

Os valores de adsorção e as isotermas foram calculadas em uma célula de simulação contendo 27 células unitárias (3x3x3) seguindo a mesma metodologia já aplicada no item 3.2.4 do capítulo 3.

A simulação foi realizada numa estação SGI Onyx2 também se utilizando o software Cerius2 [57]. Entre 1×10^6 a 3×10^6 interações de Monte Carlo foram executadas para permitir o cálculo das médias em condições semelhantes às utilizadas no capítulo 3. Cada corrida demorou de 3 a 5 horas de tempo de computação dependendo do sistema simulado. Os modelos UA foram em média até quatro vezes mais rápidos que os modelos AA.

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Benzeno

5.3.1.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do benzeno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ foram simuladas a 30°C para que pudessem ser comparadas com os dados experimentais de Chiang et al. [28]. A figura 5.3 apresenta as isotermas simuladas e as experimentais. Na isoterma experimental a concentração da fase adsorvida para o benzeno atinge cerca de 80% da capacidade total de adsorção para baixos valores da pressão ($P/P_0 < 0,03$). As isotermas simuladas dos dois campos de força reproduzem bem esta característica. Na concentração máxima da fase adsorvida ($P/P_0 = 0,5$), o campo de força AUA simulado mostra valores adsorvidos cerca de 5% superiores aos do campo de força AA. Ambos modelos de campos de força resultaram em concentrações de fase adsorvida superiores aos valores experimentais reportados para as mesmas relações de pressão.

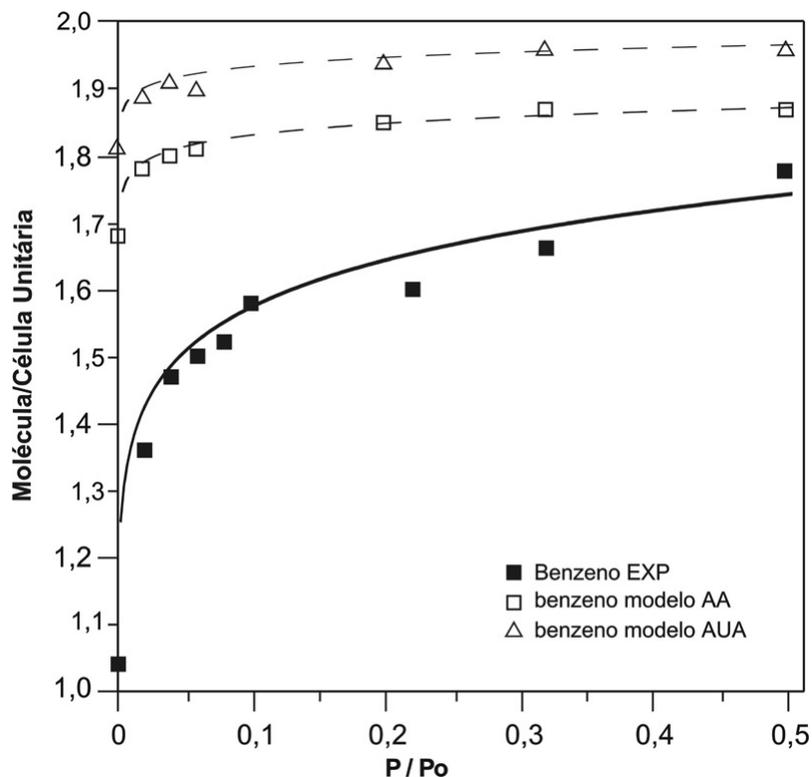


Figura 5.3 Isotermas de adsorção do benzeno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Simulação (linhas pontilhadas); dados experimentais [28] (linha cheia).

Os valores simulados do calor de adsorção a baixas concentrações para o modelo benzeno AA ficaram próximos ao experimental (13,4 e 13,0 kcal/mol [64], respectivamente). Este resultado já era esperado, pois nosso modelo AA foi otimizado baseado nos dados experimentais disponíveis. Os valores simulados do calor de adsorção a baixas concentrações para o modelo benzeno AUA foi de 12,4 kcal/mol, que é uma aproximação razoável considerando-se que este campo de força foi otimizado para butano em silicalita [103].

5.3.1.2 Análise estrutural: posicionamento molecular e sítios de adsorção.

A metodologia da análise estrutural é a mesma desenvolvida no capítulo 2 e aplicada nos capítulos 3 e 4. O posicionamento molecular foi monitorado com base no ângulo formado entre o vetor normal ao anel aromático e a direção cristalográfica c . Os sítios de adsorção foram determinados baseados na estatística dos centros de massa das moléculas durante a amostragem das configurações pelo método de Monte Carlo no ensemble grande canônico. Os ângulos do vetor normal foram avaliados tanto na região de baixa como de alta concentração durante a adsorção do benzeno (figuras 5.4 a 5.7, respectivamente).

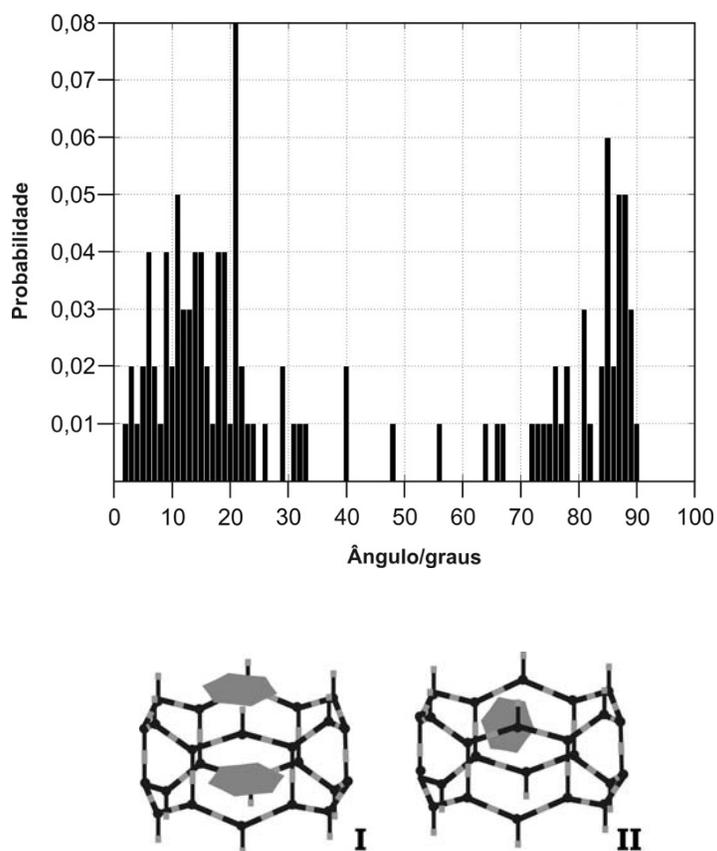


Figura 5.4 Distribuição de Probabilidades dos ângulos entre o vetor normal ao anel benzênico e o eixo c a alta concentração para o modelo Benzeno AA. (I) Representação do posicionamento face-a-face (região de baixos ângulos) nas grades do $\text{AlPO}_4\text{-5}$. (II) Representação do posicionamento paralelo (região de altos ângulos) nas grades do $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

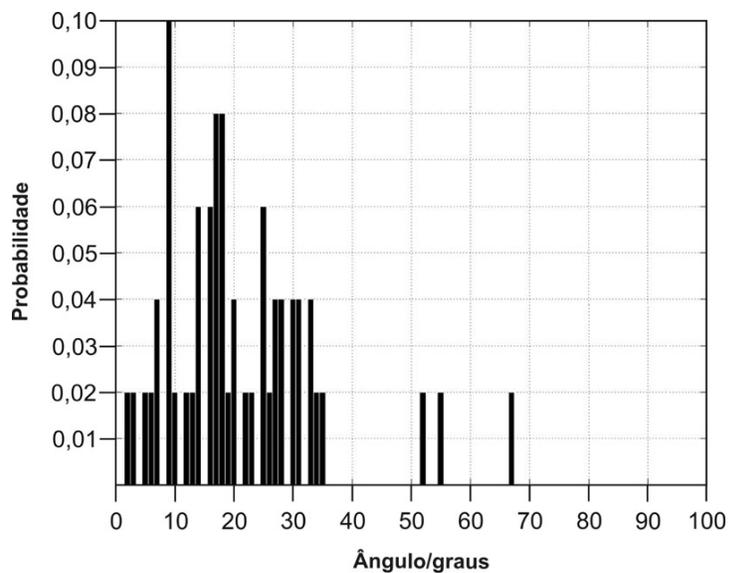


Figura 5.5 Distribuição de Probabilidades dos ângulos entre o vetor normal ao anel benzênico e o eixo c a alta concentração para o modelo Benzeno AUA. Observe a convergência de ocorrências na região de baixos ângulos (posicionamento face-a-face).

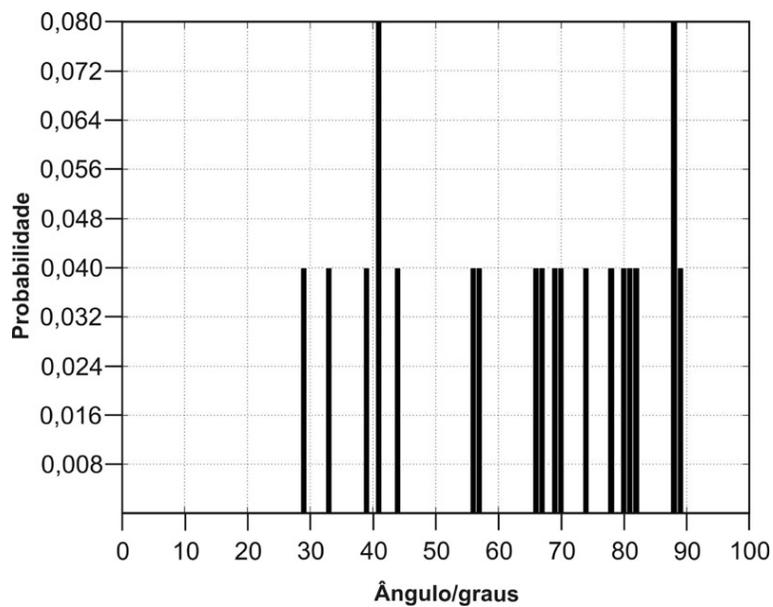


Figura 5.6 Distribuição de Probabilidades dos ângulos entre o vetor normal ao anel benzênico e o eixo c a baixa concentração para o modelo Benzeno AA. Apesar da dispersão, predominam valores na região de altos ângulos (posicionamento paralelo).

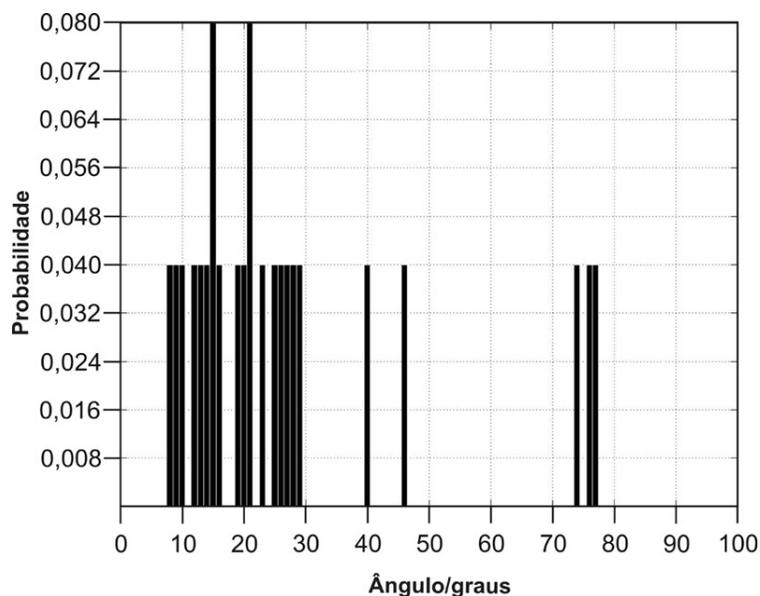


Figura 5.7 Distribuição de Probabilidades dos ângulos entre o vetor normal ao anel benzênico e o eixo c a baixa concentração para o modelo Benzeno AUA. Os valores predominam na região de baixos ângulos (posicionamento face-a-face).

O modelo Benzeno AA em altas concentrações (figura 5.4), apresenta dois posicionamentos dominantes : o primeiro denominado face-a-face que corresponde ao intervalo de baixos ângulos (de 10 a 20°) mostrado no gráfico da figura 5.4 e na representação esquemática I do modelo de poro do $\text{AlPO}_4\text{-5}$. O segundo posicionamento é chamado paralelo e corresponde a região de altos ângulos (de 75 a 90°) visto no mesmo gráfico da figura 5.4 e na representação esquemática II.

Para a região de baixa concentração (figura 5.6) o modelo benzeno AA mostra preferência por apenas um posicionamento. Quando as moléculas estão nesta região o posicionamento paralelo é dominante. Bhide e Yashonath [54], usando dinâmica molecular, examinaram o posicionamento de benzeno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ na região de baixa concentração chegando a um resultado similar ao nosso. Neste estudo os ângulos variariam de 65 a 80° ao longo do comprimento dos canais. No presente estudo os ângulos predominam na faixa que vai de 60 a 90° (figura 4).

O posicionamento face-a-face que coexiste com o paralelo a altas concentrações foi proposto por Chiang et al. [28] baseado em dados experimentais. Aparentemente a pequena

contribuição da interação sorbato-sorbato ao potencial total é capaz de estabilizar as moléculas na posição face-a-face quando o benzeno se encontra adsorvido a altas concentrações. Uma imagem típica dos dois posicionamentos predominantes pode ser visto na figura 5.8.

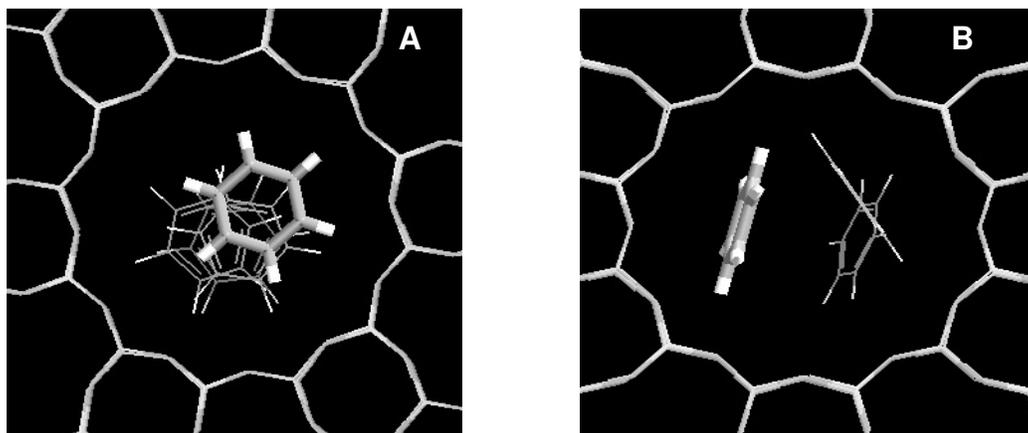


Figura 5.8 Vista superior dos poros com as moléculas de benzeno adsorvidas em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a 30°C , mostrando os padrões predominantes de posicionamentos (A) Face-a-face; (B) Posicionamento paralelo.

Das figuras 5.5 e 5.7, podemos observar que o modelo AUA de campo de força não é capaz de capturar a particularidade de alteração de posicionamento. Tanto em altas com em baixas concentrações de adsorção o posicionamento face-a-face predomina. Considerando que o posicionamento paralelo baixa levemente a capacidade de preenchimento dos poros, esta pode ter sido a razão do modelo AA apresentar uma menor concentração que o modelo AUA no intervalo de pressão estudado como pode ser visto nas isotermas da figura 5.3.

A análise da estatística dos centros de massa para o modelo benzeno AA (figura 5.9) indica que os sítios de adsorção estão localizados nas regiões de grade (ao contrário do que suponha Chiang et al. [28]). Uma análise similar para o modelo benzeno AUA mostra o mesmo resultado.

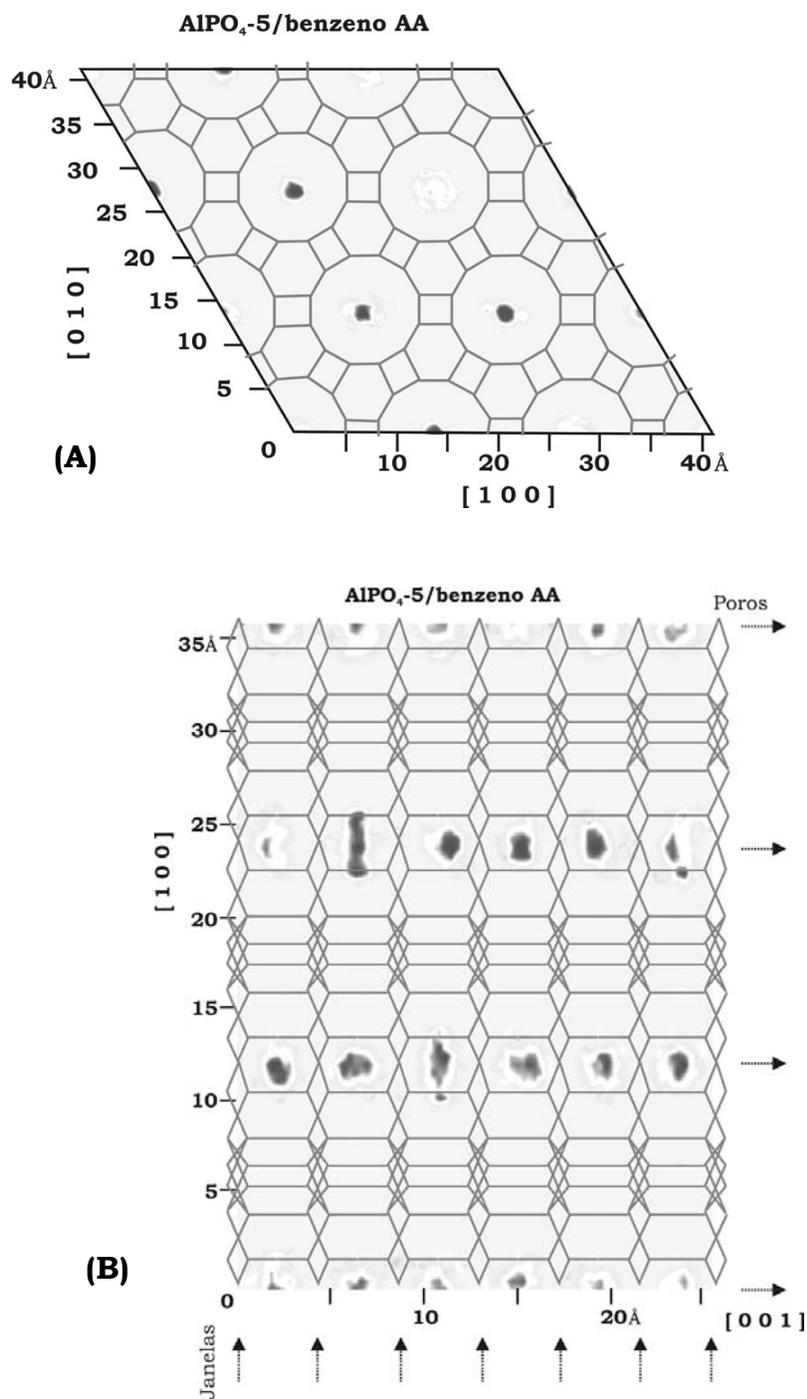


Figura 5.9 Vista da célula de simulação 3x3x3 do sistema AlPO₄-5/benzeno com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação para o modelo benzeno AA. (A) Projeção sobre o plano (0 0 1), letra C assinala onde as moléculas que ocorrem no centro dos poros. (B) Projeção sobre o plano (0 1 0), observe o posicionamento dos centros de massa do benzeno na região de grades. O modelo benzeno AUA apresentou resultados similares. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

5.3.2 Ciclohexano

5.3.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas do ciclohexano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ foram simuladas na temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ para que pudessem ser comparadas com os dados experimentais de Newalkar et al. [26].

A figura 5.10 apresenta as isotermas simuladas e experimentais

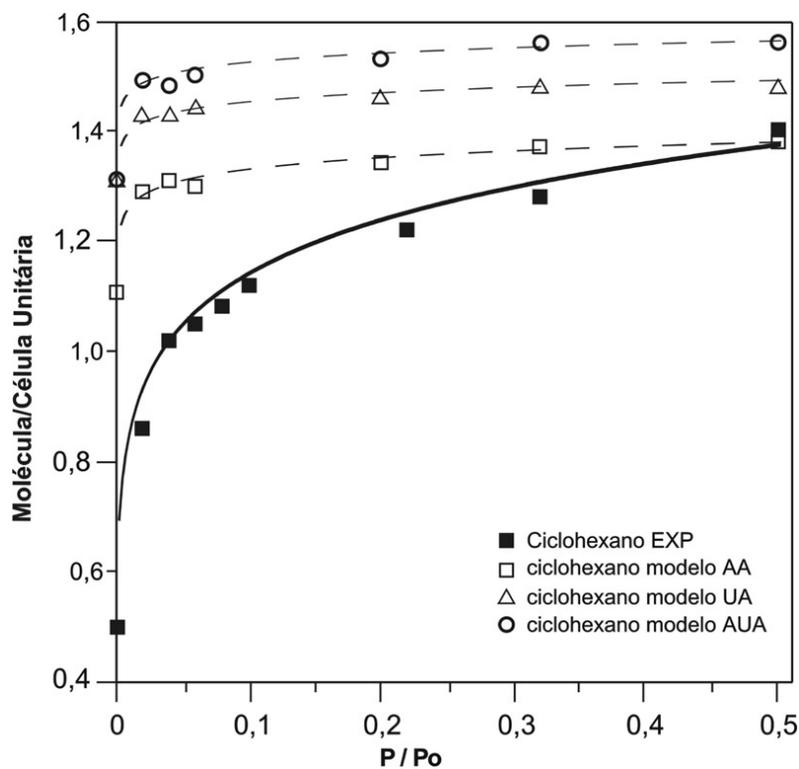


Figura 5.10 Isotermas de adsorção do ciclohexano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Simulação (linhas pontilhadas); dados experimentais [26] (linha cheia).

As concentrações da fase adsorvida do ciclohexano na isoterma simulada com o modelo ciclohexano AA são inicialmente mais altas que as experimentais, atingindo o valor experimental quando $P/P_0=0,5$. Uma possível explicação para este fato já foi dada no capítulo 3. Provavelmente os cristais de aluminofosfatos verdadeiros tem imperfeições de forma que eles precisam de concentrações mais altas de ciclohexano na fase gasosa para

atingir a saturação. Nas simulações as peneiras são representadas idealmente sem imperfeições.

Os modelos de campo de força UA e AUA apresentam valores mais altos de concentração de fase adsorvida (8% e 13%, respectivamente) quando comparados com os modelos AA na razão de pressão máxima ensaiada ($P/P_0 = 0,5$). Também observou-se que os modelos UA e AUA de campos de força resultaram em concentrações de fase adsorvida superiores aos valores experimentais reportados para as mesmas relações de pressão.

O calor de adsorção a baixa concentração calculados para o ciclohexano usando os modelos AA, UA e AUA foram 14,8 kcal/mol, 10,0 kcal/mol e 12,5 kcal/mol, respectivamente. O calor de adsorção experimental reportado foi de 13,8 kcal/mol [26], mostrando uma melhor concordância com o valor do modelo AA.

5.3.2.2 Análise estrutural: posicionamento molecular e sítios de adsorção

As figuras 5.11 e 5.12 a seguir apresentam a probabilidade de ocorrências dos ângulos para os três modelos. Neste caso tomou-se como base o ângulo formado pelo vetor normal com a molécula de ciclohexano na posição cadeira e o eixo cristalográfico c como esta mostrado na figura 5.11-C .

O aspecto mais significativo desta análise é que, ao contrário do que foi observado para o benzeno, o ciclohexano não apresenta posicionamento preferencial em nenhum dos modelos de campo de força estudados. Os ângulos são sempre dispersos por todo intervalo de valores que podem ser assumidos (0 a 90°). Estes resultados diferem das conclusões tiradas por Newalkar et al. [26] a partir de dados experimentais. Ele imaginava que os altos valores de empacotamento do ciclohexano se deviam a um empilhamento das moléculas na direção do eixo cristalográfico c (empilhamento vertical). Este empilhamento não é necessário para atingir o valor de empacotamento evidenciado experimentalmente, como pode ser observado na isoterma simulada do modelo ciclohexano AA na figura 5.10. Uma imagem típica deste padrão assimétrico de adsorção do ciclohexano nos poros do $AlPO_4-5$ pode ser visto na figura 5.13.

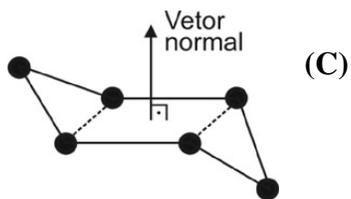
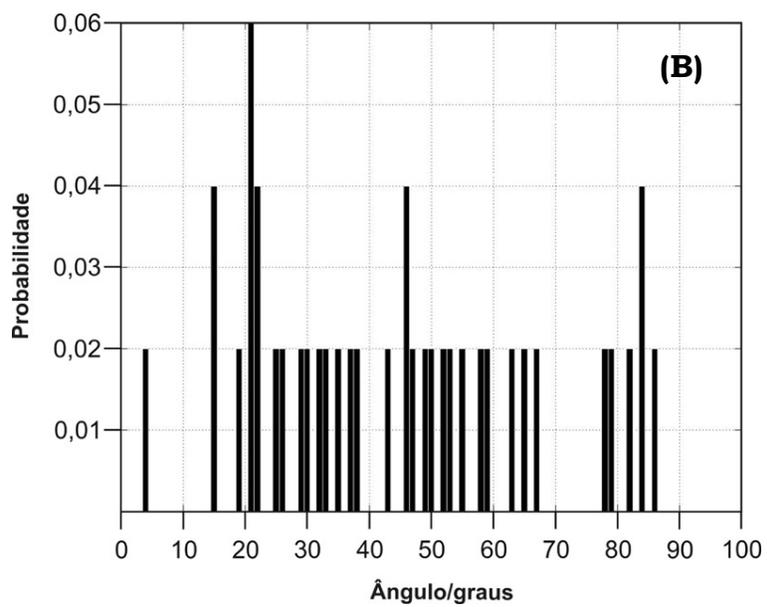
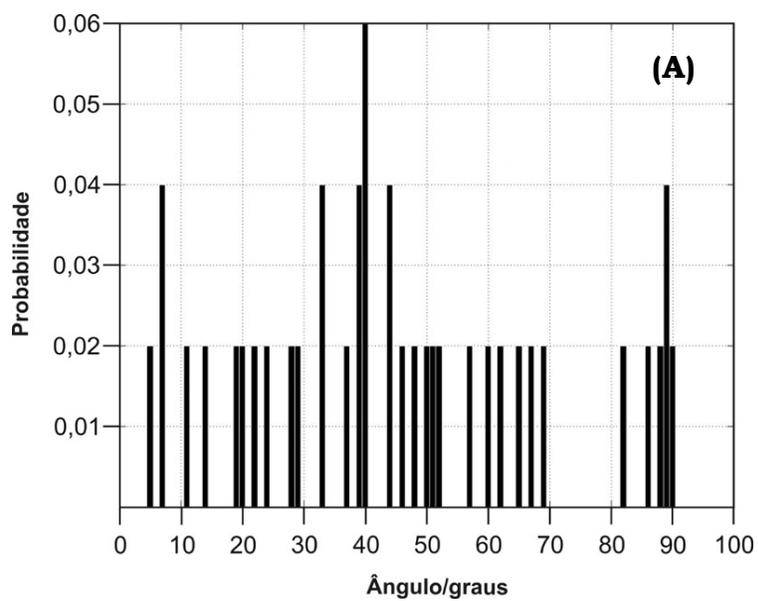


Figura 5.11 Distribuição de Probabilidades dos ângulos entre o vetor normal e o eixo c . (A) Modelo ciclohexano AA. (B) Modelo ciclohexano UA. (C) Representação do vetor normal para molécula de ciclohexano.

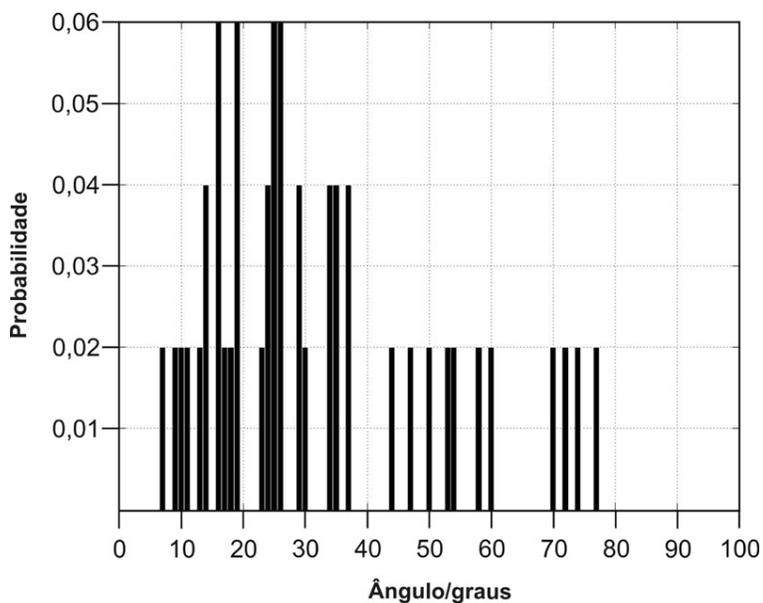


Figura 5.12 Distribuição de Probabilidades dos ângulos entre o vetor normal e o eixo c para o modelo ciclohexano AUA.

Evidências do empilhamento vertical do ciclohexano também foram referidas por Fox et al. [84], com base em simulação molecular usando modelo UA. Eles encontraram um valor de saturação máxima de 4 moléculas por célula unitária, que é muito acima do máximo valor de empacotamento teórico de apenas 2 moléculas por célula unitária.

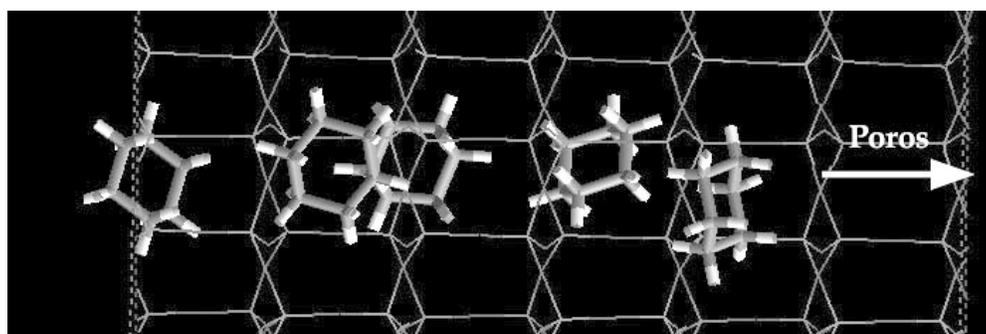


Figura 5.13 Vista lateral dos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ com moléculas de ciclohexano adsorvidas com base no modelo ciclohexano AA. Observe o padrão de posicionamento assimétrico.

Na presente simulação aplicou-se o mesmo grupo de parâmetros utilizados por Fox resultando nos padrões assimétricos de posicionamento já reportados (figura 5.11-B) e num carregamento máximo de apenas 1,48 moléculas por célula unitária (figura 5.10). Não está clara a razão destes resultados discrepantes. Apenas observa-se que Fox usou uma implementação do algoritmo de Monte Carlo diferente da utilizada neste trabalho.

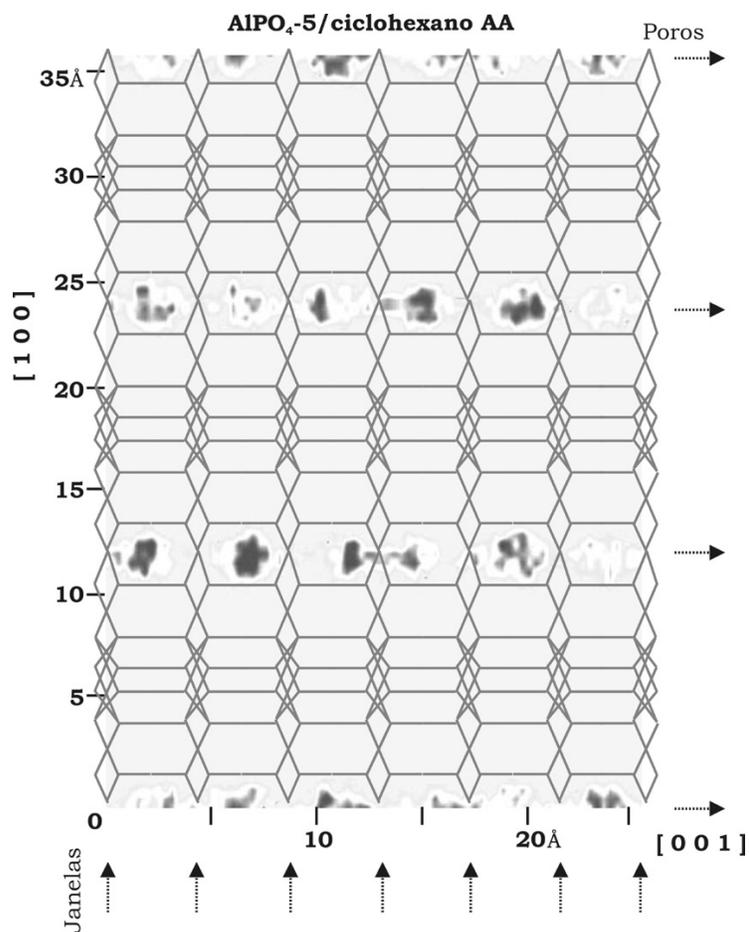


Figura 5.14 Vista da célula de simulação 3x3x3 para o modelo ciclohexano AA com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 1 0), observe o posicionamento dos centros de massa do ciclohexano na região de grades. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

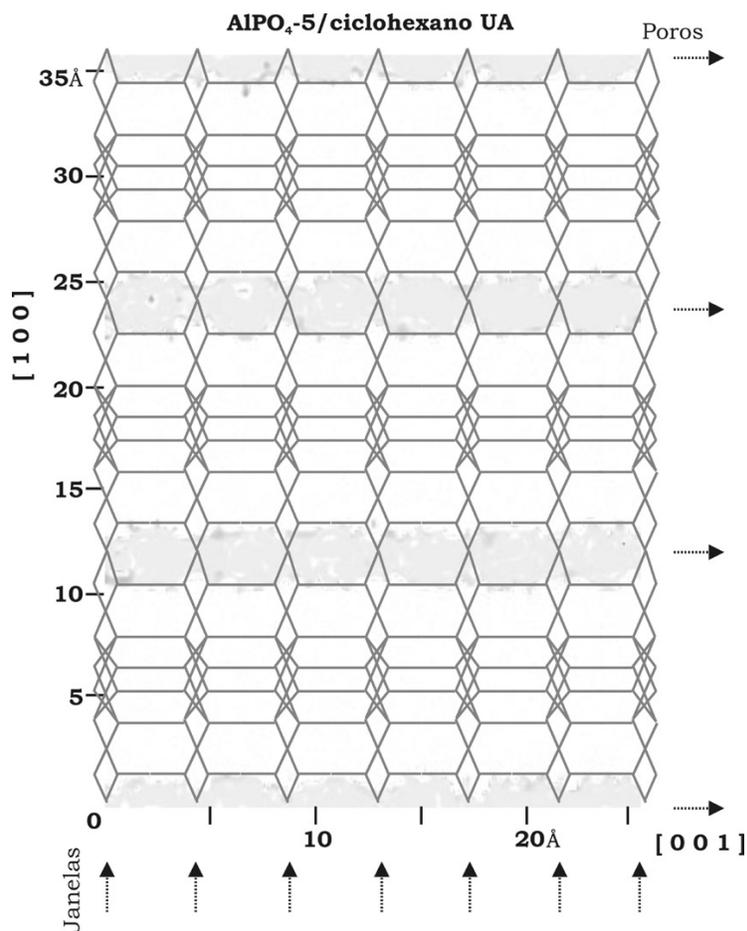


Figura 5.14 Vista da célula de simulação 3x3x3 para o modelo ciclohexano UA com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projecção sobre o plano (0 1 0), note a ausência de sítios de adsorção definidos.

A determinação dos sítios de adsorção mostrou uma grande diferença entre os campos de força (figura 5.14 e 5.15). Para o modelo ciclohexano AA, as moléculas são preferencialmente adsorvidas nas regiões de grade. No modelo ciclohexano UA os sítios de adsorção desaparecem por completo. O modelo ciclohexano AUA apresenta um padrão intermediário entre os outros dois modelos.

5.3.3 Orto-xileno

5.3.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ foram simuladas a 30°C e comparadas com os dados experimentais de Chiang et al. [28]. A figura 5.16 apresenta as isotermas simuladas e experimentais.

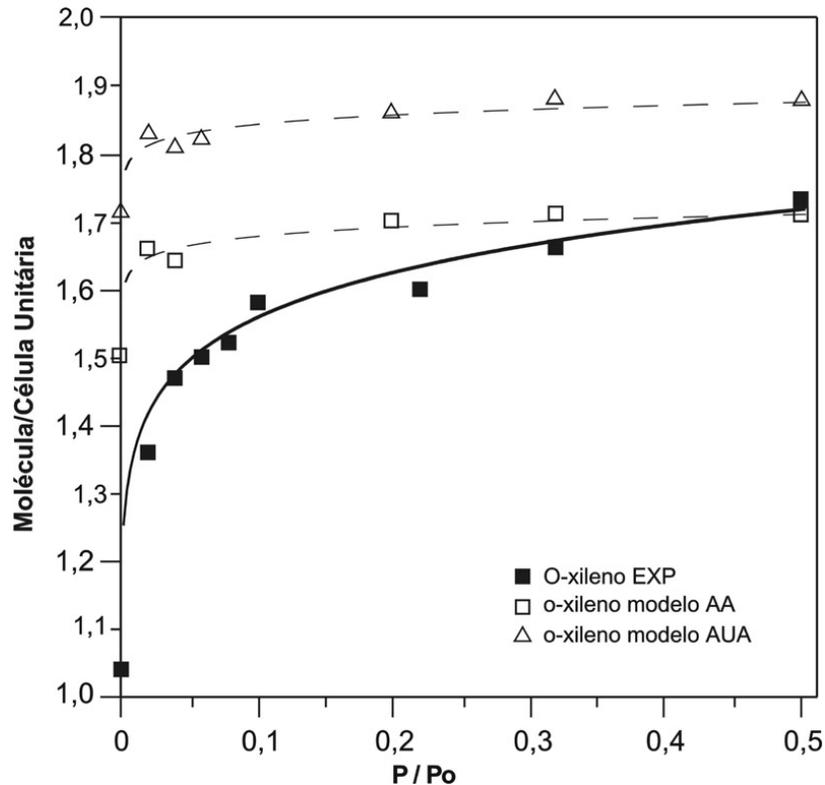


Figura 5.16 Isotermas de adsorção do o-xileno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a 30°C . Simulação (linhas pontilhadas); dados experimentais [26] (linha cheia).

O modelo de campo de força AUA mostra valores de concentração da fase adsorvida 9% maior quando comparados com o modelo AA em todo o intervalo de razões de pressão. É interessante observar que o nosso primeiro campo de força aproximado utilizado no capítulo 2 deu valores muito próximos aos do AUA.

Os valores adsorvidos inicialmente mais altos para o modelo o-xileno AA já foram comentados no capítulo 3.

Os valores de adsorção a baixas concentrações para o-xileno nos modelos AA e AUA calculados através da simulação foram 18,0 kcal/mol e 18,8 kcal/mol, respectivamente contra um valor experimental de 17,6 kcal/mol [28]. Observa-se que o calor de adsorção a baixa concentração do modelo o-xileno AA foi otimizado para o dado experimental de Chiang et al. [6], desta forma o valor obtido para o modelo AUA representa uma boa aproximação se levarmos em conta que os parâmetros deste campo de força foram otimizados para butano em silicalita [103].

5.3.3.2 Análise estrutural: posicionamento molecular e sítios de adsorção

Em o-xileno não foram encontradas nem variações de posicionamento nem de sítios de adsorção (figuras 5.17 a 5.19). Os ângulos formados pelo vetor normal ao anel benzênico se concentram numa faixa de baixos valores correspondente ao posicionamento face-a-face do benzeno como foi proposto por Chiang [28] a partir de dados experimentais. Ambos os campos de força reproduzem este posicionamento. Os sítios de adsorção se encontram preferencialmente nas regiões de grade e novamente os dois campos de força concordam com este padrão.

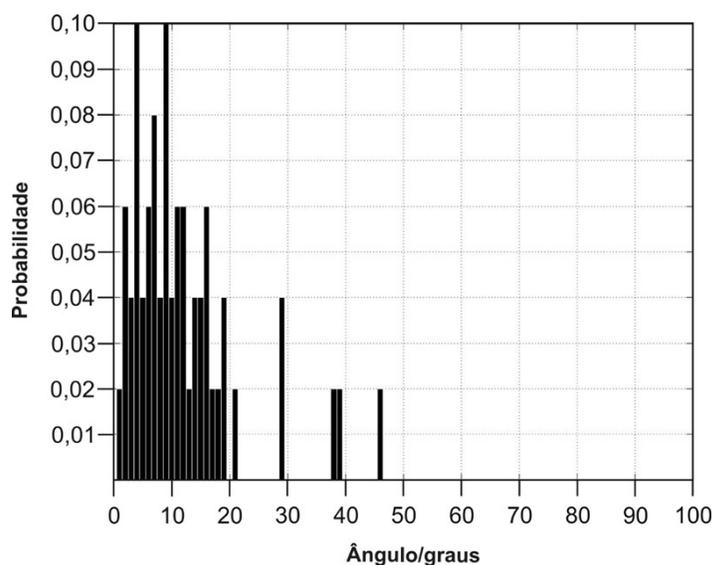


Figura 5.17 Distribuição de Probabilidades dos ângulos entre o vetor normal ao anel aromático e o eixo *c* para o modelo o-xileno AA.

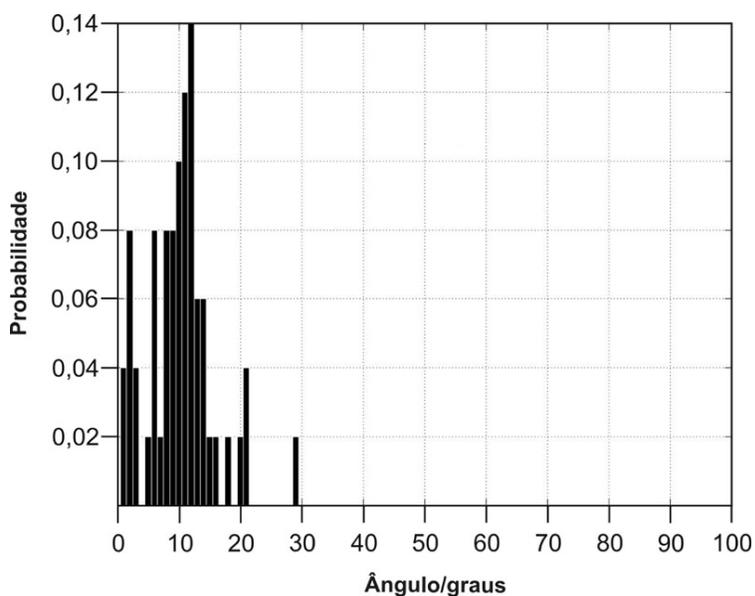


Figura 5.18 Distribuição de Probabilidades dos ângulos entre o vetor normal ao anel aromático e o eixo c para o modelo o-xileno AUA.

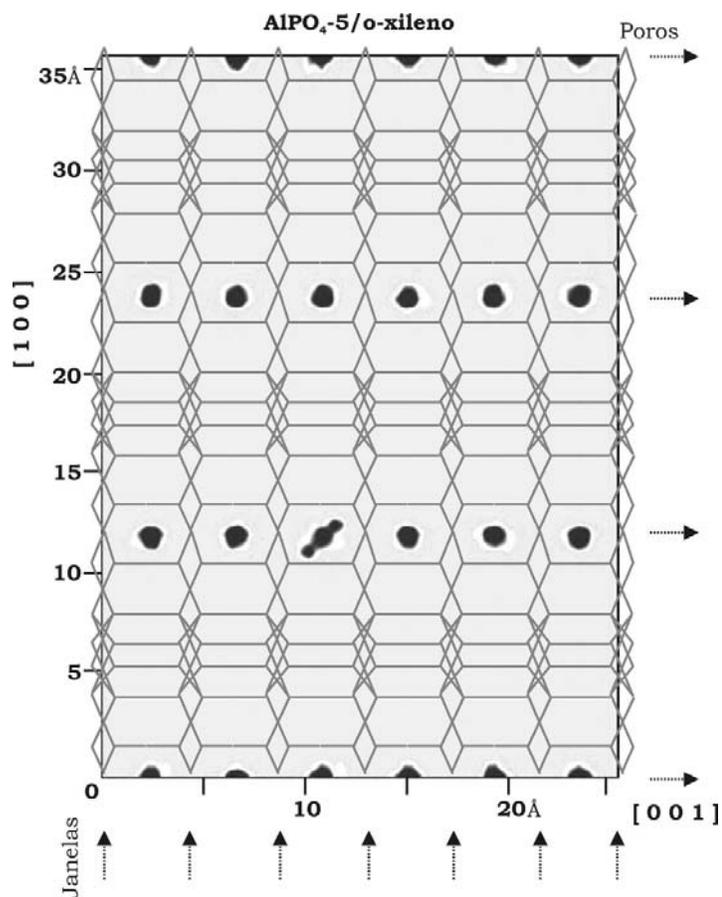


Figura 5.19 Vista da célula de simulação 3x3x3 para o modelo o-xileno AA com respectiva estatística da localização dos centros de massa dos movimentos bem sucedidos durante a simulação. Projeção sobre o plano (0 1 0), observe o posicionamento dos centros de massa do o-xileno na região de grades. O modelo AUA apresentou resultados similares. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

Uma possível explicação para esta constância de resultados entre os dois campos de força para as moléculas de o-xileno pode estar relacionada a condição geométrica crítica identificada por Yashonath e co-autores [54, 105, 106] denominada “efeito levitação”. Este efeito foi identificado nos estudos de dinâmica molecular que investigavam anomalias na difusão de moléculas nos poros das peneiras Y e A. Nesta condição crítica, a força resultante entre sorbato e peneira chega a um mínimo, a razão de levitação (γ) é próxima da unidade e daí a molécula de sorbato pode ser facilmente deslocada do seu ponto de equilíbrio (veja figura 5.20).

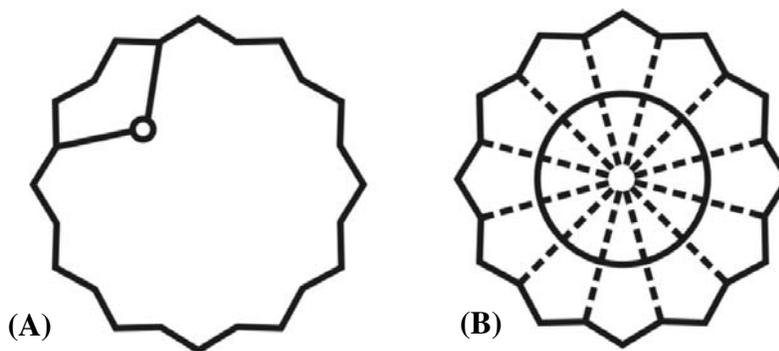


Figura 5.20 Representação esquemática do efeito levitação. Na molécula esférica ideal pequena (A) atuam forças assimétricas com resultante diferente de zero. Com o aumento do tamanho, a molécula maior da figura (B) tem força resultante mínima.

Supõe-se então que como o benzeno e o ciclohexano se mostraram mais afetados pela escolha do campo de força, eles devem possuir uma correspondência de dimensões que resultem em razões de levitação (γ) próximas da unidade. Por outro lado o o-xileno que foi apenas levemente afetado pela escolha do campo de força, deve possuir razão de levitação diferente da unidade.

Para testar esta hipótese usou-se a equação abaixo proposta por Ghorai et al. [106] para o cálculo da razão de levitação:

$$\gamma = \frac{2^{7/6} \sigma_{gh} + l}{\sigma_w}$$

Na equação, σ_{gh} é o parâmetro de interação H-O que relaciona o adsorbato com a peneira e σ_w é o diâmetro do poro definido como a distância centro a centro dos oxigênios diametralmente opostos. No seu estudo l era a distância entre os centros atômicos das extremidades dos adsorbatos lineares. Para adaptar às moléculas cíclicas definiu-se l como sendo o diâmetro cinético de LJ das moléculas.

Na tabela 5.2 estão os valores dos parâmetros calculados para o AIPO4-5 e as respectivas moléculas de adsorbatos para os modelos AA. Observa-se que as moléculas de benzeno e ciclohexano dão razões de levitação próximas a 1. Para *o*-xileno entretanto, o valor de γ é 1,19 confirmando a hipótese inicial.

Tabela 5.2 Dimensões e razão de levitação para o benzeno, ciclohexano e *o*-xileno (com base nos dados do modelo AA).

	σ_w (Å)	σ_{gh} (Å)	l (Å)	γ
Benzeno	11,2	2,71	5,85 ^a	1,06
Ciclohexano	11,2	2,71	6,00 ^a	1,07
<i>o</i> -xileno	11,2	2,71	7,27 ^b	1,19

a- [107] b- [108]

Outras evidências que reforçam esta linha de raciocínio podem ser extraídas dos estudos de adsorção em dois limites diferentes: 1- moléculas menores como metano em AIPO₄-5 e 2- *o*-xileno em um aluminofosfato de maior diâmetro que o AIPO₄-5 como AIPO₄-8 por exemplo . É de se esperar que moléculas pequenas não tenham o seu posicionamento alterado (a razão de levitação será menor que a unidade) e que moléculas de *o*-xileno, quando em peneira maiores, tenham a sua razão de levitação mais próxima da unidade resultando em variações de posicionamento.

A. Boutin et al. [109] e T. Maris et al. [110] nos seus estudos de adsorção de metano em AIPO₄-5 testaram vários campos de força, tanto AA como UA. Em todos eles, apesar das variações na isoterma de adsorção, o posicionamento da molécula de metano não se alterou. As moléculas adsorvidas estavam sempre localizadas nas posições $c/4$ e $3c/4$ da região da grade. Para *o*-xileno em AIPO₄-8 encontrou-se variações significativas de posicionamento das moléculas como pode ser visto no capítulo 3.

5.4 Conclusões

Demonstrou-se que o posicionamento molecular e os sítios de adsorção das moléculas cíclicas variam entre os diversos campos de força testados. Benzeno tem seus posicionamentos face-a-face e paralelo alterados enquanto seus sítios de adsorção se mantêm. Ciclohexano não tem posicionamento alterado mas seus sítios de adsorção perdem sua configuração original dependendo do campo de força utilizado. No o-xileno não se alteram nem posicionamento molecular nem sítios de adsorção.

A simulação revelou um novo posicionamento para o benzeno (paralelo) diferente do proposto da literatura (face-a-face). O posicionamento de empilhamento vertical do ciclohexano não se confirmou, a molécula não tem posicionamento preferencial e assume configurações angulares por todo o espectro de ângulos possíveis.

O novo campo de força AUA proposto por Contreras-Camacho [96, 97], testado pela primeira vez em peneiras aluminofosfatadas, mostrou razoável grau de transferabilidade com resultados sempre próximos aos modelos AA ajustados para estas peneiras.

O fato de que o uso de diferentes campos de força não resultaram em alterações nem de posicionamento nem de sítios de adsorção no o-xileno pode estar relacionado a condição geométrica crítica denominada efeito levitação. Em nossa avaliação, benzeno e ciclohexano apresentaram razões de levitação próximas à unidade enquanto o-xileno mostrou valores mais altos.

Esta é a primeira vez que uma simulação de Monte Carlo da adsorção apresenta evidências do efeito levitação, que só foi revelado até o momento, através da técnica de dinâmica molecular aplicada ao estudo de anomalias difusivas em peneiras moleculares.

Capítulo 6

Posicionamento e sítios de adsorção de moléculas lineares e ramificadas em poros unidimensionais de aluminofosfatos

6.1 Introdução

Industrialmente os processos de separação de n-parafinas das iso-parafinas são realizados por diversas razões. Nas frações mais leves (gasolina), as iso-parafinas são desejáveis devido a sua maior octanagem. Nas frações mais pesadas (querosene), as n-parafinas normalmente são o produto desejado como matéria prima na produção de plastificantes e alquilbenzenos lineares sulfonados. A segunda maior aplicação industrial dos processos de separação por adsorção na indústria petroquímica envolve a separação de correntes de n-parafinas como é o caso do processo Molex da UOP que separa n-parafinas, de iso-parafinas e ciclo-parafinas (produção de n-parafina como matéria prima) ou o processo TIP da Shell/UCC para aumento da octanagem da gasolina [61,111]. Ambos processos utilizam zeólitas 5A pela sua habilidade de adsorver alcanos lineares enquanto rejeita os ramificados.

Estudos sobre o comportamento das moléculas lineares em peneiras moleculares podem contribuir para o desenvolvimento de novos adsorventes ou o aperfeiçoamento dos processos já existentes. A determinação de posicionamentos e sítios de adsorção destas moléculas é um exemplo de estudo que pode ser feito com base em simulação molecular. Este assunto é particularmente controvertido quando se trata da adsorção de alcanos lineares e ramificados na peneira molecular aluminofosfatada $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Newalkar et al. [25,26] estudaram experimentalmente as moléculas de n-pentano, n-hexano, 2-metil-butano e 2,3-dimetil-butano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Os autores levantaram isotermas de adsorção, energia livre, variação de entropia e calores de adsorção com o carregamento.

Quanto às moléculas lineares n-pentano e n-hexano suas conclusões indicavam que ambas moléculas posicionavam-se paralelamente ao eixo *c*, a interação molécula-molécula seria mínima e limitada aos grupamentos -CH₃ das extremidades. A concentração máxima na fase adsorvida foi avaliada como sendo em média de uma molécula por célula unitária. Os autores atribuíram comprimentos de 9,03 e 10 Å para as moléculas de n-pentano e n-hexano respectivamente. Como o comprimento do poro da célula unitária do AlPO₄-5 é de apenas 8,45 Å, eles concluíram que as moléculas deveriam assumir uma posição retorcida para acomodar-se a concentração de 1 molécula /célula unitária avaliada experimentalmente.

Quanto às moléculas ramificadas, sua interação a baixas concentrações se daria basicamente entre as moléculas e as paredes do aluminofosfato e a altas concentrações a interação molécula-molécula sofreria um incremento resultando finalmente em algum tipo de rearranjo da fase adsorvida. Chiang et al. [28] estudaram n-hexano e apresentaram conclusões semelhantes quanto a necessidade das moléculas lineares assumirem uma posição retorcida para acomodar-se a concentração de 1 molécula por célula unitária. Em nenhum dos estudos há referências a sítios de adsorção.

Maris et al. [110] estudaram através de simulação molecular a adsorção do metano, etano, propano, butano e n-pentano. Eles concluíram que as moléculas de butano e n-pentano podem se mover livremente ao longo dos poros não mais ocupando os sítios de adsorção (grades) observado na série metano, etano e propano. A estatística dos centro de massa para butano e n-pentano ocorreria basicamente na região central dos poros e este seria um indicativo que não mais haveria sítios de adsorção para estas moléculas.

Fox e Bates [85] em sua simulação molecular confirmam, de forma genérica os posicionamentos do n-hexano sugeridos por Newalkar et al. [26] e também não fazem referências a sítios de adsorção. O valor da concentração do n-hexano na saturação levantados no estudo [85] foram exagerados, semelhante ao caso do ciclohexano discutido no capítulo 5. A concentração de n-hexano chegou a 2 moléculas/ célula unitária enquanto que os dados experimentais [26,28] apontavam para apenas 1,15 a 1,18 moléculas/ célula unitária respectivamente.

Bhide e Yashonath [112] fizeram um interessante estudo de dinâmica molecular do n-pentano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Conforme os autores, ao deslocar-se pelo canal, a molécula alternava sua configuração esticando-se e encolhendo-se a medida que passava pelas regiões de janela e grade respectivamente. Os autores também levantaram os valores de calor de adsorção para as regiões de grade e janela, esta avaliação indicava que o calor de adsorção do n-pentano nas janelas era um pouco maior que nas grades.

De forma resumida, enquanto Newalkar et al. [26,61] consideram que as moléculas de n-pentano e n-hexano se posicionam paralelamente ao eixo cristalográfico c , Bhide e Yashonath [112] evidenciam um padrão configuracional onde as moléculas de n-pentano ora esticam ora encolhem. Fox e Bates [85] na sua simulação concordam com o posicionamento proposto por Newalkar, mas sua concentração de saturação para o n-hexano é de 2 moléculas/célula unitária, o dobro do observado experimentalmente. Nenhum destes trabalhos trata de sítios de adsorção. Apenas o trabalho de Maris et al. [110] trata deste assunto e os autores afirmam que, dentre as moléculas estudadas, o butano e o n-pentano provavelmente não tenham preferência por nenhuma região do poro em particular.

A aplicação da metodologia de análise dimensional, desenvolvida nos capítulos anteriores, a estes sistemas de moléculas lineares e ramificadas poderia contribuir para esclarecer alguns dos dados controversos evidenciados nos estudos citados anteriormente. Tem-se também que levar em conta o fato de que todas estas proposições, com exceção de Bhide e Yashonath [112], não levaram em conta a influência da modulação dos canais do aluminofosfato entre regiões mais largas (grades) e mais restritas (janelas), fato evidenciado no capítulo 2 como de importância fundamental no estudo do posicionamento e sítios de adsorção de moléculas nos poros dos aluminofosfatos.

Os dois trabalhos de simulação molecular da adsorção citados [85,110] utilizaram modelos de moléculas UA e a técnica GCMC configuracional dirigida.

Já foi discutido no capítulo 4 o princípio da técnica GCMC dirigida. A técnica GCMC configuracional dirigida é um novo algoritmo de amostragem específico para hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada com moléculas grandes. Mesmo utilizando GCMC dirigido, a aceitação continua baixa em hidrocarbonetos de cadeia longa. Devido ao formato linear da molécula, ela freqüentemente vai coincidir com os átomos do cristal ou

de moléculas já previamente alocadas durante os movimentos de inserção necessários a amostragem no ensemble grande canônico. Uma das primeiras propostas do algoritmo GCMC configuracional dirigido foram feitas por Smit e Krishna [72] .

Nesta abordagem ao invés de tentar inserir a molécula inteira, faz-se a inclusão átomo a átomo reconstruindo a molécula à medida que se executa os movimentos de criação no volume de controle. A figura 6.1 mostra como o algoritmo executa a inserção da molécula linear.

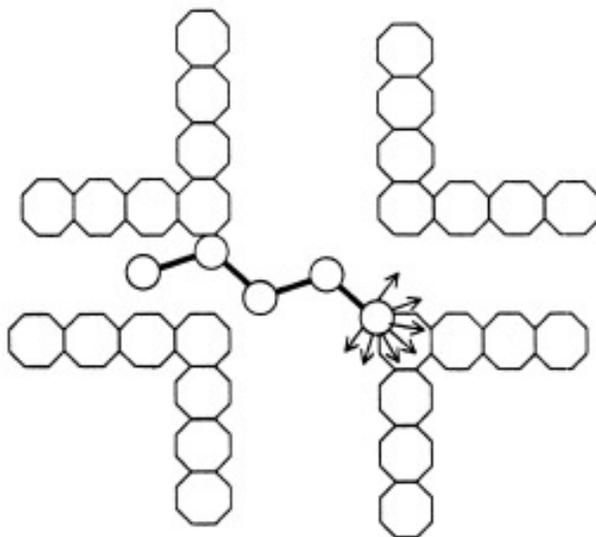


Figura 6.1- Esquema do crescimento de um alcano linear dentro dos poros da zeólita. Quatro átomos foram inseridos com sucesso e agora o algoritmo avalia a inserção do quinto átomo.

Como exemplo, os autores [72] simularam a adsorção do dodecano em silicalita com o novo algoritmo. Seu desempenho foi superior, de 10 a 20 ordens de magnitude comparado a técnica GCMC convencional. Infelizmente a técnica está associada ao uso de modelos UA. Ficaria muito difícil implementar GCMC configuracional dirigido com um modelo AA.

O objetivo deste capítulo será o de aplicar a metodologia de análise estrutural a modelos AA do sistema de moléculas butano, n-pentano, n-hexano e 2-metil-butano e 2,3-dimetil-butano em $AlPO_4-5$ num esforço de contribuir para esclarecer posicionamentos e sítios de adsorção de moléculas lineares e ramificadas nos canais do $AlPO_4-5$. O fato de escolher a seqüência C4 a C6 tem como objetivo examinar a mudança de comportamento

das moléculas com o crescimento da cadeia. O posicionamento e sítio de adsorção dos representantes C1 a C3 já estão devidamente esclarecidos.

Como se pretende continuar utilizando modelos AA para as moléculas de sorbato, será aplicado o GCMC convencional que trata as moléculas de sorbato como sendo rígidas. Para validar estes resultados frente ao algoritmo GCMC configuracional dirigido onde as moléculas são flexíveis, inicialmente os modelos UA flexíveis da literatura citada serão tratados como se fossem rígidos. Caso ocorram divergências entre os dois modelos (rígido e flexível), pode-se, através do uso da técnica de minimização de energia avaliar a existência de posicionamentos de potenciais mínimos locais nas grades ou janelas em estruturas AA flexíveis das moléculas de sorbato.

Assim, inicialmente serão apresentados os estudos comparativos de modelos AA e UA para as moléculas lineares com as respectivas isotermas de adsorção, posicionamentos e sítio de adsorção. Depois a investigação segue com as moléculas ramificadas e com os casos em que potenciais mínimos locais precisem ser identificados para modelos AA de moléculas de hidrocarbonetos lineares.

6.2 Modelos e campos de força

6.2.1 Detalhes Estruturais

As moléculas de butano, n-pentano, n-hexano, 2-metil-butano e 2,3-dimetil-butano foram consideradas rígidas. O estudo baseou-se na mesma estrutura de $AlPO_4-5$ definida por Bennet et al. [51] já utilizada nos capítulos anteriores (rede estrutural AFI - hexagonal). Especial atenção foi dada as modulações ao longo da direção cristalográfica *c* durante a análise estrutural.

6.2.2 Campos de Força

Todas as simulações foram feitas com base nos potenciais de Lennard-Jones (LJ).

Como inexistem campos de força AA ajustados para o sistema de hidrocarbonetos lineares/ramificados testamos o campo de força desenvolvido no capítulo 5 e utilizado nos modelos AA do benzeno e do ciclohexano. A validação deste campo de força foi feita

através do cálculo do calor de adsorção da série investigada e posterior comparação com os valores experimentais (tabela 6.1).

Tabela 6.1 Valores experimentais e simulados do calor de adsorção a baixa concentração para o campo de força utilizado nos modelos AA.

	Calor de adsorção a baixa concentração – Valor Experimental (kcal/mol)	Calor de adsorção a baixa concentração – Valor Simulado (kcal/mol)
n-hexano	13,5 ^a ; 14,3 ^c	14,5
n-pentano	12,4 ^b	12,35
butano	10,5 ^c	10,5
2-metil-butano	13,0 ^b	14,0
2,3-dimetil-butano	15,8 ^a	15,5

a – [26] b – [25] c – [113]

Alguns calores de adsorção apresentaram ótimo acordo como é o caso do butano, n-pentano e 2,3-dimetil-butano. Outro aspecto importante é que a escala de valores simulados segue a mesma tendência 2,3-dimetil-butano > n-hexano > 2-metil-butano > n-pentano > butano revelada pelos dados experimentais.

Neste campo de força os parâmetros de interação ϵ_{ij} e σ_{ij} entre carbonos e hidrogênios foram retirados do trabalho de Jorgensen e Severance [99] que simularam benzeno líquido puro e diluído e dímeros de benzeno. Os potenciais LJ entre átomos de hidrogênio e oxigênio foram extraídos do trabalho de Bhide e Yashonath [54]. Os parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} do carbono foram ajustados de maneira que a energia de interação adsorbato-peneira molecular ficasse o mais próximo possível do calor de adsorção a baixa concentração observado experimentalmente para o benzeno em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [64]. A tabela 6.2 apresenta os parâmetros utilizados.

Tabela 6.2 Parâmetros de Lennard-Jones utilizados nos cálculos das interações dos modelos AA entre alceno-alceno e alceno-aluminofosfato.

	C	H	C – O	H – O
σ (Å)	3,55	2,42	2,99	2,71
ϵ (kcal mol ⁻¹)	0,07	0,03	0,22	0,068

Modelos UA foram aplicados às moléculas de butano, n-pentano e n-hexano. Os parâmetros para os modelos UA do butano e do n-pentano foram obtidos do trabalho de Maris et al. [110]. Neste trabalho os parâmetros entre molécula-molécula foram resultantes da simulação do equilíbrio de fase líquido-vapor para n-heptano, 2-metil-hexano, e 3-etil-pentano [114]. Os parâmetros molécula-peneira foram otimizados de forma a reproduzir a constante de Henry e o calor de adsorção a baixas concentrações para vários alcanos em silicalita. Apesar de terem sido otimizados para silicalita, os autores obtiveram bom acordo qualitativo com este campo de força nas simulações com AlPO₄-5.

O modelo UA do n-hexano é derivado do trabalho de Fox e Bates [85]. Os parâmetros molécula-molécula foram obtidos através da otimização da temperatura crítica e densidade da fase líquida de alcanos ramificados de C4 a C8 [115]. Os parâmetros molécula-peneira são os mesmos utilizados por Maris et al. [85]. Na tabela 6.3 são apresentados os parâmetros dos modelos UA. Durante as discussões denominaremos nossos modelos de UA rígidos para diferenciar dos UA flexíveis das referências anteriores [85,110].

Tabela 6.3 Parâmetros de Lennard-Jones utilizados nos cálculos dos modelos UA dos alcanos lineares.

	CH ₃ -CH ₃	CH ₂ -CH ₂	CH ₃ - O	CH ₂ - O
butano e n-pentano				
σ (Å)	3,77	3,93	3,6	3,6
ϵ (kcal mol ⁻¹)	0,195	0,093	0,159	0,115
n-hexano				
σ (Å)	3,75	3,95	3,6	3,6
ϵ (kcal mol ⁻¹)	0,194	0,091	0,159	0,115

6.2.3 Detalhes Computacionais

Os valores de adsorção e as isotermas foram calculadas em uma célula de simulação contendo 27 células unitárias (3x3x3) seguindo a mesma metodologia já aplicada no item 3.2.4 do capítulo 3.

A simulação foi realizada numa estação SGI Onyx2 também se utilizando o software Cerius2 [57]. Entre 1×10^6 a 3×10^6 interações de Monte Carlo foram executadas para permitir o cálculo das médias em condições semelhantes às utilizadas no capítulo 3. Cada corrida demorou de 3 a 5 horas de tempo de computação dependendo do sistema simulado. Novamente os modelos UA foram em média até quatro vezes mais rápidos que os modelos AA.

6.3 Resultados e discussões

6.3.1 Moléculas Lineares

6.3.1.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do n-pentano e n-hexano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ foram simuladas a 30°C . Isto permitirá a comparação com os dados experimentais de Newalkar et al. (n-pentano e n-hexano) [25,26] e Chiang et al. (n-hexano) [28]. Não foi possível identificar na literatura dados experimentais para o butano. Neste caso, utilizamos a mesma temperatura (30°C) usada no trabalho de simulação molecular de Maris et al. [110].

As isotermas são apresentadas nas figuras 6.2 e 6.3. Semelhantes ao caso dos xilenos, n-hexano e n-pentano atingem de 80% -90% do valor de saturação a baixas pressões de equilíbrio ($P/P_0 \sim 0,01$) [25]. Na isoterma do n-hexano o modelo AA mostrou ótimo acordo com os valores experimentais [28] enquanto o modelo UA rígido apresentou

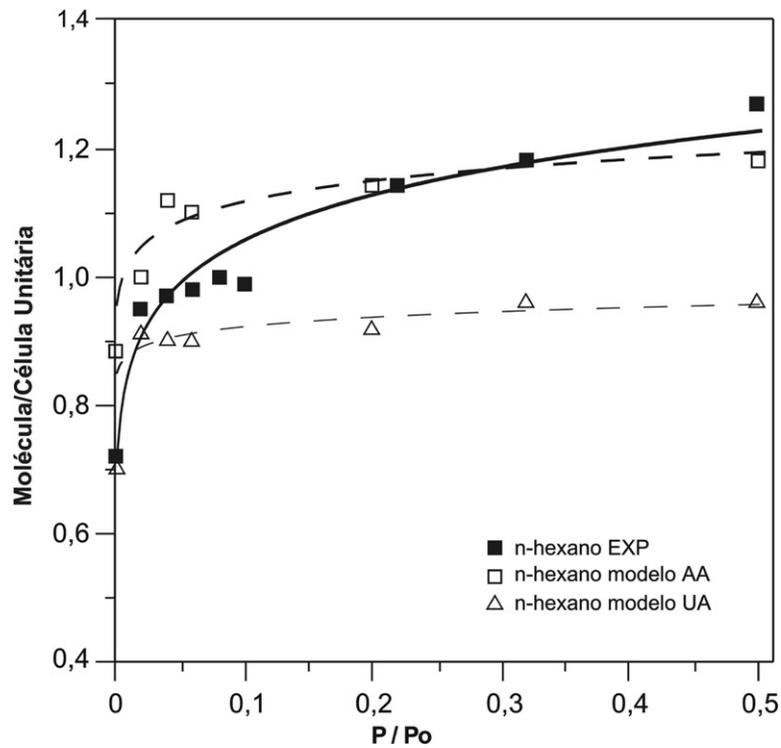


Figura 6.2 Isothermas de adsorção do n-hexano em AlPO₄-5 a 30 °C. Simulação (linhas pontilhadas); dados experimentais [28] (linha cheia).

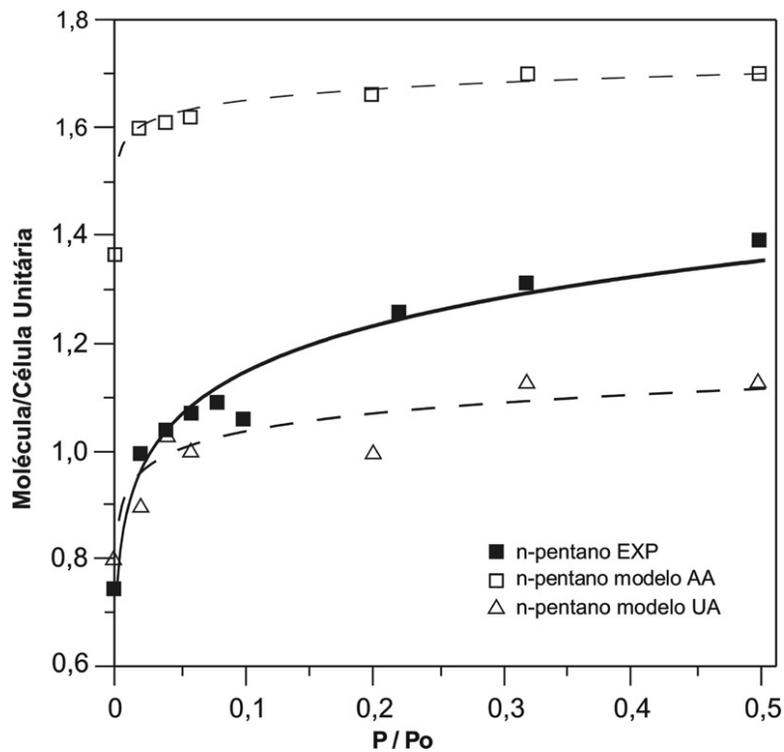


Figura 6.3 Isothermas de adsorção do n-pentano em AlPO₄-5 a 30 °C. Simulação (linhas pontilhadas); dados experimentais [25] (linha cheia).

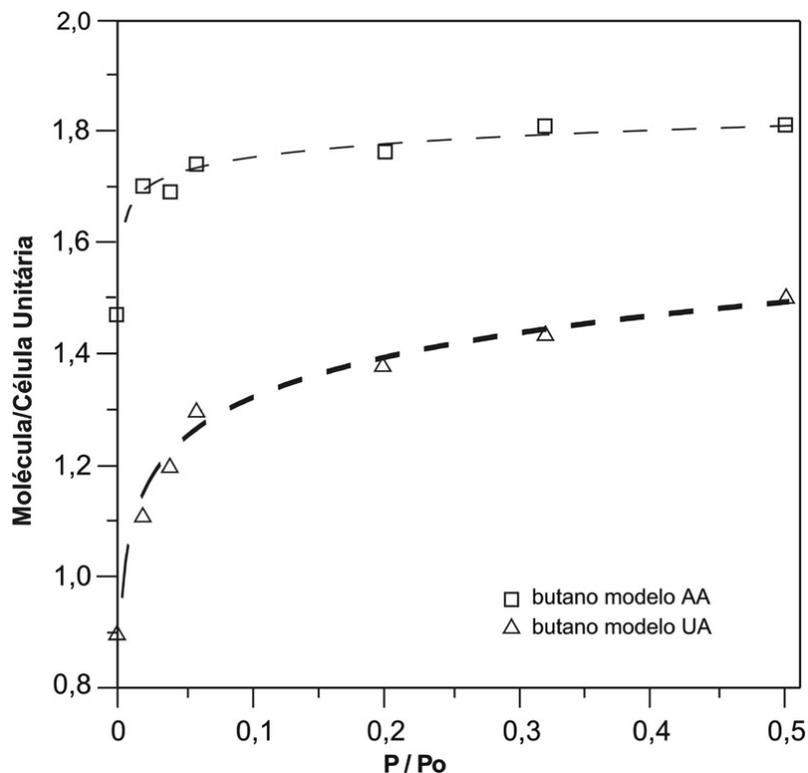


Figura 6.4 Isothermas de adsorção simuladas para o butano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$.

valores 18% menores que o experimental para $P/P_o = 0,5$ (0,96 moléculas/célula unitária). Apesar de utilizar os mesmos parâmetros, os valores encontrados para o modelo UA nesta simulação são completamente diferentes dos levantados por Fox e Bates [85]. Mesmo levando-se em conta que o modelo UA aplicado neste estudo é rígido e o dos autores era flexível o valor apresentado por eles de 2 moléculas /célula unitária é fisicamente incompatível com os diâmetros dos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

O n-pentano apresenta resultados curiosos (figura 6.3). Enquanto o modelo AA excede em 20% o valor experimental a $P/P_o = 0,5$ [25], o modelo UA rígido fica aproximadamente 20% abaixo do valor experimental para a mesma razão de pressão. O modelo UA rígido usa os mesmos parâmetros utilizados por Maris et al. [110] na sua simulação com o modelo UA flexível. Os autores encontraram valores em média 15% superiores aos dados experimentais [25]. Talvez esta diferença de adsorção entre os modelos AA rígido e flexível possa ser atribuída ao algoritmo GCMC configuracional dirigido. Nele as moléculas de n-pentano são livres para modificar sua conformação linear o que pode gerar configurações que favoreçam um maior empacotamento.

Na figura 6.4 , estão os dados dos dois modelos simulados para o butano. Novamente o modelo AA apresenta concentrações mais elevadas que o modelo UA, entretanto neste caso, nota-se um acordo razoável entre a nossa isoterma com o modelo AA rígido e a isoterma com o modelo AA flexível levantada por Maris et al. [110].

O campo de força UA rígido deu valores do calor de adsorção à baixas concentrações de 9,2 , 10,8 e 12,8 kcal/mol para butano, n-pentano e n-hexano respectivamente.

6.3.1.2 Análise Estrutural

A análise estrutural para as moléculas lineares segue a mesma metodologia já aplicada nos capítulos anteriores, apenas o posicionamento molecular agora é avaliado com base no ângulo formado entre segmento de reta gerado pelas distâncias entre os carbonos das extremidades da molécula e a direção cristalográfica c . O sítio de adsorção continua a ser determinado pela estatística dos centros de massa das moléculas durante a amostragem das configurações pelo método de Monte Carlo no ensemble grande canônico.

Pelas características específicas encontrada nestas simulações, opta-se por também incluir nesta análise estrutural a função de distribuição radial (FDR) de pares $G(r)$. Esta função dá a probabilidade de encontrar um par de átomos a uma distância r a partir de um átomo determinado, relativa a probabilidade esperada para um sistema de mesma densidade e distribuição totalmente aleatória.

$$G(r) = n_{ij}(r, r + dr)/n_{id}(r, r + dr)$$

Onde:

n_{ij} = número de pares ij que estão separados por uma distância entre r e $r + dr$.

n_{id} = número de pares equivalentes num gás ideal de mesma densidade.

Esta função será usada para avaliar distâncias ótimas entre carbonos e átomos de oxigênio da estrutura cristalina.

A figura 6.5 apresenta a distribuição de probabilidade de ângulos para o n-hexano nos modelos AA e UA. Observa-se uma coincidência de posicionamentos para os dois modelos. As moléculas se encontram aproximadamente paralelas aos canais do

aluminofosfato (ângulos de 30 a 40 °). Este posicionamento coincide parcialmente com o proposto por Newalkar et al. [26]. Apesar das moléculas estarem de uma maneira geral paralelas ao eixo c , não há necessidade delas se dobrarem para atingir o carregamento experimental. A figura 6.6 mostra a distribuição dos centros de massa indicando as janelas como sítios da adsorção tanto em um como no outro campo de força.

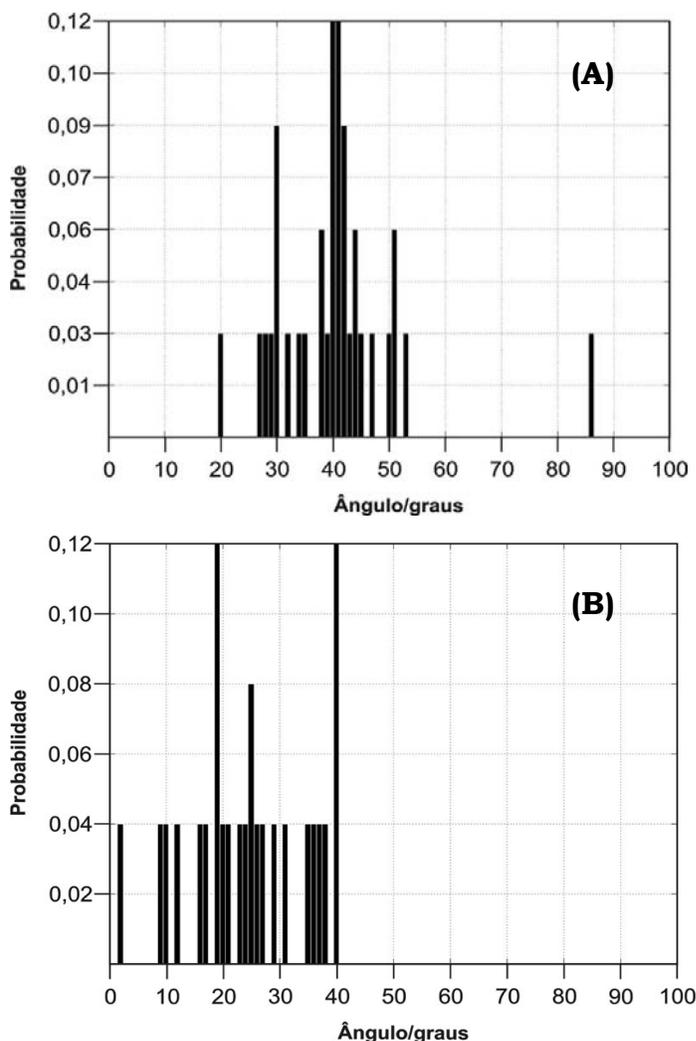


Figura 6.5 Distribuição de probabilidades dos ângulos entre o segmento de reta que liga os carbonos das extremidades e o eixo c para o modelo n-hexano AA (A) e UA (B). Os valores predominam na região de baixos ângulos (posicionamento vertical).

Como o diâmetro de grade é em média 1,0 Å maior que o diâmetro de janela, a molécula com seu centro de massa localizado na janela tem mais espaço para inclinar-se obtendo um carregamento de 1,18 moléculas/célula unitária sem necessariamente assumir conformação retorcida.

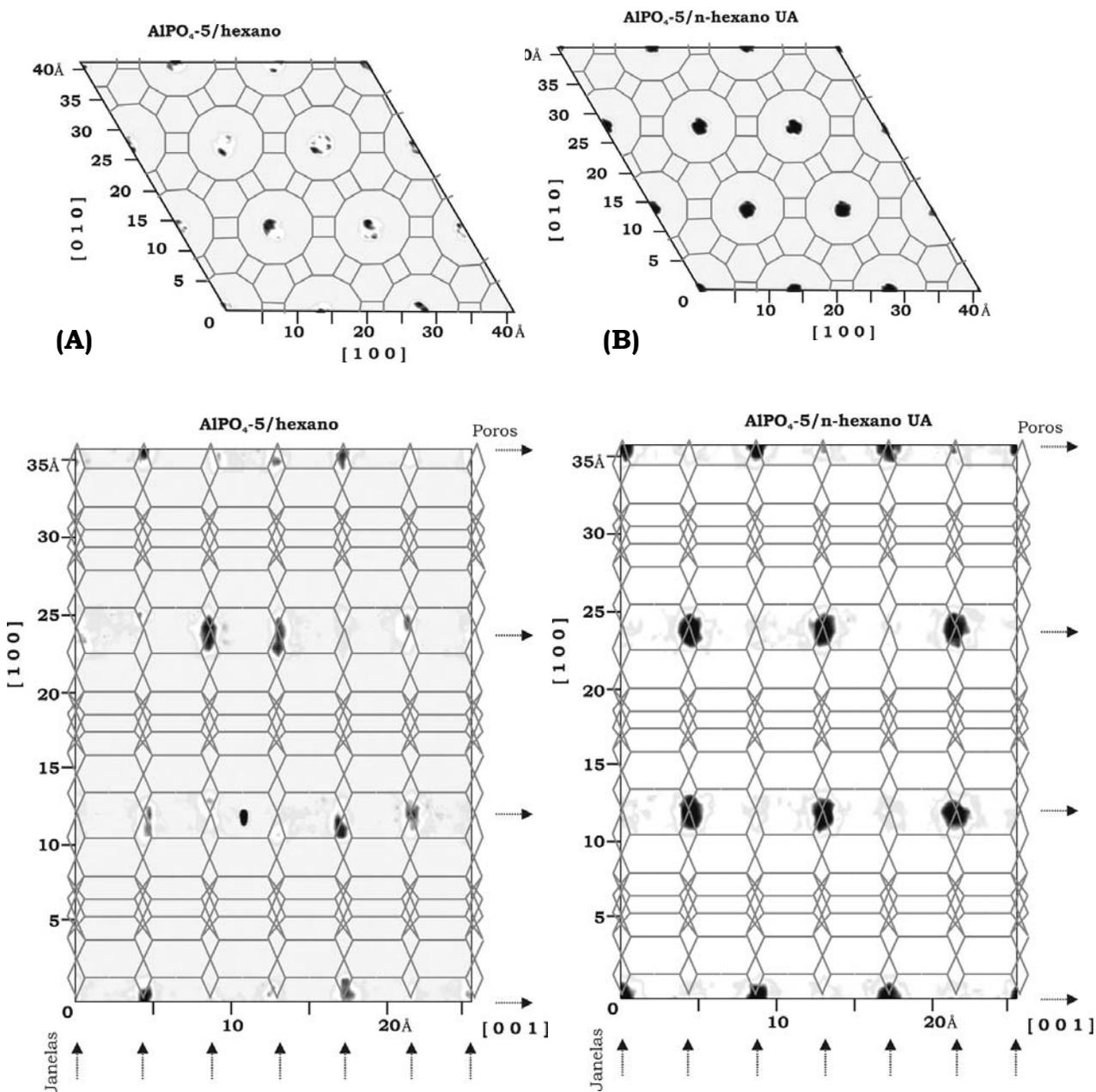


Figura 6.6 Vista da célula de simulação 3x3x3 do sistema $\text{AlPO}_4\text{-5/n-hexano}$ com respectiva estatística da localização dos centros de massa para os modelos n-hexano AA (A) e UA (B). Células superiores projetadas sobre o plano (0 0 1). Células inferiores projetadas sobre o plano (0 1 0). Observe o posicionamento dos centros de massa do n-hexano na região janelas para os dois modelos. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

Pode-se também observar que as janelas são visitadas com mais frequência no modelo UA do que no modelo AA. Isto indica uma menor energia de ativação no modelo UA fazendo com que as moléculas se movam mais livremente.

Durante esta e as seguintes análises estruturais notou-se que a forte interação entre os radicais metila dos xilenos e os oxigênios da grade na posição O3 identificados no capítulo 4 tem sua contrapartida nas moléculas lineares. Uma relação semelhante foi identificada entre os $-CH_3$ das extremidades das moléculas lineares e os oxigênios da grade.

Esta interação é o que determina o ângulo de inclinação da molécula de n-hexano. Bhide e Yashonath [112] no seu estudo de dinâmica molecular com n-pentano, avaliaram a energia potencial média para os grupos $-CH_2$ e $-CH_3$. Eles encontraram que enquanto cada grupo $-CH_3$ contribuía com 5,5 Kcal/mol os outros grupos contribuía com apenas 2,8 Kcal/mol. Através da medida da média da função de distribuição radial entre os carbonos da extremidade e os oxigênios da grade, encontrou-se uma distância ótima de aproximadamente 3,8 Å como mostra a figura 6.7-A. Assim, uma vez posicionada na jane-

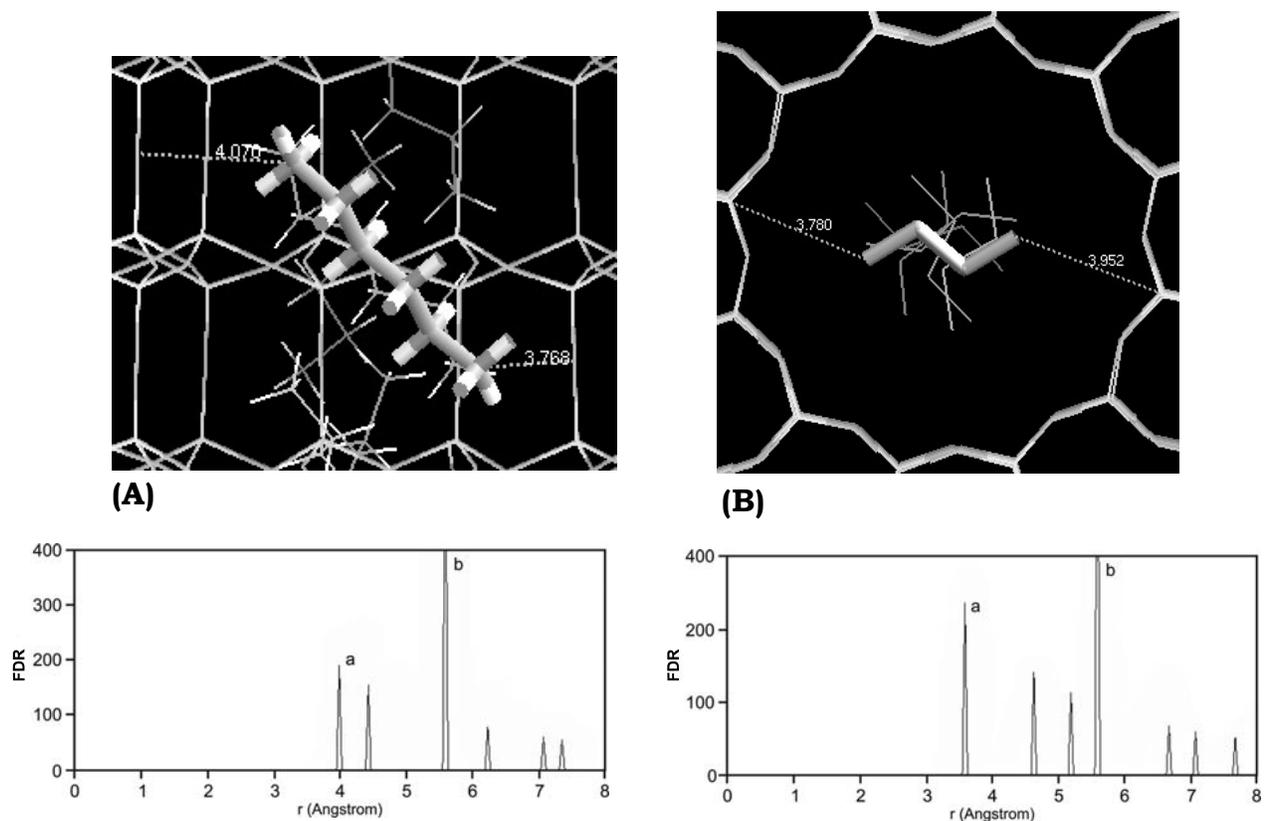


Figura 6.7 (A) Vista lateral do poro exibindo o posicionamento característico vertical do n-hexano (modelo AA) com respectiva FDR. A molécula inclina-se em função da interação $-CH_3/O$. (B) Vista superior do poro exibindo o posicionamento horizontal característico da molécula de butano (modelo UA) e respectiva FDR. Ambos os modelos interagem fortemente com os oxigênios da região de grade. O pico “a” nos gráficos representa a distância média entre os carbonos das extremidades e os oxigênios da região de grades. O pico “b” é a distância oxigênio-oxigênio.

la, a molécula inclina-se de forma a otimizar a interação $-\text{CH}_3/\text{O}$. Esta interação resulta na distância ótima levantada pela média da função de distribuição radial e no respectivo ângulo de inclinação da molécula.

A figura 6.8 apresenta a distribuição de probabilidade de ângulos para o butano para os dois campos de força. A distribuição é mais uniforme para o modelo AA e tem uma maior dispersão no modelo UA rígido. Em ambos modelos predomina moléculas na posição horizontal (aproximadamente perpendicular ao eixo c). A análise da estatística dos centros de massa (figura 6.9) mostra nos dois modelos as grades como sítios de adsorção.

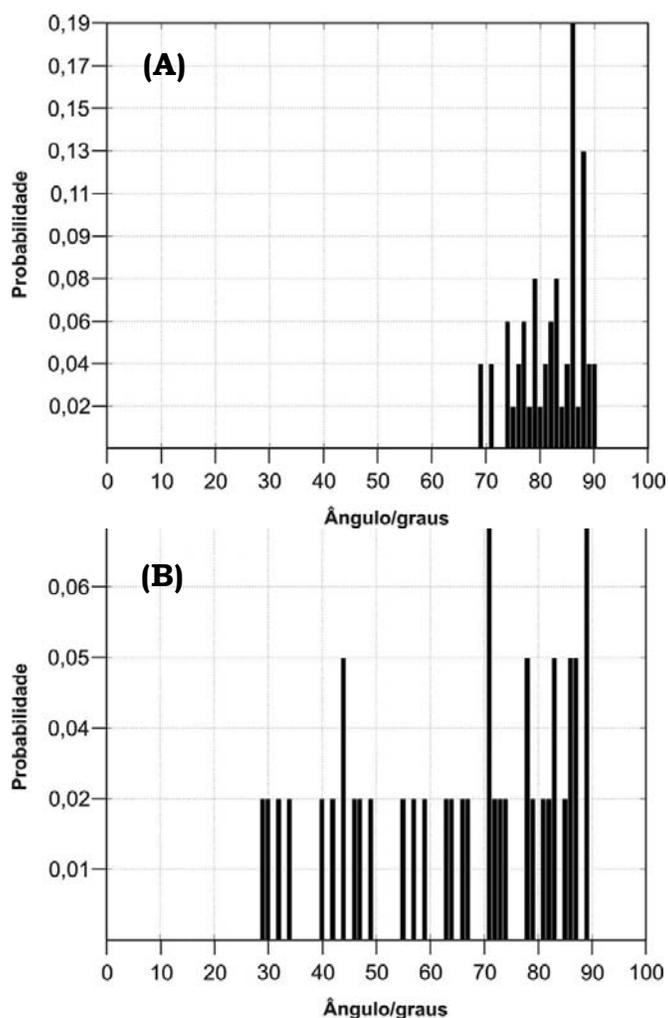


Figura 6.8 Distribuição de probabilidades dos ângulos entre o segmento de reta que liga os carbonos das extremidades e o eixo c para o modelo butano AA (A) e UA (B). Os valores predominam na região de altos ângulos (posicionamento horizontal).

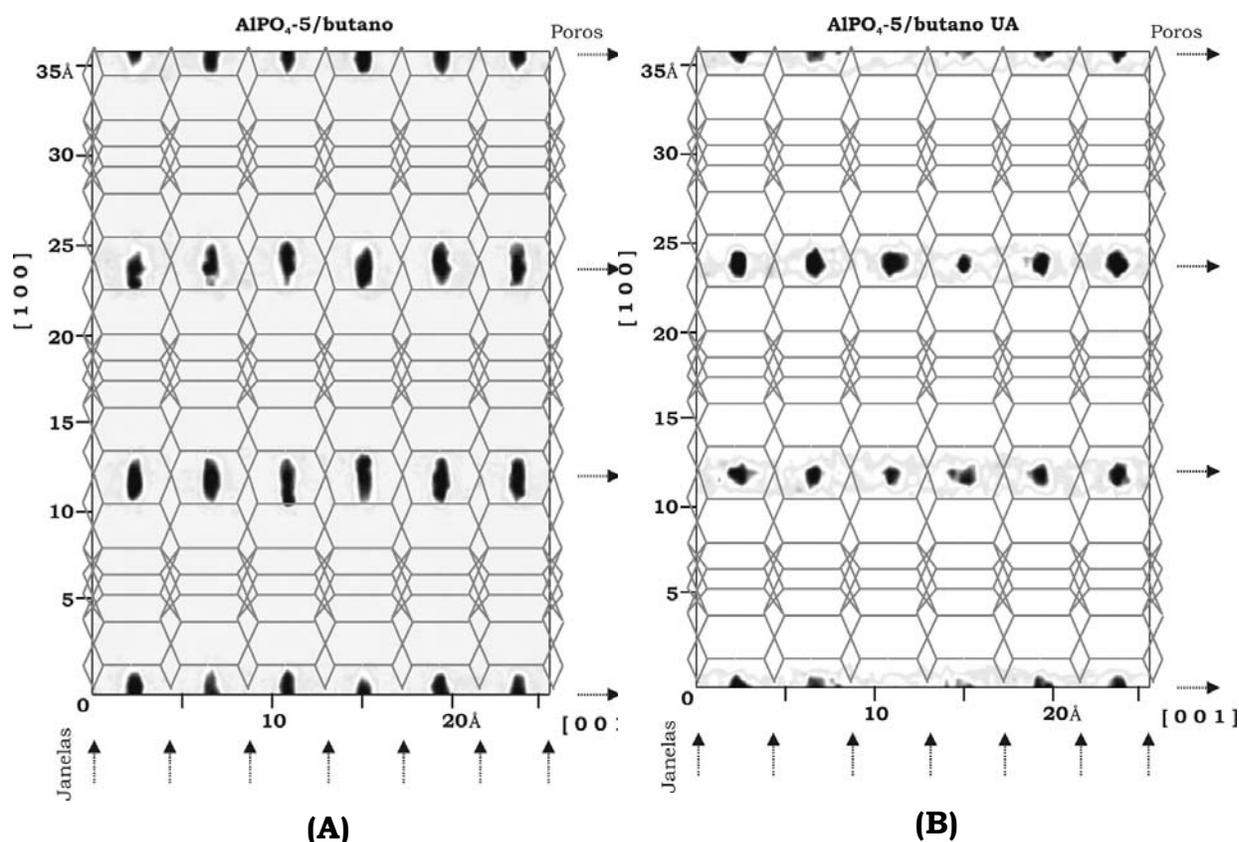


Figura 6.9 Vista da célula de simulação 3x3x3 do sistema $\text{AlPO}_4\text{-5/butano}$ com respectiva estatística da localização dos centros de massa para os modelos butano AA (A) e UA (B). Células projetadas sobre o plano (0 1 0). Observe o posicionamento dos centros de massa do butano na região de grades para os dois modelos. Áreas escuras são de alta ocorrência de centros de massa.

Novamente o posicionamento é influenciado pela interação entre os grupos $-\text{CH}_3$ das extremidades e os oxigênios das grades. A média da função de distribuição radial mostra uma distância ótima de 3,5 Å entre os carbonos do grupo $-\text{CH}_3$ e os oxigênios da grade (figura 6.7-B). A menor dispersão das posições horizontais no modelo AA provavelmente é responsável pelos valores maiores de concentração observados na isoterma de adsorção.

As moléculas de n-pentano apresentaram um comportamento complexo. Enquanto no modelo AA a distribuição de probabilidade de ângulos mostra que as moléculas estão posicionadas quase que perpendiculares ao eixo c (posicionamento horizontal), elas se encontram na posição vertical no modelo UA (veja figura 6.10). A análise da estatística dos centros de massa também mostra resultados discordantes entre os dois campos de força

(figura 6.11). Enquanto no modelo AA as grades são sítios de adsorção claramente definidos, no modelo UA não se consegue definir os sítios de adsorção, em concordância com os resultados obtidos por Maris et al. [110].

O empacotamento horizontal do modelo AA é responsável pelas altos valores na isoterma de adsorção. Enquanto o posicionamento vertical do modelo UA provoca uma queda na quantidade de moléculas adsorvidas. No caso do modelo UA flexível usado por Maris et al. [110] a possibilidade da molécula habitar qualquer região do poro associada a liberdade de rotacionar, ajustando ângulos e crescimento lateral, deve ter resultado nos valores registrados de 15% mais adsorção que o valor experimental de referência.

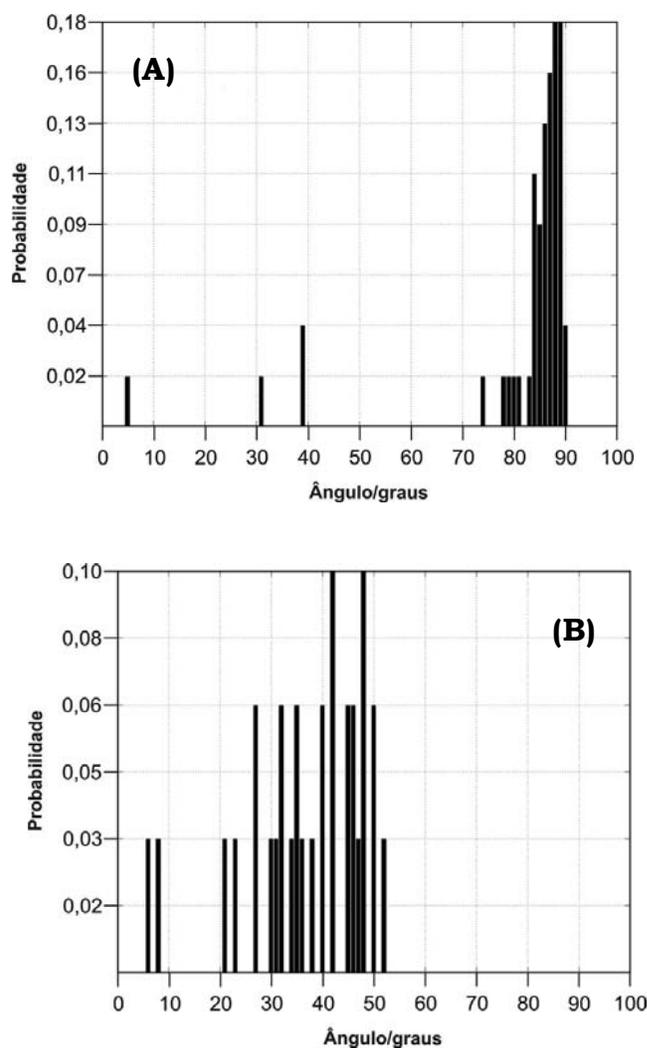


Figura 6.10 Distribuição de probabilidades dos ângulos entre o segmento de reta que liga os carbonos das extremidades e o eixo c para o modelo n-pentano AA (A) e UA (B). No modelo AA predomina o posicionamento horizontal enquanto no modelo UA predomina o vertical.

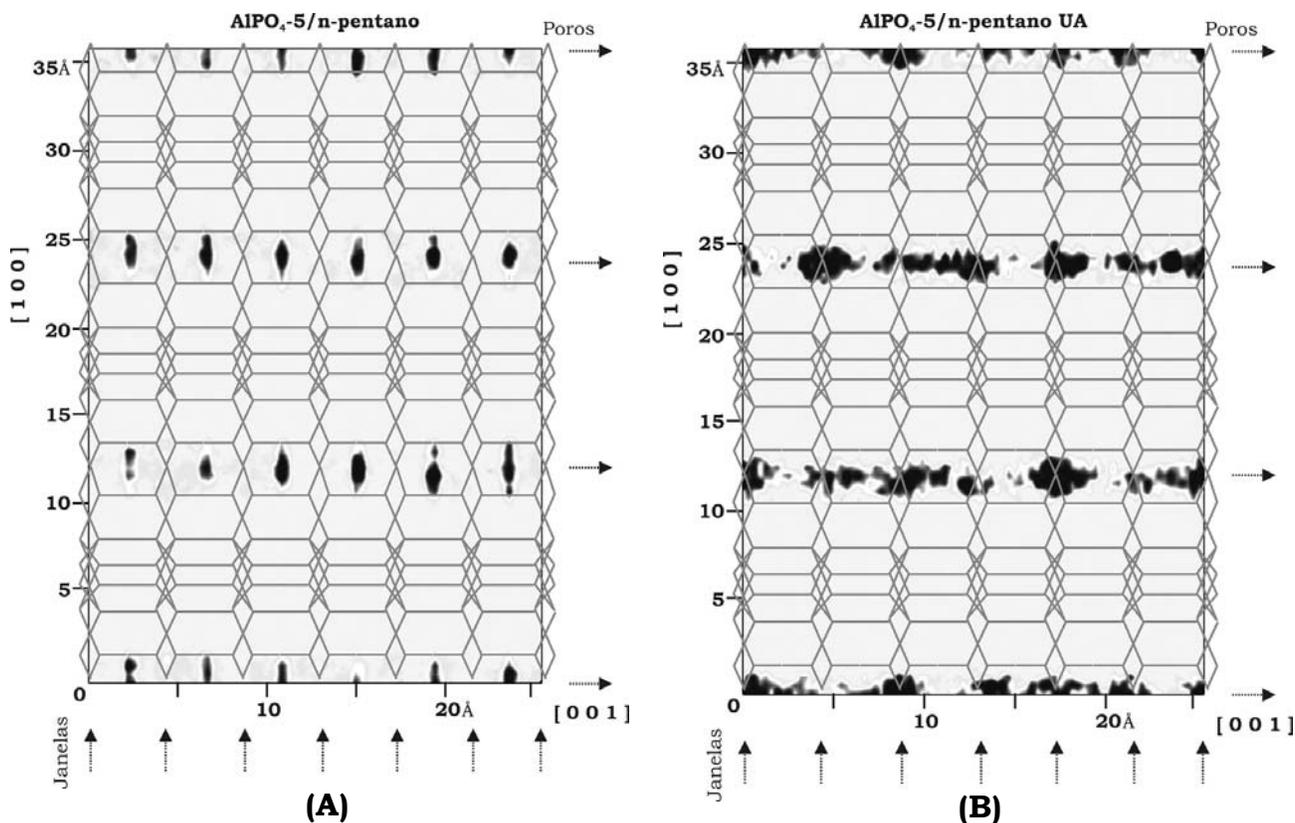


Figura 6.11 Vista da célula de simulação 3x3x3 do sistema $\text{AlPO}_4\text{-5/n-pentano}$ com respectiva estatística da localização dos centros de massa para os modelos n-pentano AA (A) e UA (B). Células projetadas sobre o plano (0 1 0). Enquanto no modelo AA as grades são definidas claramente como sítio da adsorção no modelo UA a molécula parece adsorver por toda a extensão do poro.

Foram feitas simulações à baixa concentração do modelo AA que resultaram em preferência pelo posicionamento vertical (65% das moléculas) semelhante ao sugerido pelo modelo UA. Com um pequeno aumento da concentração o posicionamento horizontal de alto ângulo é favorecido e passa a predominar no cristal.

6.3.1.3 Valores discordantes no n-pentano

No n-pentano encontraram-se as maiores divergências entre os dois modelos de campos de força. Eles divergem nas concentrações das isotermas de adsorção, no posicionamento das moléculas e na localização dos sítios de adsorção. Com relação ao modelo UA rígido e o modelo UA flexível, diferente do butano, que tem um acordo

razoável com os valores adsorvidos levantados por Maris et al. [110], o n-pentano também diverge consideravelmente neste particular.

Como o modelo AA resultou numa isoterma muito superior a experimental e frente as divergências entre o modelo UA rígido e flexível resolveu-se pesquisar a existência de posicionamentos de potenciais mínimos locais nas grades ou janelas com o modelo do n-pentano AA usando a mesma técnica de minimização já aplicada no capítulo 4.

Bhide e Yashonath [112] no seu estudo de dinâmica molecular com um modelo de n-pentano UA flexível haviam identificado uma estrutura mais linear que era predominante nas posições de janela e uma estrutura levemente retorcida que predominava nas regiões de grades. O presente estudo de minimização foi realizado posicionando-se moléculas lineares de n-pentano AA (iguais as que foram usadas na simulação) na vertical e na horizontal nas posições de grade e janelas e registrando o resultado final do potencial mínimo local definido após um intervalo de 1500 interações.

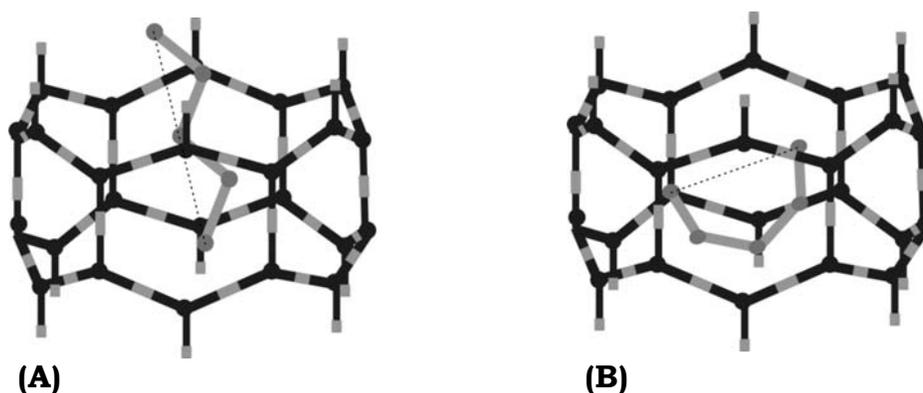


Figura 6.12 Posicionamentos vertical (A) e horizontal (B) encontrados para as moléculas de n-pentano nas regiões de janela e grade respectivamente. A molécula na figura B apresenta-se dobrada.

Semelhante aos dados de Bhide e Yashonath [112], identificou-se para moléculas AA de n-pentano uma estrutura mais linear que posicionava-se verticalmente nas janelas com ângulo de inclinação semelhante ao do n-hexano com potencial médio de 12,8 kcal/mol e distância entre carbonos de 5,05 Å (a distância inicial era de 4,57 Å). Nas

grades uma estrutura mais retorcida foi encontrada com potencial médio de 11,9 kcal/mol e distância entre carbonos de 3,47 Å (figura 6.12).

Estes resultados indicam que para um campo de força descrever adequadamente a adsorção de n-pentano em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ele deve permitir a co-existência das duas estruturas dentro dos poros do aluminofosfato. Sabe-se que a concentração adsorvida é mais sensível ao parâmetro energético ϵ do que o parâmetro dimensional σ . Desta forma o campo de força AA demonstra um valor excedente no seu parâmetro energético, assim como o modelo UA flexível (conforme demonstra os dados levantados por Maris et al.[110]) já que ambos apresentaram valores adsorvidos acima dos valores experimentais.

Devido as grandes variações de propriedades do n-pentano frente aos diferentes campos de força testados, examinou-se se haveria no sistema de moléculas lineares evidência do efeito de levitação como foi encontrado no capítulo 5 com as moléculas cíclicas.

Aplicou-se a mesma equação do capítulo 5 (abaixo) que também foi empregada no trabalho dinâmica molecular com n-pentano [112] para o cálculo da razão de levitação.

$$\gamma = \frac{2^{7/6} \sigma_{gh} + l}{\sigma_w}$$

Na equação, σ_{gh} é o parâmetro de interação H-O que relaciona o adsorbato com a peneira e σ_w é o diâmetro do poro definido como a distância centro a centro dos oxigênios diametralmente opostos. No trabalho de Bhide e Yashonath [112] o objetivo era comparar n-pentano com 2-metil-butano, assim, l foi definido como o diâmetro da seção transversal da molécula projetada sobre um plano perpendicular ao segmento que liga os carbonos da extremidade. Para o presente estudo, o diâmetro da seção transversal obtido desta forma seria o mesmo nas moléculas de butano, n-pentano e n-hexano. Assim, definiu-se como medida característica o comprimento l da molécula quando ela é projetada num plano paralelo ao segmento que liga os carbonos das extremidades (veja figura 6.13).

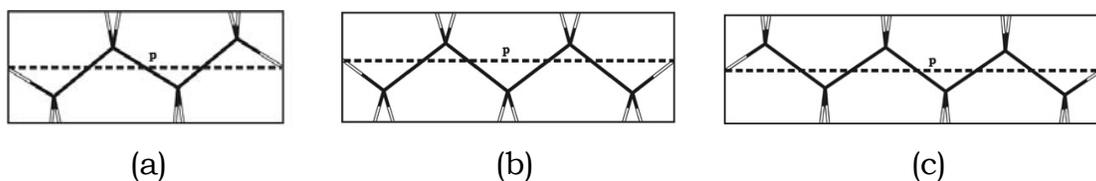


Figura 6.13 Desenho esquemático mostrando a projeção no plano paralelo ao segmento que liga os carbonos das extremidades (a= butano, b= n-pentano e c= n-hexano). A dimensão “p” do retângulo, resultante da projeção, foi utilizada nos cálculo da razão de levitação.

Na tabela 6.4 estão os valores dos parâmetros calculados para o $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e as respectivas moléculas de adsorbatos para os modelos AA. Observa-se que semelhante ao que ocorreu no estudo das moléculas cíclicas, o n-pentano possui razão de levitação próxima a 1 enquanto butano e n-hexano se afastam da unidade.

Esta talvez seja a explicação para a grande disparidade de resultados encontrados quando se utiliza de diferentes campos de força para descrever os dados de equilíbrio das moléculas de n-pentano.

Tabela 6.4 Dimensões e razões de levitação para as moléculas de butano, n-pentano e n-hexano (a partir dos dados do modelo AA).

	$\sigma_w (\text{Å})$	$\sigma_{gh} (\text{Å})$	$l (\text{Å})$	γ
Butano	11,2	2,71	5,1	0,9
n-pentano	11,2	2,71	5,8	1,0
n-hexano	11,2	2,71	6,8	1,15

6.3.2 Moléculas Ramificadas

As isotermas de adsorção simuladas a 30 °C para ambas moléculas ramificadas apresentaram concentrações de 10 a 12% maiores que as experimentais [25,26] para $P/P_0 = 0,5$. Apesar de superiores, os valores simulados mantiveram a mesma razão de proporção entre os valores experimentais de aproximadamente 1,1 (veja tabela 6.5).

Tabela 6.5 Concentrações simuladas (SM) e experimentais (EXP) das moléculas ramificadas a $P/P_0 = 0,5$

	Moléculas /célula unitária $P/P_0 = 0,5$ (SM)	Moléculas /célula unitária $P/P_0 = 0,5$ (EXP ^a)
2-metil-butano	1,63	1,47
2,3-dimetil-butano	1,5	1,33

a – [25,26]

Na simulação com base em dinâmica molecular [112], os autores observam que apesar de usar um modelo UA flexível, a molécula de 2-metil-butano se comporta tal qual outras moléculas rígidas como benzeno e metano. É de se esperar que isto também seja verdadeiro para 2,3-dimetil-butano e que um modelo rígido como o que estamos usando neste estudo não apresente variações de comportamento frente a um modelo flexível.

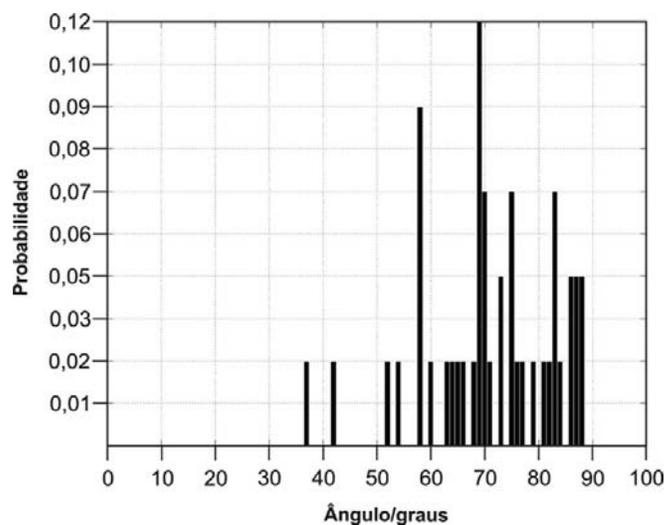


Figura 6.14 Distribuição de probabilidades dos ângulos entre o segmento de reta que liga os carbonos das extremidades (C1 a C4) e o eixo c para o modelo 2,3-dimetil-butano. Predominam os posicionamentos horizontais. Um gráfico semelhante ocorre para o 2-metil-butano.

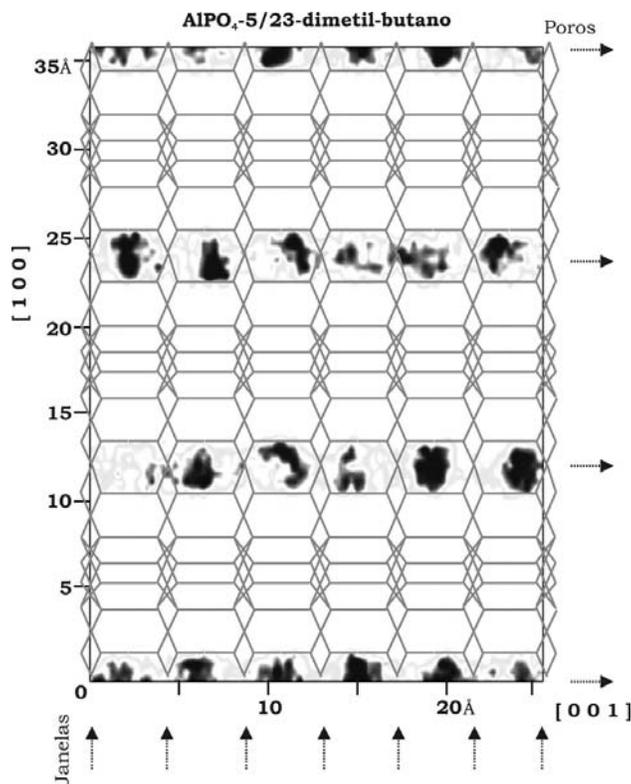


Figura 6.15 Vista da célula de simulação 3x3x3 do sistema $\text{AlPO}_4\text{-5/2,3-dimetil-butano}$ com respectiva estatística da localização dos centros de massa. Células projetadas sobre o plano (0 1 0). Os sítios de adsorção são definidos na região de grades. As moléculas aproximam-se das janelas para otimizar as interações $-\text{CH}_3/\text{O}$.

O ângulo medido entre o segmento de reta ligando os carbonos C1 e C4 e a direção c , mostram que as moléculas posicionam-se horizontalmente com ângulo médio de 75° (figura 6.15). A análise da estatística dos centros de massa revela as grades como sítios de adsorção para ambas as moléculas (figura 6.15).

Novamente aqui notamos a importância da interação dos grupos $-\text{CH}_3$ como os oxigênios da grade. É interessante observar que enquanto nas moléculas lineares a otimização era feita apenas entre os grupos das extremidades, agora ela é distribuída por 3 grupos no caso da molécula de 2-metil-butano e por quatro grupos na molécula de 2,3-dimetil-butano. Este “esforço” de otimização no 2,3-dimetil-butano faz com que a molécula se posicione muito próxima das janelas como mostra a estatística dos centros de massa (figura 6.15). Uma imagem desta configuração típica pode ser vista na figura 6.16.

A análise das distâncias ótimas mostra que elas aumentaram. Enquanto as moléculas lineares posicionavam-se numa faixa de distâncias ótimas que ia de 3,4 a 3,9 Å, nas moléculas ramificadas esta faixa sobe para 4,0 a 4,5 Å.

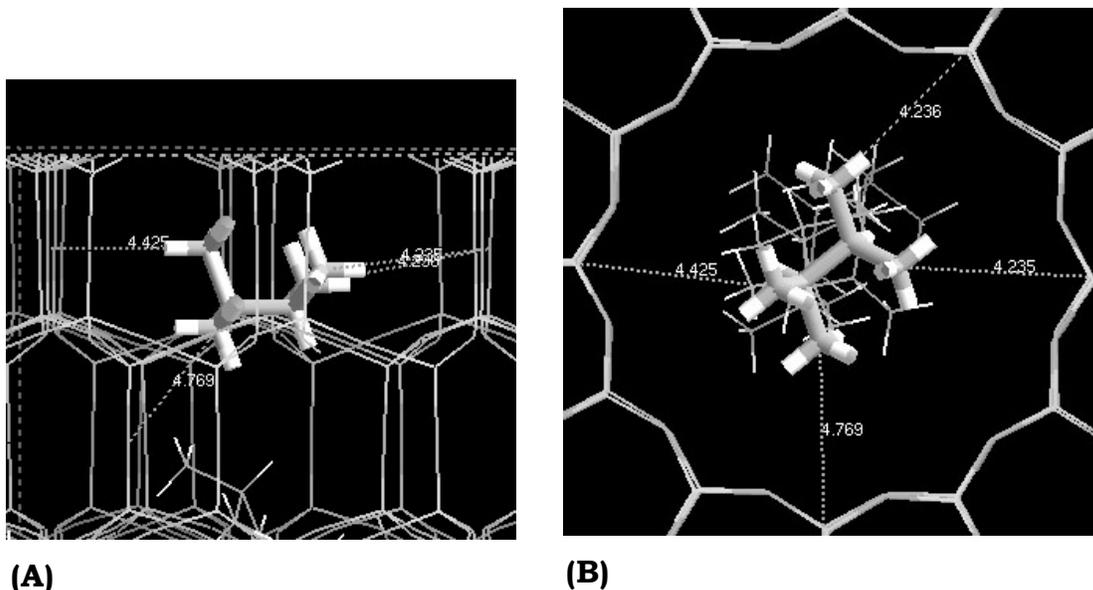


Figura 6.16 Vista lateral e superior do posicionamento horizontal típico das moléculas de 2,3-dimetil-butano nos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Observe a proximidade da molécula à janela.

6.4 Conclusões

O n-hexano situa-se paralelamente ao eixo cristalográfico c como sugeria os dados experimentais de Newalkar et al. [26] e a simulação de Fox e Bates [85]. Demonstrou-se que o ângulo de inclinação das moléculas é determinado pela otimização da distância $-\text{CH}_3/\text{O}$ e que o sítio de adsorção preferencial situa-se nas janelas. Ao contrário do que supunha Newalkar et al. [26] e Chiang et al. [28] a molécula não precisa se dobrar para atingir a concentração observada experimentalmente como está demonstrado pela boa concordância entre a isoterma simulada com o modelo AA e a isoterma experimental [28]. Aplicou-se o mesmo grupo de parâmetros utilizados por Fox e Bates [85] na simulação do modelo UA rígido e obteve-se uma concentração máxima da fase adsorvida de apenas 0,96 moléculas por célula unitária contra 2,0 da simulação realizada pelos autores. Não está clara a razão

destes resultados discordantes. Duas moléculas de n-hexano por célula unitária é um valor fisicamente incompatível com as dimensões dos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

As maiores discrepâncias foram encontradas durante a avaliação dos dados de equilíbrio do n-pentano. A simulação com modelo AA evidenciou um novo padrão de posicionamento horizontal que predomina a altas concentrações. O modelo AA também apresentou o padrão vertical sugerido por Newalkar et al. [26] e Fox e Bates [85] mas ele predominava apenas na região de baixa concentração. Observou-se que para o modelo UA rígido somente ocorre o padrão vertical. Enquanto no modelo AA as grades são definidas como sítios de adsorção, no modelo UA rígido não se pode divisar demarcação para os sítios de adsorção. Nem o campo de força AA nem o UA rígido ou flexível foram capazes de descrever a isoterma de adsorção experimental. Da pesquisa de potenciais mínimos locais com o modelo AA, sugere-se que um campo de força adequado para este sistema deve prever a coexistência dos dois posicionamentos como também indica os estudos de dinâmica molecular [112].

O efeito de levitação apresentado no estudo das moléculas cíclicas no capítulo 5 pode servir para explicar a grande sensibilidade do n-pentano aos campos de força. Uma estimativa da razão de levitação entre as moléculas de butano, n-pentano e n-hexano mostrou que o n-pentano tende a unidade enquanto as outras duas moléculas afastam-se dela.

O n-butano apresentou posicionamento predominantemente horizontal tanto no modelo AA como no modelo UA rígido. As grades se apresentaram como sítios de adsorção em ambos os modelos.

As moléculas ramificadas posicionam-se horizontalmente e seus sítios de adsorção são as grades. As concentrações adsorvidas simuladas em $P/P_0 = 0,5$ apresentaram concentrações em torno de 10% maiores que as experimentais [25,26] mas com mesma razão de proporcionalidade que essas.

A forte interação entre os grupos $-\text{CH}_3$ das extremidades e os oxigênios das grades esteve presente em todos os modelos (AA e UA). Esta interação influenciava tanto o posicionamento como ajudava na definição de sítios de adsorção para moléculas lineares e ramificadas.

Capítulo 7

Conclusões Finais

Ao longo deste trabalho objetivou-se a compreensão de fenômenos da adsorção com potencial de utilização em técnicas de separação. Os fenômenos estudados eram conhecidos na prática mas incertas eram as suas causas. Técnicas de simulação molecular foram aplicadas para promover “insights”, descobrir fatos novos e desenvolver uma estratégia de abordagem de problemas desta mesma classe para uso futuro ou mesmo satisfação de curiosidade sobre determinado sistema.

No capítulo 2 foi utilizado um método aproximado em busca de uma explicação para a causa da orto-seletividade entre os isômeros C_8 nas peneiras aluminofosfatadas. Concluiu-se que:

- O estudo do valor da interação entre xilenos–aluminofosfatos, e xilenos–xilenos mostrou a predominância da primeira interação e não da segunda como se pensava anteriormente.

- Apesar dos aluminofosfatos possuírem topologia em uma dimensão, a superfície interna dos poros não é uniforme. Regiões mais estreitas (janelas) e regiões mais largas (grades) ocorrem sequencialmente ao longo dos canais.

- A orto-seletividade dos isômeros C_8 em $AlPO_4-5$ são causadas pela forte interação xileno-peneira e pela modulação dos canais. Este conjunto de fatores determina o posicionamento das moléculas dentro dos poros. Para o orto-xileno este microambiente provoca um posicionamento face-a-face na região das grades, enquanto o para-xileno é conduzido a posicionar-se verticalmente nas janelas. Esta diferença de posicionamento dá uma vantagem de carregamento 50% maior para o o-xileno.

- Janelas e grades são sítios de adsorção nos aluminofosfatos. Anteriormente apenas as grades eram reconhecidas como tal.

- De uma maneira geral, moléculas grandes são mais insensíveis do que moléculas pequenas ao tipo de campo de força utilizado.

Prosseguindo a investigação sobre orto-seletividade, desenvolveu-se um campo de força otimizado para o sistema xilenos-aluminofosfatos e estendeu-se a presente pesquisa para as outras peneiras da família. Assim, no capítulo 3 chegou-se as seguintes conclusões:

- O novo campo de força proposto apresentou ótima reprodutibilidade entre as peneiras aluminofosfatadas.

- Além da energia xileno-aluminofosfato ser favorável ao posicionamento face-a-face, o estudo da variação do calor de adsorção com o carregamento mostrou que, após 1 molécula por célula unitária, este posicionamento recebe uma vantagem energética extra da interação xileno-xileno de 15%. Esta contribuição inexistente no caso do p-xileno que se posiciona verticalmente.

- A peneira $\text{AlPO}_4\text{-8}$ adsorve preferencialmente o o-xileno (14% mais que p-xileno). A peneira VPI-5 não apresentou adsorção preferencial para nenhum dos xilenos.

- A orto-seletividade no $\text{AlPO}_4\text{-8}$ é causada pelo mesmo posicionamento face-a-face do o-xileno. Como este posicionamento não é favorecido na peneira VPI-5 ela não apresenta orto-seletividade.

- Também nas peneiras $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e VPI-5 a variação dos diâmetros dos canais associada a interação xileno-aluminofosfato determina a configuração molecular dentro dos poros.

O capítulo 4 encerra os estudos de orto-seletividade em xilenos quando foi investigado o problema das discordâncias entre dados experimentais e simulados na peneira $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Enquanto os dados experimentais evidenciavam orto-seletividade, a simulação com os campos de força aproximado e otimizado não indicavam nenhum tipo de adsorção preferencial. Este resultado fez com que fosse utilizado um novo algoritmo GCMC dirigido pelo potencial energético. O potencial foi avaliado previamente por um átomo de prova no volume dos poros. Obtiveram-se resultados parcialmente bem sucedidos com este novo algoritmo. Os testes de transferibilidade feitos no capítulo 3 revelaram o comportamento anômalo do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ com relação aos calores de adsorção experimentais e

simulados (benzeno e o-xileno). Esta descoberta resultou na proposta de uma possível distorção/mudança de estrutura para o $\text{AlPO}_4\text{-11}$ ao adsorver xilenos. Concluiu-se portanto, com os estudos que:

- A adsorção de xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-11}$ só pode ser adequadamente amostrada num ensemble grande canônico através de algoritmos GCMC dirigidos.

- o mecanismo que provoca orto-seletividade em $\text{AlPO}_4\text{-11}$ se dá por um menor comprimento da molécula de o-xileno na direção cristalográfica c. Neste sentido ele difere do mecanismo das outras peneiras estudadas ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-8}$ e VPI-5). Nelas a orto-seletividade é obtida pelo posicionamento característico face-a-face do o-xileno.

- A variação dos diâmetros dos canais associado a interação molécula-cristal é quem determina a configuração molecular dentro dos poros, os respectivos sítios de adsorção e a adsorção preferencial do o-xileno em todas as peneiras estudadas.

- Os radicais metila dos xilenos, de uma forma geral, interagem fortemente com os oxigênios da grade. No caso do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ esta interação se dá com os oxigênios na região de grade na posição O3.

- O cristal de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ distorce ao adsorver xilenos. O mecanismo de distorção está associado a forte interação dos radicais metila com os oxigênios da grade na posição O3.

Os capítulos 5 e 6 foram voltados para outras moléculas de hidrocarbonetos também de interesse nos processos industriais que envolvem fenômenos de adsorção. Analisou-se inicialmente o comportamento de moléculas cíclicas e posteriormente moléculas lineares e ramificadas. Nestas investigações interessava estabelecer sítios de adsorção e posicionamentos e também avaliar a sensibilidade do adsorbato aos diversos modelos de campos de força utilizados na literatura. As peneiras unidimensionais são o ambiente ideal para estes estudos já que não sofrem interferências como as peneiras de dimensões superiores. Concluiu-se o seguinte:

- O benzeno pode posicionar-se tanto paralelamente ao eixo c como face-a-face. Apenas o posicionamento face-a-face era proposto na literatura.

- Nas condições simuladas, ao contrário do que a literatura propunha para o ciclohexano, as moléculas não demonstraram nenhum tipo de ordenação particular assumindo configurações aleatórias que formam ângulos de 0 a 90° com o eixo c.

- Os campos de força AUA são uma alternativa viável aos campos de força UA. Fornecem um modelo mais realístico a um custo de tempo de CPU equivalente.

- A condição geométrica crítica denominada “efeito levitação” pode estar relacionada ao fato do o-xileno ser menos sensível a variação de campos de força do que as moléculas de benzeno e ciclohexano.

- n-hexano e butano posicionam-se respectivamente, paralelamente e horizontalmente com relação ao eixo cristalográfico c.

- n-hexano adsorve preferencialmente na região das janelas e butano na região de grades.

- As moléculas ramificadas testadas posicionam-se horizontalmente com relação ao eixo c na região de grades.

- n-pentano apresenta um comportamento complexo quanto ao posicionamento e sítios de adsorção. Nenhum dos campos de força testados foi capaz de prever a sua isoterma de adsorção.

- O n-pentano nos poros do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ possui duas estruturas estáveis, uma mais linear nas posições de janelas e outra mais retorcida na região de grades. Um campo de força deve ser capaz de prever ambas as estruturas para descrever adequadamente seu comportamento no equilíbrio.

- O comportamento complexo do n-pentano pode estar relacionado, como no caso das moléculas cíclicas, a condição geométrica crítica do efeito levitação.

- Em todos os modelos lineares e ramificados testados uma forte interação entre os grupos $-\text{CH}_3$ das extremidades das moléculas e os oxigênios das grades influenciou o posicionamento e os sítios de adsorção. Esta interação é equivalente a descoberta nos xilenos entre o radical metila e os oxigênios da grade.

Futuros Trabalhos

O estabelecimento do mecanismo que provoca a orto-seletividade permite agora que se busque peneiras com características semelhantes ao $\text{AlPO}_4\text{-5}$ que possam resultar em propriedade de seletividade semelhante ou mesmo superiores a esta peneira. A simulação molecular é a ferramenta ideal para esta busca, pré-selecionando potenciais candidatas para os ensaios experimentais.

Todos os cálculos no presente estudo foram realizados sem considerar os efeitos das interações eletrostáticas. Apesar de não contribuírem significativamente na energia de interação total, a adoção de cargas na peneira e nas moléculas pode alterar posicionamentos em alguns dos sistemas por nós estudados. A inclusão de cargas também poderia resultar em melhores acordos entre as isotermas experimentais e as simuladas.

As simulações deste trabalho trataram exclusivamente de sistemas monocomponentes. A simulação de misturas pode ser feita com vantagens utilizando-se dos métodos da simulação molecular. Ao contrário dos métodos aproximados como o IAST ou dos métodos estatísticos que são muito laboriosos, a simulação molecular fornece um cálculo exato da isoterma de coadsorção. Além disso, microestruturalmente será possível observar possíveis inversões de seletividade com a temperatura e detalhes estruturais da coadsorção evidenciando diferenças de comportamento entre as isotermas puras e multicomponentes (estudos de segregação). A simulação de misturas também seria um teste para validar o campo de força desenvolvido.

O fato do $\text{AlPO}_4\text{-11}$ distorcer ao adsorver xilenos pode ser investigado com um novo algoritmo que faça amostragem do sistema levando-se em conta uma estrutura flexível do cristal. Poder-se-ia confirmar quedas no calor de adsorção e carregamento que guardassem relação com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Referências Bibliográficas

- [1] Chiari, G., Giustetto, R., Ricchiardi, G. - Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction. *European Journal of Mineralogy*, v. 15, n. 1, p. 21-33, 2003
- [2] Dabrowski, A . Adsorption - from theory to practice. *Adv. Coll. Inter. Sci.*, v. 93, p. 135-224, 2001
- [3] Flanigen, E. M., *Zeolites and Molecular Sieves. An Historical Perspective*. In: Introduction to Zeolite Science and Practice. Ed. H Van Bekkum – Elsevier Amsterdam,1991, p. 13-33.
- [4] Handbook of Porous Solids by Ferdi Schüth (Editor), Kenneth S. W. Sing (Editor), Jens Weitkamp (Editor) Wiley-VCH 2002, v. II.
- [5] IZA Structure Comission, *Database of Zeolite Structures*, 2001
- [6] Smith J. V., Dytrych W. J., Nets with channels of unlimited diameter. *Nature*, v.309, p. 607-08, 1984
- [7] Davis, M.E., Saldarriaga, C, Montes, C, Garces J. Crowder, C., A molecular sieve with eighteen-membered rings. *Nature* , v. 331, p. 698-9,1988
- [8] Man, A. J. M., van Santen, R. A., Modeling of AlPO₄-8, VPI-5, and related structures. *J. Phys. Chem.* v. 96, p. 10460-66, 1992
- [9] Wilson, S. T., M. L. Brent, Messina, C. A., Cannan, T. R. Flanigen, E. M. Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic. *Solids J. Am. Chem. Soc.*, v. 104, p. 1146-47, 1982
- [10] Bennett, J. M., Dytrych, W. J., Pluth, J.J., Richardson, J.W., Smith, J.V. Structural features od aluminophosphate materials with Al/P = 1. *Zeolites* v. 6, p. 349-59,1986
- [11] Smith, J. V. - Enumeration of 4-connected 3-dimensional nets and classification of framework silicates, II, Perpendicular and near-perpendicular linkages from 4.8 2 ,3.12 2 and 4.6.12 nets. *Am. Mineral.*, v. 63, p. 960-69,1978
- [12] S. T Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, US. Patent 4.310.440, 1982
- [13] Dessau, R.M., Schlenker, J.L. and Higgins, J.B. Framework topology of AlPO₄-8: the first 14-ring molecular sieve. *Zeolites*, v.10, p.522-524, 1990
- [14] Vogt, E. T. C., Richardson, J. W. - The reversible transition of the molecular sieve VPI-5 into AlPO₄-8 and the structure of AlPO₄-8 *J. Solid State Chem.* v. 87, p. 469-471, 1990

- [15] Annen, M. J., Young, D., Davis, M. E., Cavin, O. B., Hubbard, C. R.- Thermal and hydrothermal stability of molecular sieve VPI-5 by in situ x-ray powder diffraction *J. Phys. Chem.* v. 95, p. 1380-83, 1991.
- [16] Newalkar, B.L., Jasra, R.V., Kamath, V., Bhat, S.G.T., Sorption of water in aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-5. *Micro. Meso. Materials.* v. 20, p. 129 –137, 1998.
- [17] Maxwell, I. E., Stork, W. H. J. - *Hydrocarbon Processing with Zeolites*. In: Introduction to Zeolite Science and Practice. Ed. H Van Bekkum – Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 571-628
- [18] D. B. Akolekar, Acidity and catalytic properties of AlPO₄-11, SAPO-11, MAPO-11, NiAPO-11, MnAPO-11 and MnAPSO-11 molecular sieves. *J. Mol. Cat. A: Chem* v.104, p. 95 – 102, 1995.
- [19] Tosi-Pellenq, N., Grillet, Y., Rouquerol, J. , Llewellyn, P. - A microcalorimetric comparison of the adsorption of various gases on two microporous adsorbents: a model aluminophosphate and a natural clay - *Thermochimica Acta*, v. 204, p. 79-88, 1992.
- [20] Predescu, L, Tezel, F.H., Chopra, S. *Adsorption* **3**: (1) 7-25 (1996)
- [21] Reichert, H., Schmidt, W., Grillet, Y., Llewellyn, P., Rouquerol, J., Unger, K. – Investigation on the adsorption of N₂, Ar, CO and CH₄ on aluminophosphates – *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 87 pp. 517-524, 1994 .
- [22] Izmailova, S. G., Vasiljeva, E.A., Karetina, I.V., Feoktistova, N.N., Khvochev, S. S., Adsorption of Methanol, Ammonia and Water on the Zeolite-Like Aluminophosphates AlPO₄-5, AlPO₄-17, and AlPO₄-18. *J. Colloid and Inter. Science* v. 179 p. 374–379, 1996
- [23] Rege, S. U., Yang, R. T. - Propane/propylene separation by pressure swing adsorption: sorbent comparison and multiplicity of cyclic steady states. *Chemical Engineering Science* v. 57 p. 1139 –1149, 2002
- [24] Leike, I., Marlow, F. - One-dimensional phase transition of dipolar molecules inside zeolite pores. *Zeolites* – v.16, p. 65-69, 1996.
- [25] Newalkar, B.L., Jasra, R.V., Kamath, V., Bhat, S.G.T. “Sorption of n-pentane, 2-methylbutane and cyclopentane in microporous AlPO₄-5. *Micro. Meso. Materials.* v. 11, p. 195-205, 1997.
- [26] Newalkar, B.L., Jasra, R.V., Kamath, V., Bhat, S.G.T., Sorption of C₆ Alkanes in Aluminophosphate Molecular Sieve, AlPO₄-5. *Adsorption* , v. 5 p. 345-57, 1999

- [27] Barthomeuf, D., Mallmann, A. Adsorption of aromatics in NaY and AlPO₄-5. Correlation with the sorbent properties in separations - *Ind. Eng. Chem. Res.* - v. 29, p.1435-1438, 1990
- [28] Chiang, A. S. T., Lee, C. K., Chang, Z. H., Adsorption and Diffusion of Aromatics in AlPO₄-5. *Zeolites*, v. 11, p. 380-86, 1991.
- [29] Cavalcante, C. L. Jr., Azevedo, D.C.S., Souza, I.G., Silva, A.C.M., Alsina, O. L. S., Lima, V. E., Araujo, A.S., Sorption and Diffusion of p-Xylene and o-Xylene in Aluminophosphate Molecular Sieve AlPO₄-11, *Adsorption*, v. 6, p. 53 – 59, 2000.
- [30] Balkus, K. J., Ball, L. J., Gnade, B. E., and Anthony, J. M. - A Capacitance Type Chemical Sensor Based on AlPO₄-5 Molecular Sieves. *Chem. Mater.* v. 9, p. 380-386,1997.
- [31] Galownia, J., Martin, J., Davis, M. E. - Aluminophosphate-based, microporous materials for blood clotting. *Micro. Meso. Materials.*, in press, p. 61–63, 2006.
- [32] Frenkel, D., Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*, Ed. Academic Press, NY 2002, 638 p.
- [33] Allen, M. P., Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Ed. Oxford Press ,1987, 385 p.
- [34] Lennard-Jones, J.E., Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. *Trans. Faraday Soc.* v.28, p. 333-359, 1932.
- [35] Bobetic, M. V., Barker, J. A. - Lattice Dynamics with Three-Body Forces: Argon. *Phys. Rev. B*, v. 2, p. 4169-75, 1970.
- [36] van Santen, R. A., *Introduction to zeolite theory and modelling*. In: Introduction to Zeolite Science and Practice. Ed. H Van Bekkum – Elsevier Amsterdam, 1991 p. 317-355.
- [37] Pellenq, R. J-M. , Nicholson, D. , Intermolecular Potential Function for the Physical Adsorption of Rare Gases in Silicalite. *J. Phys. Chem.* v.98, p. 13339-13349, 1994.
- [38] Nicholson, D. , Boutin, A., Pellenq, R. J.-M., Intermolecular potential functions for adsorption in zeolites: State of the art and effective models *Molecular Simulation*, v.17, p. 217-38, 1996.
- [39] Nicholson, D. , Pellenq, R. J.-M., Adsorption in zeolites: intermolecular interactions and computer simulation. *Advances in Colloid and Interface Science* . v. 76-77, p.179-202, 1998.
- [40] Hill, T. L., *Introduction to Statistical Thermodynamics* , Ed. Addison-Wesley, 1960, 508 p.

- [41] Norman, G. E. and Filinov, V. S. – Investigations of phase transitions by a Monte-Carlo method - *High Temp. Res.* v.7, p. 21, 1969
- [42] D. D. Rosenfeld, D. M. Barthomeuf, U S Patent, 4,482,776, to Exxon, 1983.
- [43] Cracknell, F. and Gubbins K. E., Molecular Simulation of Adsorption and Diffusion in VPI-5 and Other Aluminophosphates, *Langmuir* , v. 9, p. 824-30, 1993
- [44] R. F. Cracknell, K. E. Gubbins, - A Monte Carlo study of methane adsorption in aluminophosphates and porous carbons. *J Molec Liquids* , v.54, p.261-271, 1992
- [45] Thierry Maris, Thijs J. H. Vlugt, and Berend Smit - Simulation of Alkane Adsorption in the Aluminophosphate Molecular Sieve AlPO₄-5 - *J. Phys. Chem. B*, v.102, p. 7183-7189, 1998.
- [46] A. Koh, T. Montanari, R. I. Nooney, S. F. Tahir, R. E. Westacott , Experimental and Computer Simulation Studies of the Removal of Carbon Dioxide from Mixtures with Methane Using AlPO₄-5 and MCM-41. *Langmuir* , v. 15 p. 6043-6049,1999.
- [47] Adhangale, P. and Keffer, D. - A Grand Canonical Monte Carlo Study of the Adsorption of Methane, Ethane, and Their Mixtures in One-Dimensional Nanoporous Materials *Langmuir*, v. 18, p. 10455-10461, 2002.
- [48] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, A. T. Hagler, An ab Initio CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates. *J. Amer. Chem. Soc.* v.116, p. 2978, 1994
- [49] P. Demontis, S. Yashonath, M.L. Klein, Localization and mobility of benzene in sodium-Y zeolite by molecular dynamics calculations. *J. Phys. Chem.* v. 93, p. 5016, 1989.
- [50] A. K Rappé, C J Casewit, K S Colwell, W A Goddard III and W M Skiff - UFF, a full periodic table force for molecular mechanics and molecular Dynamics Simulations – *J Am Chem Soc.* v. 114, p. 10024-10035, 1992.
- [51] Bennett, J. M., Cohen, J. P., Flanigen, E. M., Pluth, J. J., Smith, J.V., Crystal Structure of Tetrapropylammonium Hydroxide-Aluminum Phosphate Number 5. *ACS Symp. Ser.* v. 218, p. 109, 1983.
- [52] Bennett, J. M., Richardson, J. W., Pluth, J. J., Smith, J.V., Aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-11: partial refinement from powder data using a pulsed neutron source. *Zeolites* v.7, p.160, 1987.
- [53] Snurr, R. Q., Bell, A. T. and D. N. Theodorou, “Prediction of Adsorption of Aromatic Hydrocarbons from Grand Canonical Monte Carlo Simulations with Biased Insertions,” *J Phys Chem* v.97, p.13742-13752, 1993.
- [54] Bhide, S. Y. and S. Yashonath, “Structure and Dynamics of Benzene in One-Dimensional Channels,” *J Phys Chem B*, v.104, p.11977 – 11986, 2000 .

- [55]] Kiselev, A.V., Lopatkin, A. A., Shulga, A.A., Molecular Statistical Calculation of Gas Adsorption by Silicalite, *Zeolites*, v.5, p. 261 – 267, 1985.
- [56] Snurr, R. Q., Bell, A T. and D. N. Theodorou, “Molecular Simulations of Low Occupancy Adsorption of Aromatics in Silicalite,” *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference - Vol II* (1993) pp. 71-78 .
- [57] Sorption , invoked from Cerius2 v. 4.6, Accelrys Inc, San Diego, 2001.
- [58] M. James, C. Crabbe, J. Appleyard, Desktop Molecular Modeller, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [59] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird , Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, New York, 1964, pp. 1110-1111.
- [60] Mosell, T., Schrimpf, G., Brickmann, J., Diffusion of Aromatic Molecules in Zeolite NaY. 1. Constrained Reaction Coordinate Dynamics. *J. Phys. Chem. B* v.101 p. 9476-9484. 1997.
- [61] Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Ed. John Wiley & Sons NY, 1984. 433 p.
- [62] Lachet, V., Boutin, A., Tavitian, B., Fuchs, A. H., Molecular Simulation of p-Xylene and m-Xylene Adsorption in Y Zeolites. Single Components and Binary Mixtures Study. *Langmuir*, v.15, p. 8678-8685, 1999.
- [63] Lachet, V., Boutin, A., Tavitian, B., Fuchs, A. H., Computational Study of p-Xylene/m-Xylene Mixtures Adsorbed in NaY Zeolite. *J. Phys. Chem. B*, v.102, p. 9224-9233, 1998.
- [64] Jänchen, J., Stach, H., Uytterhoeven, L., Mortier, W. J. – Influence of the Framework Density and Effective Electronegativity of Silica and Aluminophosphate Molecular Sieves on the Heat of Adsorption of Nonpolar Molecules. *J. Phys. Chem.*, v.100, p.12489-12493, 1996.
- [65] McCullen, S. B., Reischman, P. T., Olson, D. J. – Hexane and benzene adsorption by aluminophosphates and SSZ-24: The effect of pore size and molecular sieve composition. *Zeolites*, v.13, p. 640 – 44, 1993.
- [66] Bhide, S. Y., Yashonath, S., Study of Translational and Rotational Mobility and Orientational Preference of Ethane in One-Dimensional Channels. *J. Phys. Chem. A*, v.106, p. 7130-7137, 2002.
- [67] Jorgensen, W. L., Laird, E. R., Nguyen, T. B., Tirado-Rives, J. Monte Carlo Simulations of Pure Liquid Substituted Benzenes with OPLS Potential Functions. *J. Comp. Chem.*, v.14, p. 206-215, 1993.

- [68] Clark, L. A., Snurr, R. Q. Adsorption isotherm sensitivity to small changes in zeolite structure. *Chem Phys Letters*, v.308, p.155-159, 1999.
- [69] McCusker, L.B., Baerlocher, Ch., Jahn, E. and Bülow, M., The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI-5. *Zeolites*, v.11, p.308-313, 1991.
- [70] Dessau, R.M., Schlenker, J. L. and Higgins, J. B., Framework topology of AlPO₄-8: the first 14-ring molecular sieve. *Zeolites*, v.10, p. 522-524, 1990.
- [71] McCullen, S B, Reischman, P T and Olson, D H – Hexane and benzene adsorption by aluminophosphates and SSZ-24: The effect of pore size and molecular sieve composition. *Zeolites*, v.13, p. 640-644, 1993.
- [72] Smit, B., Krishna, R. Monte Carlo simulations in zeolites - *Current Opinion in Solid State and Materials Science* v.5, p. 455–461, 2001.
- [73] Gupta, A., Chempath, S., Sanborn, M. J., Clark, L. A. and Snurr, R. Q. Object-oriented Programming Paradigms for Molecular Modeling. *Molecular Simulation*, v. 29 (1), pp. 29–46, 2003.
- [74] Ripmeester, J. A., Ratcliffe, C. I. The Anisotropic Chemical Shift of ¹²⁹Xe in the Molecular Sieve ALPO-11: A Dynamic Averaging Model. *J. Phys. Chem.*, v.99, p. 619-622, 1995.
- [75] Hocht, M., Jentys, A., Vinek, H. Acidity of SAPO and CoAPO molecular sieves and their activity in the hydroisomerization of n-heptane. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.31, p. 271–285, 1999.
- [76] Chiang, A.S.T., Lee, C.K., Rudzinski, W., Narkiewicz-Michalek, J., Szabelski, P. - Energy and structure heterogeneities for the adsorption in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 104, p. 519-572, 1997.
- [77] Peeters, M. P. J., Haan, J.W., van de Ven, L. J. M., van Hooff, J. H. C. Hydration of AlPO₄-11 Studied with X-ray Powder Diffraction and ²⁷Al and ³¹P NMR. *J. Phys. Chem.*, v.97, p. 5363-5369, 1993.
- [78] Prasad, S., Balakrishnan, I., Vetrivel, R. Modeling and MASNMR Spectroscopic Studies on Molecular Sieves. 2. The Nature of Water Molecules in Hydrated AlPO₄-11 Host Lattice. *J. Phys. Chem.* v.96, p. 3096-3100, 1992.
- [79] de Vos Burchart, E., Van der Linden, B., van Bekkum, H. , van de Graaf, B.-Molecular mechanics studies on MFI type zeolites 1. Effect of para-xylene adsorption on the zeolite structure. *Collect. Cze. Chem. Commun.* v.57, p. 675-680, 1992.

- [80] de Vos Burchart, E., van Bekkum, H. , van de Graaf, B. A consistent molecular mechanics force field for aluminophosphates. *J. Chem. Faraday Trans.* v.88, p. 2761-2769 , 1992.
- [81] Vitale, G.; Mellot, C. F.; Cheetham, A. K. - Localization of Adsorbed Cyclohexane in the Acid Form of Zeolite Y. A Powder Neutron Diffraction and Computational Study - *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 9886, 1997.
- [82] Gupta, A. Clark L. A., and Snurr R. Q. Grand Canonical Monte Carlo Simulations of Nonrigid Molecules: Siting and Segregation in Silicalite Zeolite. *Langmuir*, v.16, p.3910. 2000.
- [83] Murthi, M., Snurr, R. Q. Effects of Molecular Siting and Adsorbent Heterogeneity on the Ideality of Adsorption Equilibria , *Langmuir*, v.20, p. 2489, 2004
- [84] Fox, J. P., Rooy, V., Bates, S. P. Simulating the adsorption of linear, branched and cyclic alkanes in silicalite-1 and AlPO4-5. *Micro. Meso. Materials*, v. 69, p. 9, 2004.
- [85] Fox, J. P., Bates, S. P. - Simulating the Adsorption of Binary and Ternary Mixtures of Linear, Branched, and Cyclic Alkanes in Zeolites *J. Phys. Chem. B*, v.108, p. 17136-17142, 2004.
- [86] Jiexiang Liu, Mei Dong, Zhangfeng Qin, Jianguo Wang. Grand canonical Monte Carlo simulation of benzene, cyclohexane and hexane sorption in AlPO4-5. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, v. 679, p. 95–99, 2004.
- [87] Kiselev, A . V., Du, P. Q. Molecular Statistical Calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom-atom approximation. *J. Chem. Soc. Far. Trans II*, v.77, p.17, 1981.
- [88] Smit, B and Siepmann, J. I. Computer Simulations of the Energetics and Siting of n-Alkanes in Zeolites *J. Phys. Chem.* v.98, p. 8442, 1994.
- [89] Siepmann, J. I., Karaborni, S. and Smit, B. “Simulating the critical behaviour of complex fluids” *Nature*, v.365, p.330, 1993.
- [90] Macedonia, M. D. and Maginn, E. J. A biased grand canonical Monte Carlo method for simulating adsorption using all-atom and branched united atom models, *Mol. Phys.* v.96, p. 1375, 1999.
- [91] Domoskos, L, Lefferts, L, Seshan, K., Lercher, A. Applied molecular simulations over FER- , TON-, and AEL- type zeolites. *Journal of catalysis* v. 203, p. 351-361, 2001.
- [92] Auerbach, S. M.; Bull, L. M.; Henson, N. J.; Metiu, H. I.; Cheetham, A. K. Behavior of Benzene in Na-X and Na-Y Zeolites: Comparative Study by ²H NMR and Molecular Mechanics. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 5923, 1996.

- [93] Klein, H., Fuess, H. and Schrimpf, G. Mobility of Aromatic Molecules in Zeolite NaY by Molecular Dynamics Simulation. *J. Phys. Chem.* v.100, p. 11101, 1996.
- [94] Toxvaerd, S. Molecular dynamics calculation of the equation of state of alkanes. *J. Chem. Phys.*, v.93, p. 4290, 1990.
- [95] Ungerer, P.; Beauvais, C.; Delhommelle, J.; Boutin, A.; Rousseau, B.; Fuchs, A. H. Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes, *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 5499, 2000.
- [96] Contreras-Camacho, R. O., Ungerer, P., Boutin, A. and Mackie A. D. Optimized Intermolecular Potential for Aromatic Hydrocarbons Based on Anisotropic United Atoms. 1. Benzene. *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.14109, 2004.
- [97] Contreras-Camacho, R. O., Ungerer, P., Ahunbay, M. G., Lachet V, Perez-Pellitero, J. and Mackie A. D. "Optimized Intermolecular Potential for Aromatic Hydrocarbons Based on Anisotropic United Atoms. 2. Alkylbenzenes and Styrene" *J. Phys. Chem. B*, v.108, p. 14115, 2004.
- [98] Bourasseau, E. Ungerer, P. and Boutin, A. Prediction of Equilibrium Properties of Cyclic Alkanes by Monte Carlo Simulations New Anisotropic United Atoms Intermolecular Potentials New Transfer Bias Method. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 5483. 2002.
- [99] Jorgensen, W. L. and Severance, D. L. "Aromatic-Aromatic Interactions: Free Energy Profiles for the Benzene Dimer in Water, Chloroform, and Liquid Benzene" *J. Am. Chem. Soc.*, v. 112, p. 4768, 1990.
- [100] Mayo, S.L., Olafson, B.D. and Goddard, W.A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 8897, 1990.
- [101] Kitagawa, T., Tsunekawa, T. and Iwayama, K. "Experimental and molecular simulation studies of adsorption and diffusion of cyclic hydrocarbons in silicalite-1" *Microporous Mater.* v.7, p. 227, 1996.
- [102] Rodriguez, A.L. Vega, C. Freire, J.J. Lago, S. Potential parameters of methyl and methylene obtained from second virial coefficients of n-alkanes, *Mol. Phys.* v. 73 (3), p. 691-701, 1991.
- [103] Pascual, P., Ungerer, P., Tavitian, B., Pernot, P. and Boutin, A. "Development of a transferable guest-host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolites. I. Reinvestigation of alkanes adsorption in silicalite by grand canonical Monte Carlo simulation" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.5, p. 3684, 2003.

- [104] Pascual, P., Kirsch, H., Boutin, A., Paillaud, J-L., Soulard, M., Tavitian, B., Faye, D., Fuchs, A. H. "Adsorption of Various Hydrocarbons in Siliceous Zeolites: A Molecular Simulation Study. *Adsorption*, v.11, p. 379, 2005.
- [105] Yashonath, S. and Santikaryt, P. Diffusion of Sorbates in Zeolites Y and A: Novel Dependence on Sorbate Size and Strength of Sorbate-Zeolite Interaction. *J. Phys. Chem.*, v.98, p.6368, 1994.
- [106] Ghorai, P. Kr., Yashonath, S., Demontis P., and Suffritti, G. B. "Diffusion Anomaly as a Function of Molecular Length of Linear Molecules: Levitation Effect. *J. Am. Chem. Soc.* v.125, p. 7116, 2003.
- [107] Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieve*, John Wiley & sons, 1974 , p. 636
- [108] Webster, C. E., Drago, R. S. and Zerner, M. C. Molecular Dimensions for Adsorptives. *J. Am. Chem. Soc.*, v.120, p.5509, 1998.
- [109] Boutin, A. Pellenq, Roland, J.-M. and Nicholson, D. Molecular simulation of the stepped adsorption isotherm of methane in AlPO₄-5. *Chem. Phys. Letters*, p.219, 484. 1994.
- [110] Maris, T., Vlugt, T. J. H. and Smit, B. Simulation of Alkane Adsorption in the Aluminophosphate Molecular Sieve AlPO₄-5 *J. Phys. Chem. B*, v.102, p. 7183, 1998.
- [111] Maxwell, I. E., Stork, W. H. J., *Hydrocarbon processing with zeolites*. In: Introduction to Zeolite Science and Practice. Ed. H Van Bekkum – Elsevier Amsterdam , 1991.
- [112] Bhide, S. Y. and Yashonath, S. n-Pentane and Isopentane in One-Dimensional Channels *J. Am. Chem. Soc.*, v.125, p. 7425-7434, 2003.
- [113] Eder, F., Lercher, JA Alkane sorption on siliceous and aluminophosphate molecular sieves. A comparative study. *J. Phys. Chem.*, v.100, p. 16460-16462, 1996.
- [114] Siepmann, J. I., Martin, M. G. Intermolecular potentials for branched alkanes and the vapour-liquid phase equilibria of n-heptane, 2-methylhexane, and 3-ethylpentane. *Molecular Physics* v. 90, p. 687 – 694, 1997.
- [115] Martin, M. G., Siepmann, J. I. - Novel Configurational-Bias Monte Carlo Method for Branched Molecules. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 2. United-Atom Description of Branched Alkanes. *J. Phys. Chem. B*, v.103 (21), p. 4508 -4517, 1999.