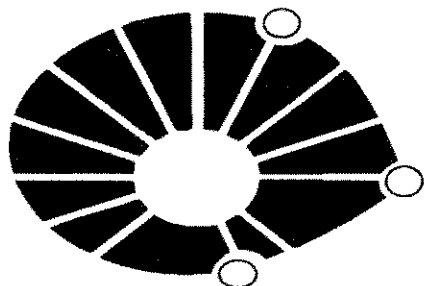


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS



UNICAMP

MODELAGEM MATEMÁTICA E TERMODINÂMICA DA
ADSORÇÃO GASOSA

Orientada: *Lucienne Lobato Romanielo*

Orientadora: *Prof^a Dr^a Maria Alvina Krähenbühl*

Tese de Doutorado apresentada a Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção de Doutor em Engenharia Química

Campinas

Novembro/1999



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	F/Unicamp
	R661m
V.	Ex.
TOMBO BC/	42560
PROC.	961278100
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 00,00
DATA	10/10/00
N.º CPD	

CM-00144269-2

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

R661m

Romanielo, Lucienne Lobato

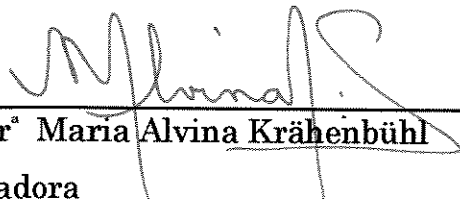
Modelagem matemática e termodinâmica da adsorção
gasosa / Luciene Lobato Romanielo. – Campinas, SP:
[s.n.], 1999.

Orientadora: Maria Alvina Krähenbühl.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química

1. Adsorção – Termodinâmica. 2. Gases – Absorção e
adsorção. 3. Modelos matemáticos. I. Krähenbühl,
Maria Alvina. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 25 de Novembro de 1999 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr^a Maria Alvina Krähenbühl

Orientadora



Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

UFC



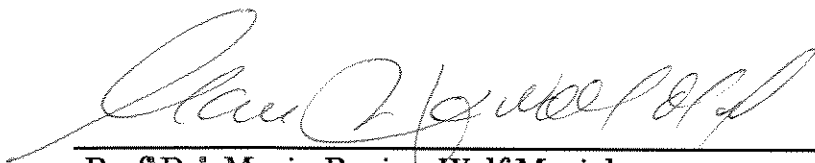
Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares

UFRJ



Prof. Dr. Renato Sprung

FEQ – UNICAMP

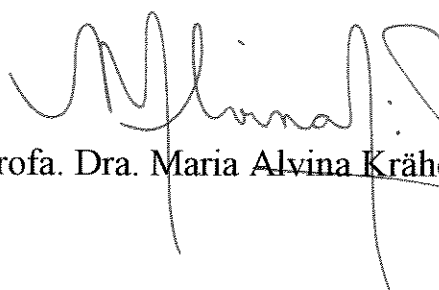


Prof. Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

FEQ – UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por LUCIENNE LOBATO ROMANIELO e aprovada pela Comissão Julgadora em 26/11/1999.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Maria Alvina Krähenbühl', with a large, stylized flourish at the end.

Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

DEDICATÓRIA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

As minhas filhas Luiza e Beatriz.

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que contribuíram com carinho, conselhos e sugestões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Em especial à minha orientadora Maria Alvina Krähenbühl pela orientação e amizade a mim dispensadas.

Ao amigo Frederico Wanderley Tavares, que me apresentou ao fenômeno da adsorção e muito me ensinou sobre este tema.

Aos amigos do departamento da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao meu esposo e amigo Carlos Henrique Ataíde.

As minhas filhas, pelo carinho, compreensão e sorrisos, presentes nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos, cunhadas e cunhados pelo carinho, paciência e apoio incondicionais.

A CAPES, na forma do programa PICDT, pelo apoio financeiro concedido.

SIMBOLOGIA

- a = Parâmetro atrativo das equações de Peng-Robinson e de van der Waals.
- $\bar{a}$ = Parâmetro
- A = Área da fase adsorvida por massa de adsorvente
- A_f = Área livre disponível para a molécula
- $\bar{A}$ = Área molar da fase adsorvida
- b = Parâmetro repulsivo (covolume) de diversas equações
- c = Parâmetro dos modelos de van der Waals Generalizado e de Sips
- C = Concentração expressa em moléculas adsorvidas por grama de adsorvente
- d = Diâmetro molecular
- e = Tipo de sítio de ligação no modelo TVWG
- E_I = Energia do sistema devido à contribuição dos estados internos I
- E_c = Energia configuracional de um certo estado
- f = Fugacidade
- $f^{(m)}$ = Fração superficial da secção ou "patch" m, de um sólido heterogêneo.
- F = Energia livre de Helmholtz
- F = Fator de forma da parte residual da equação de UNIQUAC
- F = Fluxo de gás
- F_b = Força de empuxo
- g = Número de configurações de um estado com energia E_c
- G = Energia livre de Gibbs
- H = Entalpia
- H^{st} = Calor isostérico de adsorção
- j_s = Função de partição interna da molécula adsorvida
- j_g = Função de partição da molécula na fase gasosa
- k = Constante de Boltzmann
- K = Constante de Henry da adsorção
- l = Parâmetro relacionado a área e ao número de segmentos de uma molécula
- m = Número máximo de moléculas adsorvidas por cavidade

m = Seção ou “patch” de um sólido
 m = Massa de sólido
 M = Qualquer propriedade termodinâmica extensiva
 $\underline{M}$ = Propriedade termodinâmica intensiva
 M = Número de sítios
 M_w = Peso molecular
 M = parâmetro do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios [mmol/g]
 n = Número de componentes
 n = Quantidade adsorvida
 N = Número de moléculas de um dado sistema
 N_s = Número de moles do sólido
 $\underline{N}$ = Vetor número de moles
 $\underline{x}$ = Vetor fração molar
 N_{ij} = Número de pares de sítios vizinhos ocupados por moléculas do tipo i e j .
 N_a = Número de Avogrado
 N_s = Número de moles do sólido
 P = Pressão
 P^o = Pressão de vapor
 P^* = Pressão de equilíbrio relativo ao volume de gás adsorvido
 P^{sat} = Pressão de saturação
 P_c = Pressão na câmara
 P_f = Pressão final
 q = Função de partição interna de uma molécula
 q^o = Parâmetro do modelo heterogêneo de fluido bi-dimensional
 Q = Função de partição canônica do sistema
 r = Número de sítios ocupados por uma molécula
 R = Constante dos gases
 s = Número de moléculas em uma cavidade
 S = Entropia
 S_i^a = Fração de área dos sítios do tipo a do i -ésimo componente

t = tempo
 T = Temperatura
 u = Parâmetro relativo às interações intermoleculares adsorvato-adsorvato
 U = Energia interna
 V = Volume
 V_c = Volume da câmara
 V_b = Volume da fase fluida até a superfície divisora do sólido
 V_s = Volume impenetrável do sólido
 v^* = Volume molar adsorvido por massas de sólido
 V^* = Volume de compactação
 w = Parâmetro relativo à interações intermoleculares
 W = Parâmetro do modelo de múltipla ocupação de Nitta
 W_i = Peso molecular
 x = Fração molar adsorvida
 X = Fração molar adsorvida
 y = Fração molar da fase gasosa
 Y = Fração molar da fase gasosa
 Y = Parâmetro do modelo de múltipla ocupação em superfícies heterogêneas de Nitta
 Z = Número de coordenação
 Z_{ad} = Fator de Compressibilidade da fase adsorvida

LETRAS GREGAS

α = Parâmetro de interação intermolecular no modelo heterogêneo de fluido bi-dimensional
 α = Fator de separação do modelo de Cook-Basmadjain
 α_{ij} = Fração de pares de vizinhos relativo à distribuição mais provável no modelo de rede unidirecional
 α_i^a = Parâmetro do modelo de van der Waals generalizado
 β = Parâmetro do modelo de van der Waals generalizado

- β = Fator de correlação do modelo de Grant-Manes
- β = Área da molécula do tipo disco rígido
- δ = Parâmetro do modelo TVWG, relativo à deformação da rede
- δ_{ij} = Parâmetro de interação binária entre os pares i e j
- ε = Energia potencial de adsorção do sólido ou de um tipo de sítio
- ϕ = Coeficiente de fugacidade da fase gasosa
- γ = Coeficiente de atividade
- γ = Parâmetro de dispersão de energia do sólido no modelo HTDFM
- η = Densidade superficial
- λ = Parâmetro de energia da equação de Wilson
- μ = Potencial químico
- μ = Média da distribuição de energia do sólido
- v = Volume reduzido
- π = Tensão interfacial ou pressão de espalhamento da fase adsorvida
- θ = Fração de cobertura
- ρ_f = Densidade do fluido

- σ = Dispersão em relação à média da distribuição de energia
- τ = Fator do tipo Boltzmann pela teoria de van der Waals generalizada
- υ = Parâmetro do modelo TVWG
- ξ = Parâmetro relativo à heterogeneidade do sólido no modelo de adsorção em espaços múltiplos
- ψ = Parâmetro relativo à heterogeneidade do sólido
- ζ = Parâmetro relativo à flexibilidade e simetria da molécula
- Δ = Número total de sítios de contato
- Φ = Propriedade termodinâmica proporcional à energia livre de Helmholtz residual
- Γ = Parâmetro de energia do tipo Boltzmann no modelo TVWG
- Λ = Fator do tipo Boltzmann na equação de Wilson
- Λ = Comprimento da onda de Broglie

- Θ = Contribuição integral do modelo estatístico simplificado (SSTM)
 Ω = Função de partição microcanônica
 Ξ = Função de partição grande canônica

ÍNDICES INFERIORES

- i = Componente ou contador
 j = Componente ou contador
 k = Componente ou contador
 α = Tipo de sítio ou contador
 I = Região do sólido próxima à superfície
 II = Região do sólido afastada da superfície

ÍNDICES SUPERIORES

- ad = Fase adsorvida
 g = Fase gasosa
 0 = Estado de referência
 at = Atérmico
 m = Contador
 α = Referente aos sítios receptores de elétrons
 β = Referente aos sítios doadores de elétrons

ROMANIELO, Lucienne Lobato. *Estudo da Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção Gasosa Multicomponente*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999, 224p. Tese (Doutorado)

RESUMO - Objetivando-se elucidar a relevância das principais variáveis do fenômeno, tais como as interações sólido-fluido e fluido-fluido, a heterogeneidade do sólido e o tamanho relativo das moléculas, sobre a capacidade preditiva de modelos para a predição do equilíbrio na adsorção, realizou-se um estudo comparativo de modelos fundamentados na termodinâmica clássica e estatística, quanto à predição da adsorção de misturas gasosas a partir de dados de isoterma dos componentes puros. Os seguintes modelos foram selecionados: Solução de Vazios, Estatístico Simplificado, de Ocupação de Múltiplos Sítios e de Fluido Bidimensional para superfícies heterogêneas. Afim de avaliar o efeito da heterogeneidade energética do sólido na capacidade preditiva de um modelo, utilizou-se a hipótese de superfície "patchwise" para estender o Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios a superfícies heterogêneas, sendo testadas as funções de distribuição de probabilidade de Gauss assimétrica e uniforme. O efeito do tamanho relativo das moléculas adsorvidas foi avaliando comparando-se o desempenho dos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios e de Fowler-Guggenheim, em ambas as formas homogênea e heterogênea, pois o primeiro modelo recai no segundo quando a hipótese de ocupação de mais de um sítio por molécula é relaxada. Os modelos foram testados em sistemas onde a diferença de tamanho é significativa. A partir do estudo da sensibilidade do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios em relação ao parâmetro de interação cruzado adsorvato-adsorvato, uma regra de mistura alternativa, a qual privilegia o efeito do tamanho relativo das moléculas bem como a seletividade do sólido, foi proposta.

A heterogeneidade superficial demonstrou ser especialmente relevante quando o sólido apresenta ampla distribuição de poros. A diferença de tamanho entre as moléculas adsorvidas tem uma forte influência no comportamento azeotrópico das misturas. A regra de mistura proposta apresenta bons resultados.

Palavras-chave: Adsorção, Heterogeneidade Superficial, Regra de Mistura

ROMANIELO, Lucienne Lobato. *Estudo da Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção Gasosa Multicomponente*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999, 224p. Tese (Doutorado)

ABSTRACT – The aim of this work is to investigate the relative importance of some adsorption parameters such as: adsorbate-adsorbent interaction; adsorbate-adsorbate interaction, surface heterogeneity and the relative size of molecules, over the availability of models to predict the adsorption behavior in equilibrium. Initially, a comparative study about the ability of some models, based on Classical and Statistical thermodynamics, to predict gas adsorption mixtures, using only pure isotherm component data, was done. The chosen models were: Vacancy Solution Model, Simplified Statistical Model, an Multi-Site Occupancy Model and a Two-Dimensional Fluid Model to heterogeneous surfaces. The solid heterogeneity effect was tested. The patchwise theory was used to extend the Multi-Site Occupancy Model to heterogeneous surfaces. Two distribution function were used: the assymetric Gauss distribution and the uniform distribution. The effect of molecules relative size was tested by comparison between the Multi-Site Occupancy Model and the Fowler-Guggenheim Model in homogeneous and heterogeneous form. These models were tested in many mixtures that show large molecular size difference. A new rule to calculate the cross interaction adsorbate-adsorbate parameter was proposed to be applied at the Multi-Site Ocupancy Model. The new rule uses some pure component parameters, as the Henry's constant and the molecule size to weigh the pure adsorbate-adsorbate parameter.

The superficial heterogeneity showed to be very important in adsorption on activated carbon, which has wide pore distribution. The effect of molecule size difference is clear in mixtures with large dissimilar molecule size. The new rule showed good results, specially to mixture with azeotropic behavior.

Key-Words: Adsorption, Superface Heterogeneity, Mixture Rule

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	6
II.1 - INTRODUÇÃO	6
II.2 - TEORIA TERMODINÂMICA CLÁSSICA	9
II.3 - TEORIA TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA	16
II.4 - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO	22
II.4.1 – Técnicas para medida de isotermas de componentes puros	23
II.4.2 – Técnicas para medida de adsorção multicomponente	26
CAPÍTULO III - MODELOS TERMODINÂMICOS	31
III.1- MODELOS E MÉTODOS BASEADOS NA TERMODINÂMICA CLÁSSICA	31
III.1.1 - Método de Myers-Prausnitz	31
III.1.2 - Modificações do Método de Myers-Prausnitz	34
III.1.2.1 - Modelo RAST	34
III.1.2.2 - Modelo MMPM	34
III.1.2.3 - Modelo SPD	36
III.1.3 - Método de Cook-Basmadjain	38
III.1.4 - Modelo de Grant-Manes	39
III.1.5 - Método de Hoory-Prausnitz	41
III.1.6 - Modelo de Solução de Vazios	43
III.2 - MODELOS ESTATÍSTICOS	47
III.2.1 - Modelo Estatístico Simplificado (SSTM)	47
III.2.2 - Modelo Gás de Reticulado Unidirecional	52
III.2.3 - Modelo de Fowler-Guggenheim (MFG)	54
III.2.3 - Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM)	57
III.2.4 - Modelo de van der Waals Generalizado (TVWG)	63

III.3 - MODELOS PARA SUPERFÍCIES HETEROGÊNEAS	67
III.3.1 - Modelo HIASM	69
III.3.2 - Modelo de Sips	70
III.3.3 - Modelo de Moléculas Segmentadas em Superfícies Heterogêneas	72
III.3.4 - Langmuir com Dois Sítios (DSL)	75
III.3.5 - Modelo Jovanovic-Freundlich	77
III.3.6 - Modelo de Múltiplos Espaços (MSAM)	78
III.3.7 - Modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM)	82

CAPÍTULO IV - ESTUDO COMPARATIVO DE MODELOS PARA A PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO

IV.1 - CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	88
IV.2 - PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO DE BINÁRIOS	97

CAPÍTULO V - EFEITO DA HETEROGENEIDADE ENERGÉTICA DO SÓLIDO NA PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO NA ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE

V.1 – INTRODUÇÃO	104
V.2 - DESENVOLVIMENTO	105
V.2.1 – Isoterma Local	106
V.2.2 - Função de Distribuição de Energia	108
V.3 - RESULTADOS INICIAIS	111
V.3.1 – Correlação da Adsorção dos Componentes Puros	111
V.3.2 – Predição de Binários	116
V.3.3 – Predição de Mistura Ternária	123
V.4 - UTILIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE UNIFORME	129
V.5 – RESULTADOS DA DISTRIBUIÇÃO DE GAUSS <i>VERSUS</i> DISTRIBUIÇÃO UNIFORME	133
V.5.1 - Correlação dos Dados Experimentais dos Componentes Puros	133
V.5.2 – Predição das Misturas Binárias e Ternárias	137

CAPÍTULO VI - EFEITO DO TAMANHO DA MOLÉCULA NA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE	168
VI.1 - INTRODUÇÃO	168
VI.2 - RELAÇÃO ENTRE OS MODELOS MFG E MSOM	169
VI.3 - COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DOS MODELOS	171
VI.3.1 – Correlação dos Dados dos Componentes Puros	171
VI.3.2 – Predição de Misturas Binárias	175
VI.3.3 – Predição de Mistura Ternária	182
CAPÍTULO VII – EFEITO DAS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES ADSORVATO-ADSORVATO	188
VII.1 - INVESTIGAÇÃO DA SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA	188
VII.2 - UMA NOVA REGRA DE MISTURA PARA O MODELO MSOM	198
VII.2.1 - Predição de Binários	202
VII.2.2 – Uma Nova Regra Geral	205
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES	213
BIBLIOGRAFIA	215

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Segundo autores como GUERASIMOV (1977) e RUTHVEN (1984), a descoberta do fenômeno da adsorção foi feita por Scheele e Fontana, na segunda metade do século XVIII, quando ambos observavam o comportamento de alguns gases na presença de carvão. Porém, sua aplicação só foi desenvolvida bem mais tarde, na Segunda Guerra Mundial, em máscaras de gases tóxicos, que usavam carvão ativo como adsorvente. Já as aplicações industriais da adsorção são relativamente recentes. Os primeiros processos industriais visavam a purificação de gás natural e água, através da remoção de H_2S e mercaptanas no primeiro caso e de componentes orgânicos no segundo caso. No entanto, a aplicação da adsorção como um meio de separação de misturas em duas ou mais correntes, cada uma enriquecida em um componente desejável, é ainda mais recente, data do início dos anos cinquenta, sendo aplicada inicialmente na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos.

Atualmente, principalmente devido ao desenvolvimento de novos sólidos, a tecnologia da adsorção continua se expandindo, com o surgimento de novos processos e o aperfeiçoamento de processos já existentes. Hoje muitas são as unidades de separação que utilizam esta técnica. Entre elas pode-se salientar:

- Separação de normal parafinas de aromáticos,
- Recuperação de hélio e etano do gás natural,
- Remoção de CO_2 e H_2S e mercaptanas do gás natural,
- Separação de hidrocarbonetos insaturados,
- Enriquecimento do oxigênio do ar,
- Secagem e purificação do ar,
- Controle de poluentes (remoção de SO_2 , CO_2 e NO_x),
- Separação de produtos de química fina e farmacêuticos,
- Separação de frutose e glicose, e
- Aplicação em bioseparação.

No entanto, a tecnologia dos processos de adsorção ainda se encontra em um estágio menos desenvolvido que a maioria dos outros processos de separação, tais como destilação, extração e absorção. Tal evidência se justifica pela complexidade do fenômeno e pela escassez de dados experimentais completos que dificultam o desenvolvimento de novos modelos, bem como a avaliação daqueles apresentados na literatura.

Na prática, os processos de adsorção envolvem o tratamento de misturas multicomponentes, as quais muitas vezes exibem conduta altamente não ideal. Porém, os modelos teóricos já desenvolvidos ainda não conseguem prever, adequadamente, toda a gama de sistemas já estudados, em particular, aqueles que apresentam azeotropismo de adsorção.

Existem, basicamente, três aproximações que podem ser usadas na derivação de expressões matemáticas para uma isoterma de adsorção. A primeira utiliza expressões cinéticas para as taxas de adsorção e dessorção que, no equilíbrio, devem ser iguais. A segunda aproximação envolve o uso da termodinâmica clássica, a qual trata o fenômeno de forma generalizada, fazendo uso das analogias com a teoria de soluções, já bem desenvolvida no estudo do equilíbrio líquido-vapor. O terceiro método baseia-se no desenvolvimento de um modelo físico para representar o fenômeno da adsorção, expresso por uma função de partição, canônica ou grande canônica, a qual pode ser tão complexa quanto o número de informações das características consideradas no modelo. Esta é a base da termodinâmica estatística.

O presente trabalho tem como objetivo global avaliar a importância relativa das principais variáveis relacionadas ao fenômeno da adsorção em relação a capacidade preditiva de modelos para a predição da adsorção gasosa multicomponente. Com este intuito os seguintes objetivos específicos foram traçados:

1. Comparar alguns métodos e modelos baseados na termodinâmica clássica e estatística quanto à predição do comportamento da adsorção de misturas multicomponentes gasosas, a partir, somente, de informações provenientes das isotermas dos componentes puros;
2. Estender o modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios a superfícies heterogêneas;
3. Avaliar a influência do parâmetro relativo ao tamanho da molécula adsorvida na capacidade preditiva dos modelos;

4. Analisar a sensibilidade dos modelos estatísticos em relação à regra de mistura para os potenciais de interação intermolecular cruzados; e
5. Propor uma regra de mistura alternativa para o cálculo do parâmetro de interação intermolecular cruzado adsorvato-adsorvato.

Para favorecer a compreensão de todo o trabalho desenvolvido, desde a busca das atuais tendências e novas contribuições na modelagem matemática dos processos adsorptivos, visando a predição do equilíbrio, até as formulações das conclusões apresentadas, o estudo é apresentado nos capítulos subsequentes como se segue:

No Capítulo II apresenta-se uma breve discussão sobre isotermas de adsorção, bem como a formulação termodinâmica, baseada na termodinâmica clássica e estatística, para a obtenção das isotermas as quais são utilizadas para prever o comportamento das misturas e as técnicas disponíveis para determinação experimental das mesmas.

O Capítulo III traz uma revisão dos modelos disponíveis na literatura, para correlacionar dados experimentais de adsorção de componentes puros e prever o comportamento de misturas, que são divididos em relação à abordagem termodinâmica, clássica e estatística, e também quanto à característica do sólido, homogêneo e heterogêneo.

Um estudo comparativo, afim de testar a importância relativa de parâmetros de adsorção tais como a constante de Henry, potenciais de interação intermoleculares, tamanho relativo das espécies e heterogeneidade do sólido, é apresentado no Capítulo IV. Os seguintes modelos foram selecionados para este fim:

- Modelo de Solução de Vazios (VSM), desenvolvido por SUWANAYUEN e DANNER (1980a,b), baseado na termodinâmica clássica, que tem sido referenciado na literatura como um modelo capaz de descrever bem o fenômeno de adsorção, inclusive para sistemas não ideais.
- Modelo Estatístico Simplificado (SSTM), proposto por RUTHVEN e WONG (1985), fundamentado na termodinâmica estatística, por sua importância histórica, constituindo-se sempre uma referência de modelo estatístico.

- Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) apresentado por ROMANIELO (1991), como parte da dissertação de mestrado, baseado na termodinâmica estatística, pelos bons resultados apresentados naquele trabalho.
- Modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM), proposto por NITTA et al. (1991), também de fundamentação estatística, porém com abordagem para superfície heterogênea.

Os quatro modelos são comparados em relação à descrição do comportamento da adsorção dos seguintes binários: Etano - Etileno (Dados de DANNER e CHOI, 1978); Isobutano - Etileno; Isobutano - Etano e Etileno - CO_2 (Dados de HYUN e DANNER, 1982); todos em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa.

A extensão do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) a superfícies heterogêneas, proposta neste trabalho, é apresentada no Capítulo V. Para incluir o efeito de heterogeneidade energética do sólido fez-se uso da hipótese de superfície “patchwise” com perfeita correlação positiva entre os pares e também de duas funções de distribuição de probabilidade, quais sejam: a distribuição assimétrica de Gauss e a distribuição uniforme. Os modelos heterogêneos gerados são comparados em relação à sua capacidade preditiva, ao respectivo modelo homogêneo equivalente, na adsorção de 17 misturas binárias e 5 ternários, em diferentes tipos de sólido.

O Capítulo VI apresenta um estudo do efeito do tamanho relativo das moléculas adsorvidas no comportamento da mistura na adsorção. Para tal, estende-se o modelo de Fowler-Guggenheim a superfícies heterogêneas, de modo equivalente ao apresentado no Capítulo V, e compara-se a performance dos dois modelos, de Ocupação de Múltiplos Sítios e de Fowler-Guggenheim, em ambas as formas homogênea e heterogênea, na predição da adsorção de misturas binárias e um ternário. Acredita-se que este estudo é significativo pois o primeiro modelo (MSOM) recai no segundo (MFG) quando a hipótese de ocupação de mais de um sítio por uma molécula é relaxada.

Outro parâmetro de fundamental importância na adsorção, que se constitui num dos objetivos do estudo, é o parâmetro de interação intermolecular adsorvato-adsorvato. O estudo da sensibilidade de alguns modelos à regra de combinação para os potenciais de interação intermolecular constitui-se de partida para a proposição de uma regra alternativa para o cálculo deste parâmetro. Duas novas regras são testadas em diferentes misturas binárias, escolhidas de

forma a abranger diferentes tipos de sólido e amplo caráter de polaridade das moléculas. Todo o estudo é apresentado no Capítulo VII.

Finalmente, no Capítulo VIII são apresentadas as conclusões finais do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

II.1 - INTRODUÇÃO

A adsorção em superfícies sólidas é um fenômeno bastante complexo, o qual pode ser atribuído a vários fatores, dentre eles a não uniformidade da maioria dos sólidos, por possuírem não só uma distribuição de tamanho de poro mas também diferentes formas de poro além de uma distribuição de energia dos sítios ativos, e também poros bloqueados e interconectados. Não menos importantes são as interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da fase adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura. A molécula adsorvida pode mostrar mobilidade na superfície ou ser quase imóvel, com contribuição apenas vibracional para a função de partição. A adsorção de uma molécula pode ser ainda independente das outras ou apresentar interações com as vizinhas mais próximas ou ainda com moléculas mais distantes, implicando talvez em transição de fase na superfície.

Devido a diversos fatores, já mencionados anteriormente, que fazem da adsorção um processo complexo, existem diferentes maneiras de se classificar as isotermas de adsorção, que em princípio, não são excludentes. Um dos critérios de diferenciação diz respeito aos tipos de interação intermolecular observadas entre o sólido e a molécula adsorvida. Segundo PRAUSNITZ et al. (1986) essas interações podem ser classificadas como:

- Forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanentes, quadrupolos e multipolos superiores;
- Forças de indução entre um dipolo permanente (ou quadrupolo) e um dipolo induzido;
- Forças de atração (também chamadas de forças de dispersão) e de repulsão entre moléculas apolares;
- Forças “químicas” específicas para a associação e formação de complexo, para a formação de ligações químicas livres, para as quais a ponte de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo.

De acordo com o tipo de interação entre adsorvente e adsorvato a adsorção é dividida em física e química. As forças intermoleculares dos tipos 2 e 3 são características da adsorção física, enquanto que a do tipo 4 é típica da adsorção química. O calor de adsorção é uma medida direta da força de ligação entre o sólido e a molécula adsorvida. A adsorção física na fase gasosa é invariavelmente exotérmica. Isto é em geral válido para a fase líquida também, porém exceções são possíveis. Na Tabela II.1 apresenta-se as características básicas desta classificação.

Tabela II.1- Adsorção física *versus* quimissorção.

Característica	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Ligação	Forças de Valência Primária (forças intramoleculares)	Forças de Valência Secundária (forças intermoleculares)
Calor de adsorção	Baixo (2 a 3 vezes menor que o calor de vaporização)	Alto (2 a 3 vezes maior que o calor de vaporização)
Especificidade	Não específica	Alto grau de especificidade
Cobertura	Mono ou Multicamadas	Usualmente monocamadas
Dependência com a Temperatura	Complexa	Decresce com o aumento da temperatura
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Principal aplicação	Sistemas de separação	Catálise

A adsorção também pode ser classificada quanto à forma de sua isoterma. A primeira classificação para os diversos tipos de adsorção foi apresentada por BRUNAUER et al. (1940), os quais propuseram a divisão das isotermas em cinco categorias, baseados no comportamento experimental observado. Segundo BALBUENA e GUBBINS (1993), em 1985 a comissão em Colóide e Química de Superfície da IUPAC propôs uma modificação a esta classificação, adicionando um sexto tipo às cinco categorias iniciais. Na Figura II.1 apresenta-se, de forma esquemática, estas isotermas, nas quais o volume adsorvido (V_{ads}) é plotado em função da pressão normalizada, isto é, razão entre a pressão e a pressão de vapor do adsorvato (P/P_0).

A curva I refere-se às isotermas do tipo Langmuir, as quais caracterizam-se por limitar a quantidade adsorvida àquela relativa à formação da monocamada. Esse tipo de conduta é

esperado na quimissorção. No entanto também pode representar a adsorção física, como no processo de adsorção em sólidos microporosos uniformes (exemplo: zeólitas). Neste caso, o tamanho das moléculas é da mesma ordem de grandeza da dimensão dos poros, acarretando que a saturação ocorra sem que seja associada a um processo de condensação capilar.

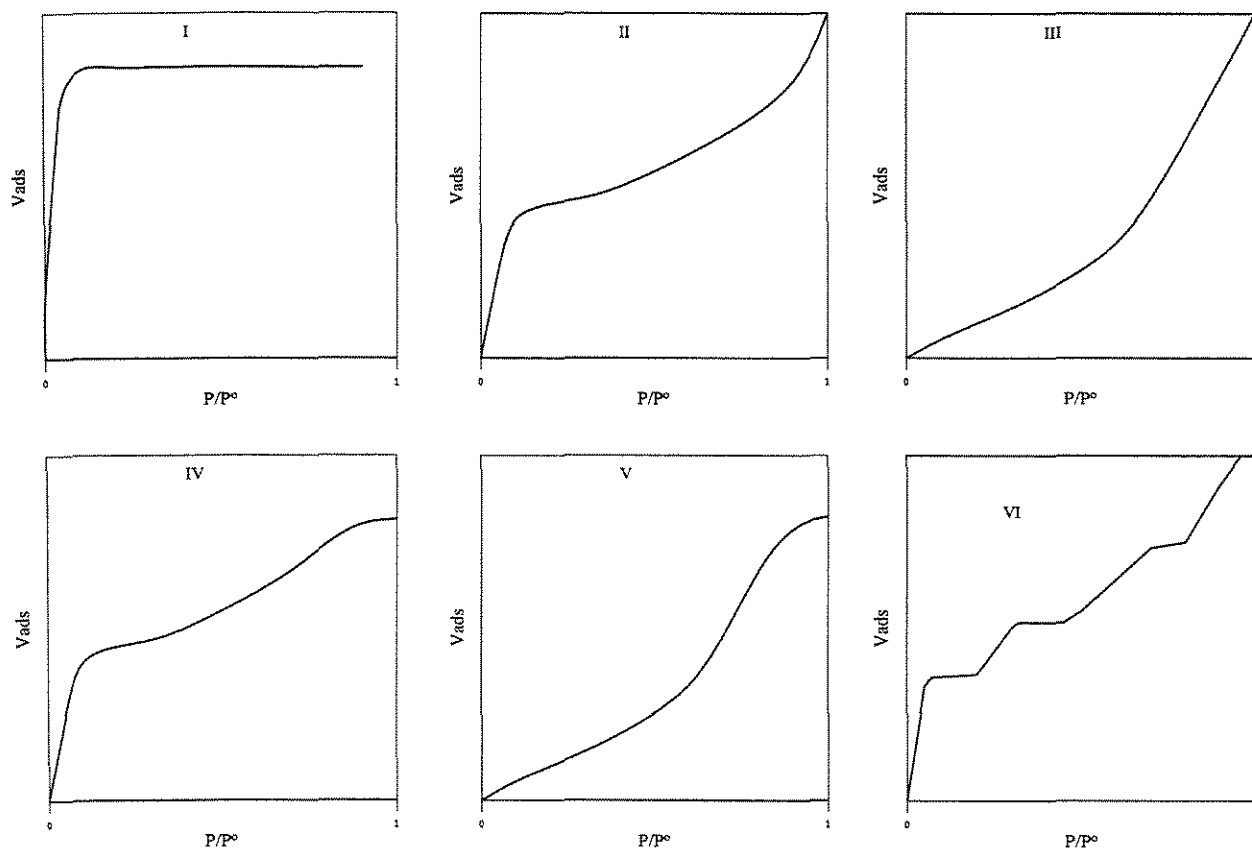


Figura II.1 Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

A isoterma do tipo II é um exemplo de conduta comum de adsorção física, observada em sólidos com ampla distribuição de tamanho de poro, na qual geralmente ocorre o processo de condensação capilar.

A curva do tipo III é semelhante à do tipo II, diferenciando-se pela magnitude das forças de interação adsorvente - adsorvato, as quais são fortes no tipo II e fracas no tipo III.

O tipo IV representa um comportamento similar ao discutido para a curva II com a diferença de que o adsorvente apresenta uma estrutura de mesoporos, de tal sorte que após o

processo de condensação ocorre uma etapa de saturação devido ao preenchimento dos capilares. As interações sólido-fluido são fortes e freqüentemente há observação de histerese.

Curvas do tipo V são tipos relativamente raros. São casos típicos onde as forças de interação entre adsorvato e adsorvente são relativamente fracas, quando comparadas às interações adsorvato-adsorvato. Como no tipo IV usualmente ocorre condensação capilar e histerese

A isoterma do tipo VI é relativamente rara e só ocorre para sistemas nos quais as interações sólido-adsorvato são relativamente fortes, usualmente quando a temperatura é próxima à temperatura de fusão do gás adsorvido.

BALBUENA e GUBBINS (1993) apresentam um estudo da variação do tipo de isoterma em função de parâmetros característicos como a temperatura e as forças relativas entre o adsorvente –adsorvato e adsorvato-adsorvato, entre outros.

Existem duas teorias termodinâmicas disponíveis para a derivação de expressões matemáticas para uma isoterma de adsorção: As teorias termodinâmicas clássica e estatística. A formulação básica destas duas teorias são apresentadas a seguir.

Também são apresentados neste capítulo as técnicas disponíveis empregadas para determinação experimental de isotermas de adsorção de componentes puros e misturas multicomponentes, embora, neste trabalho, não tenham sido realizadas determinações experimentais.

II.2 - TEORIA TERMODINÂMICA CLÁSSICA

Segundo RUTHVEN (1984) a visão apresentada aqui foi originalmente formulada por Gibbs em 1928 e posteriormente detalhada por VAN NESS (1969). Nela, a estrutura da termodinâmica clássica, a qual é um conjunto de equações diferenciais que correlacionam as propriedades de um sistema cuidadosamente definido, é aplicada a uma superfície imaginária, a qual trata-se como uma fase bidimensional. Esta fase, uma camada superficial do sólido constituída de adsorvente e adsorvato é considerada como uma fase simples, tendo propriedades termodinâmicas características de solução. Conjuntamente, se as propriedades termodinâmicas e

geométricas do sólido podem ser consideradas independentes da temperatura, da pressão na vizinhança do gás e da concentração das moléculas adsorvidas; o sólido pode ser considerado inerte.

Em suma, esta formulação do fenômeno da adsorção baseia-se nas seguintes considerações:

- O sólido é inerte, o que significa que o processo de adsorção não altera as interações intermoleculares na fase sólida, restringindo-se com isso à utilização em fenômenos que não apresentem caráter químico acentuado. Nestas condições o efeito do sólido é limitado à criação de um campo de força (HILL, 1960);
- O sistema termodinâmico é constituído de dois subsistemas homogêneos que serão denominados fase “bulk” e fase adsorvida, onde se aplicam as equações de equilíbrio.

Considerando-se a fase adsorvida como uma mistura de sólido (adsorvente) e N componentes adsorvidos (adsorvatos), pode-se escrever a energia interna e sua derivada como:

$$U^* = U^*(S^*, V^*, \underline{N}, N_s) \quad (\text{II.1})$$

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \mu_s dN_s + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (\text{II.2})$$

Para o sólido puro a equação toma a seguinte forma:

$$dU^o = TdS^o - PdV^o + \mu_s^o dN_s \quad (\text{II.3})$$

na qual, o sobrescrito “o” indica as propriedades do sólido puro.

Como o adsorvente é considerado inerte, pode-se definir variáveis mais convenientes:

$$\begin{aligned} U &= U^* - U^o \\ S &= S^* - S^o \\ V &= V^* - V^o \cong 0 \\ \varphi &= \mu_s^o - \mu_s \geq 0 \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Assim a energia interna fica expressa por:

$$U = U(S, V, \underline{N}, N_s) \quad (\text{II.5})$$

$$dU = TdS - PdV - \phi dN_s + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (\text{II.6})$$

Desde que a área superficial do sólido (A) é proporcional ao seu número de moles (N_s) e esta relação não se altera com o processo de adsorção, pode-se escrever:

$$\phi dN_s = \pi dA \quad (\text{II.7})$$

onde π representa a tensão interfacial devido à adsorção, chamada também de pressão de espalhamento. Em decorrência pode-se escrever:

$$U = U(S, V, \underline{N}, A) \quad (\text{II.8})$$

$$dU = TdS - PdV - \pi dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (\text{II.9})$$

Seguindo os trabalhos de vários autores como HILL (1949, 1950 e 1952), VAN NESS (1969) e RUTHVEN (1984), os quais consideram desprezível o termo PdV para a fase adsorvida, indicando que o termo πdA significa para a fase adsorvida o mesmo que PdV para a fase “bulk”, pode-se obter os outros potenciais termodinâmicos como entalpia (H), energia livre de Helmholtz (F), e energia livre de Gibbs (G), pela aplicação da transformada de Legendre sobre a energia interna (U).

Potencial	Transformada de Legendre de U em Relação às variáveis
$F = F(T, V, A, \underline{N})$	S para T
$H = H(S, P, \pi, \underline{N})$	V para P e A para π
$G = G(T, P, \pi, \underline{N})$	S para T , V para P e A para π

A partir destas expressões e da equação da energia interna (U) obtém-se:

$$dU = TdS - \pi dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (\text{II.10})$$

$$dF = -SdT - \pi dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (\text{II.11})$$

$$dH = TdS + Ad\pi + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (\text{II.12})$$

$$dG = -SdT + Ad\pi + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (\text{II.13})$$

A definição da grandeza parcial molar tem a mesma estrutura termodinâmica adotada para a fase “bulk”, ou seja, dada uma propriedade termodinâmica molar ($\underline{M}_i$) qualquer, sua grandeza parcial molar é dada pela derivada da propriedade extensiva ($M = N \underline{M}$), a qual é função de T , P , π e $\underline{N}$ em relação ao número de moles do i -ésimo componente adsorvido, mantendo-se todas as outras variáveis intensivas e demais número de moles ($N_{j \neq i}$) constantes:

$$\overline{M}_i = \left[\frac{\partial(M)}{\partial N_i} \right]_{T, P, \pi, N_{j \neq i}} \quad (\text{II.14})$$

Outras equações, envolvendo o uso das grandezas parciais molares, como as equações de consistência de Gibbs-Duhem são especialmente importantes no desenvolvimento das isotermas de adsorção. A forma geral da equação de Gibbs-Duhem, válida para qualquer propriedade termodinâmica molar extensiva (M) é dada por:

$$\sum_{i=1}^n N_i d\overline{M}_i = \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P, \pi, \underline{N}} dT + \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T, \pi, \underline{N}} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial \pi} \right]_{P, T, \underline{N}} d\pi \quad (\text{II.15})$$

No caso particular de $M = G$, a equação de Gibbs-Duhem toma a seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = -SdT + VdP + Ad\pi \quad (\text{II.16})$$

Como discutido anteriormente, o termo PdV é desprezível para a fase adsorvida ($V \cong 0$) e num processo isotérmico ($SdT = 0$), a equação acima se reduz a:

$$\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = Ad\pi \quad (\text{II.17})$$

a qual recebe o nome de isoterma de Gibbs. No caso particular de adsorção de substância pura, o somatório se reduz a um único termo. Considerando-se que o critério de equilíbrio é igualdade de potencial químico entre as fases e que o gás tem comportamento ideal:

$$\mu^{ad} = \mu^{g, ideal} + RT \ln P \quad (\text{II.18})$$

a isoterma de Gibbs pode ser reescrita:

$$\frac{dP}{P} = d \left(\frac{\pi \bar{A}}{RT} \right) - \frac{\pi}{RT} d\bar{A} \quad (\text{II.19})$$

onde $\bar{A}$ é a área superficial molar.

Portanto a partir de uma equação de estado para fase adsorvida (uma expressão da pressão de espalhamento versus a área superficial molar) pode-se integrar a Equação II.19 e obter a correspondente isoterma de adsorção.

Por exemplo, admitindo-se que a fase adsorvida seja descrita pela equação de gás ideal ($\pi \bar{A} = RT$), obtém-se:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\pi}{RT} d\bar{A} = -\frac{d\bar{A}}{\bar{A}} \quad (\text{II.20})$$

Integrando-se a expressão acima nos limites de pressão nula até a pressão P resulta:

$$\int_0^P d \ln P = \int_0^{\bar{A}} d \ln \bar{A} \Rightarrow \ln P - \ln \left[\lim_{P \rightarrow 0} (P\bar{A}) \right] = \ln \bar{A} \quad (\text{II.21})$$

Define-se a constante de Henry da adsorção como:

$$K' = \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{N}{PA} \right] = \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{1}{P\bar{A}} \right] \quad (\text{II.22})$$

ou

$$K = \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{N}{PN^\infty} \right] = \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{\theta}{P} \right] \quad (\text{II.23})$$

onde θ representa a fração de cobertura. Substituindo-se a constante de Henry na Equação II.21, vem:

$$PK' = \bar{A} \quad (\text{II.24})$$

ou

$$PK = \theta \quad (\text{II.25})$$

Este comportamento, de gás ideal é observado para praticamente todas as isotermas no limite zero da fração de cobertura, ou seja, no limite da pressão de espalhamento (π) tendendo a zero. É conveniente então definir o fator de compressibilidade da fase adsorvida (Z_{ad});

$$Z_{ad} = \frac{\pi\bar{A}}{RT} \quad (\text{II.26})$$

e observar que:

$$\lim_{\pi \rightarrow 0} Z_{ad} = 1 \quad (\text{II.27})$$

A Tabela II.2, apresentada por Tavares (1992), mostra algumas isotermas de adsorção com seus respectivos modelos.

Tabela II.2- Modelos de isotermas de adsorção.

Descrição do Modelo	Equação de estado	Isoterma
Adsorção móvel, sem interação intermolecular, gás ideal	$\pi \bar{A} = RT$	$PK = \frac{\theta}{1-\theta}$
Adsorção móvel, com interação do tipo esferas duras, equação de Volmer	$\pi(\bar{A}-b) = RT$	$PK = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$
Adsorção móvel, com interação intermolecular, equação de van der Waals	$\left(\pi + \frac{a}{\bar{A}^2}\right)(\bar{A}-b) = RT$	$PK = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left(\frac{-2a\theta}{bRT}\right)$
Adsorção móvel, com interação intermolecular, equação de Peng Robinson	$\left(\pi + \frac{a}{\bar{A}(\bar{A}+b)+b(\bar{A}-b)}\right)(\bar{A}-b) = RT$	$PK = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left(\frac{-a\theta}{bRT(1+2\theta-\theta^2)}\right) \left(\frac{1-0.414\theta}{1+2.414\theta}\right)^{\frac{a}{2\sqrt{2}bRT}}$
Adsorção imóvel, sem interação intermolecular, equação de Langmuir	$\pi b = RT \ln\left(\frac{\bar{A}}{\bar{A}-b}\right)$	$PK = \frac{\theta}{1-\theta}$
Adsorção imóvel, com interação intermolecular, equação de Fowler-Guggenheim	$\pi b = RT \ln\left(\frac{\bar{A}}{\bar{A}-b}\right) - \frac{ub}{2\bar{A}^2}$	$PK = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{-u\theta}{RT}\right)$

O cálculo do equilíbrio de fases na adsorção multicomponente é bastante similar àquele apresentado para o equilíbrio líquido-vapor. O critério de equilíbrio é a igualdade entre os potenciais químicos das fases envolvidas (fase adsorvida e fase "bulk"):

$$\mu_i^{ad} = \mu_i^{bulk} \quad (\text{II.28})$$

O potencial químico da fase adsorvida é formalmente função de três variáveis intensivas (T , P , π) e mais o vetor de composição ($\underline{x}$):

$$\mu_i^{ad} = \mu_i^{ad}(T, P, \pi, \underline{x}) \quad (\text{II.29})$$

Entretanto, como discutido anteriormente, a pressão não é uma variável intensiva significativa para a fase adsorvida, mesmo em condições de pressão elevada. Assim, o potencial químico do i -ésimo componente na fase adsorvida pode ser escrito como:

$$\mu_i^{ad} = \mu_i^{ad}(T, \pi, \underline{x}) \quad (\text{II.30})$$

O sistema especificado (fase adsorvida - fase "bulk") em equilíbrio, apresenta então um grau de liberdade a mais em relação ao sistema líquido-vapor.

II.3 - TEORIA TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

O objetivo da termodinâmica estatística é, a partir da mecânica estatística, prover uma teoria molecular para interpretar as propriedades de equilíbrio de um sistema macroscópico. Recentemente tem-se estendido este objetivo ao domínio do não equilíbrio.

Os sistemas macroscópicos de interesse possuem um grande número de moléculas ($>10^{20}$). Portanto, o objetivo é escrever as propriedades termodinâmicas destes sistemas em função das propriedades individuais das moléculas e das interações entre elas. Para isto é necessário tomar amostras representativas do sistema, uma vez que matematicamente é inviável contabilizar todo o sistema.

Os postulados básicos que norteiam a termodinâmica estatística são apresentados:

Postulado 1:

“A média temporal de uma variável mecânica em um sistema termodinâmico é igual à média do conjunto desta propriedade no limite correspondente a um número infinitamente grande de sistemas de um conjunto estatístico, desde que os sistemas deste conjunto obedeçam ao estado termodinâmico e ao meio do referido sistema”.

Postulado 2:

“Em um conjunto estatístico infinitamente grande representando um sistema isolado, os sistemas deste conjunto são distribuídos com igual probabilidade sobre todos os estados quânticos consistentes admissíveis com valores especificados de N , V e U ”.

A correspondência entre o tipo de sistema e o conjunto estatístico pode ser sintetizada como se segue na Tabela II.3 .

Tabela II.3 Correspondência entre o tipo de sistema e sua respectiva função de partição.

Tipo de Sistema	Variáveis independentes	Tipo de conjunto	Função de Partição
Isolado	N, V, U	Microcanônico	Ω
Fechado (V constante e equilíbrio c/ reservatório de calor	N, V, T	Canônico	Q
Aberto(em equilíbrio c/ reservatório de calor e com os n componentes)	μ, V, T	Grande Canônico	Ξ

As propriedades termodinâmicas são obtidas através de relações entre as funções de partição e as propriedades termodinâmicas clássicas (energia interna, entalpia, pressão, energia livre de Helmholtz, energia livre de Gibbs, etc.)

A teoria estatística aplicada à adsorção, a qual foi grandemente desenvolvida por FOWLER e GUGGENHEIM (1939) e HILL (1960), depende da representação da fase adsorvida em termos das simplificações do modelo físico para se deduzir a respectiva função de partição e, posteriormente, as propriedades termodinâmicas de interesse. Na adsorção, muitas vezes a variável independente V (volume do sistema, ou conjunto estatístico representativo) é preterida em favor de outras variáveis associadas a ela, porém mais representativas no fenômeno, tais como área superficial do sólido (A) e o número de sítios (M).

Os modelos estatísticos utilizam, em geral, as funções de partição canônica e grande canônica, as quais são apresentadas abaixo.

II.3.1 - Função de Partição Canônica

A função de partição canônica Q , a qual é utilizada para descrever um sistema fechado, é escrita:

$$Q = \sum_{\{i\}} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (\text{II.31})$$

onde:

$\{i\}$ = conjunto de micro estados acessíveis pelo sistema, que pode ser desmembrado em internos $\{I\}$ e configuracionais $\{C\}$

$$\{i\} = \{I\} \{C\}$$

$$\{I\} = \{I_1\} \{I_2\} \dots \{I_n\}$$

$$E_i = E_I + E_C$$

Então:

$$Q = \sum_{\{I\}} \sum_{\{C\}} \exp\left(\frac{-E_I}{kT}\right) \exp\left(\frac{-E_C}{kT}\right) \quad (\text{II.32})$$

como os microestados internos e configuracionais são independentes tem-se que:

$$Q = \sum_{\{I\}} \exp\left(\frac{-E_I}{kT}\right) \sum_{\{C\}} \exp\left(\frac{-E_C}{kT}\right) \quad (\text{II.33})$$

ou

$$Q = \sum_{\{I_1\}} \sum_{\{I_2\}} \dots \sum_{\{I_n\}} \prod_{n=1}^N \exp\left(\frac{-E_I}{kT}\right) \sum_{\{C\}} \exp\left(\frac{-E_C}{kT}\right) \quad (\text{II.34})$$

Dada a função de partição canônica para a molécula i isolada à temperatura T do sistema:

$$q(T) = \sum_{\{I_n\}} \exp\left(\frac{-E_{I_n}}{kT}\right) \quad (\text{II.35})$$

Pode-se rescrever a função de partição do sistema:

$$Q(T, N, M) = q(T)^N \sum_{\{C\}} \exp\left(\frac{-E_C}{kT}\right) \quad (\text{II.36})$$

ou ainda:

$$Q(T, N, M) = q(T)^N \sum_{\{N_{11}\}} g(N_{11}) \exp\left(\frac{-E_C(N_{11})}{kT}\right) \quad (\text{II.37})$$

sendo:

$g(N_{11}) \equiv$ número de configurações associados ao número N_{11} de pares ocupados.

Pela técnica do máximo termo mostra-se que:

$$Q(T, N, M) = q(T)^N g(M, N, N_{11}^*) \exp\left(\frac{-\bar{E}_C(N_{11}^*)}{kT}\right) \quad (\text{II.38})$$

na qual:

$\bar{E}_C \equiv$ energia configuracional mais provável (máximo termo)

$g(M, N, N_{11}^*) \equiv$ número de configurações acessíveis ao sistema, dada uma aproximação.

As relações termodinâmicas entre a função de partição canônica e as principais propriedades termodinâmicas são apresentadas abaixo:

- Energia Interna (U)

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, M} \quad (\text{II.39})$$

- Entropia (S)

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, M} \quad (\text{II.40})$$

- Energia Livre de Helmholtz (F)

$$F = -kT \ln Q \quad (\text{II.41})$$

- Pressão (P)

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial M} \right)_T \quad (\text{II.42})$$

- Potencial Químico (μ)

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T, M} \quad (\text{II.43})$$

Como uma ilustração do método estatístico apresenta-se a derivação da isoterma de Langmuir.

As considerações básicas do modelo de Langmuir são:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios bem definidos,
- Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula,
- Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva,
- Não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Considerando-se o sistema constituído de M sítios e N moléculas à temperatura T , o número de configurações acessíveis ao sistema é:

$$g(M, N) = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (\text{II.44})$$

Assim a função de partição canônica pode ser escrita:

$$Q(N, M, T) = q(T)^N \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (\text{II.45})$$

Aplicando-se sucessivamente a relação termodinâmica entre o potencial químico e a função de partição canônica em conjunto com a aproximação de Stirling (*in* RUTHVEN, 1984) obtém-se:

$$\frac{\mu^{ad}}{kT} = -\ln q(T) - \ln \left(1 - \frac{N}{M} \right) + \ln \left(\frac{N}{M} \right) \quad (\text{II.46})$$

Do critério geral de equilíbrio: $\mu^{ad} = \mu^g$ e considerando-se a fase gasosa ideal obtém-se a isoterma característica de Langmuir:

$$PK = \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (\text{II.47})$$

na qual:

$$\theta = \frac{N}{M} \equiv \text{fração de cobertura}$$

$$K = q(T) \exp\left(\frac{\mu^{\text{o,ads}}}{kT}\right) \equiv \text{constante de equilíbrio}$$

II.3.2 - Função de Partição Grande Canônica

Para calcular a concentração ou o número de moléculas presentes em um sistema aberto, dados μ , V e T , deve-se utilizar a função de partição grande canônica, a qual é simplesmente a soma de todas as funções de partição canônica do sistema ponderadas pelo exponencial de $N\mu/kT$, como se segue:

$$\Xi = \sum_{N,j} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \exp\left(\frac{N\mu}{kT}\right) \quad (\text{II.48})$$

$$\Xi = \sum_N Q \exp\left(\frac{N\mu}{kT}\right) \quad (\text{II.49})$$

O número médio de moléculas por subsistema é dado pela relação:

$$\bar{N} = \lambda \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \quad (\text{II.50})$$

sendo $\lambda = \exp(\mu / kT)$.

II.4 - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Medidas experimentais de adsorção são de fundamental importância tanto para o projeto de equipamentos quanto para viabilizar o desenvolvimento e consolidação de métodos e modelos termodinâmicos para predição da adsorção de misturas multicomponentes.

As medidas experimentais podem ser divididas em medidas de isotermas de componentes puro e medidas de equilíbrio de sistemas multicomponentes. TALU (1998) apresenta um amplo estudo das técnicas de medida de adsorção de componentes puros e misturas, bem como uma comparação entre eles no que diz respeito a confiabilidade dos dados e demanda de tempo.

A seguir são apresentados os principais métodos utilizados para esta determinação.

II.4.1 – Técnicas para Medida de Isotermas de Componentes Puros

Existem três (03) métodos para a medida de isotermas de componentes puros. São eles:

- Método Volumétrico
- Método Gravimétrico
- Método Dinâmico

Método Volumétrico

O método volumétrico utiliza balanços materiais baseados em medidas PVT realizadas para calcular a quantidade de gás ausente da fase gasosa e portanto adsorvida. Para tal o equipamento faz uso do conceito de superfície divisora. A superfície divisora é a superfície que separa as regiões do sólido penetráveis pelo fluido a ser adsorvido, daquela impenetrável. Assim considerando-se um sistema isotérmico, como mostrado na Figura II.1, pode-se determinar, experimentalmente esta medida.

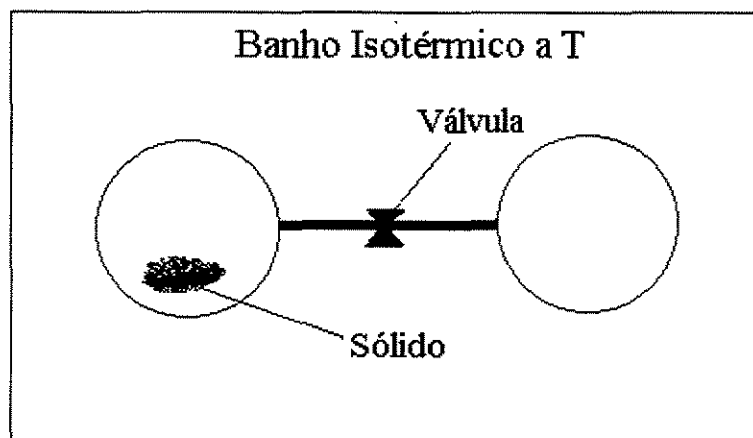


Figura II.1. Ilustração do esquema de medida da superfície divisora.

Uma das câmaras contém o adsorvente, de massa conhecida (m), o qual esta sob vácuo. A outra câmara, de volume V_c contém o gás a ser adsorvido a pressão P_c . Após um determinado tempo da abertura da válvula, que conecta as duas câmaras, o sistema se equilibra à temperatura T , do banho, e à pressão final P_f . Assumindo que o gás tem comportamento ideal a equação de balanço material pode ser escrita como:

$$n = \frac{P_c V_c - P_f (V_b - V_c)}{mRT} \quad (\text{II-51})$$

na qual V_b é o volume da fase fluida até a superfície divisora. Ou seja é o volume da câmara menos o volume de sólido impenetrável. Quando o adsorvente é poroso o volume impenetrável não pode ser determinado por medidas simples de dimensão. Para contornar este problema o mesmo experimento é realizado utilizando-se hélio, a baixa pressão em torno da temperatura ambiente, uma vez que, pode-se assumir que o hélio não é adsorvido a baixas pressões e temperaturas em torno da ambiente. Assim tem-se que:

$$V_b = \frac{V_c (P_c - P_f)}{P_f} \quad (\text{II-52})$$

Para experimentos a pressões elevadas correções de não idealidade, baseadas em equações de estado, devem ser adicionadas à equação de balanço material, Equação II-51.

O diagrama esquemático do equipamento de medida volumétrica da adsorção de fluidos puros é apresentada na Figura II.2

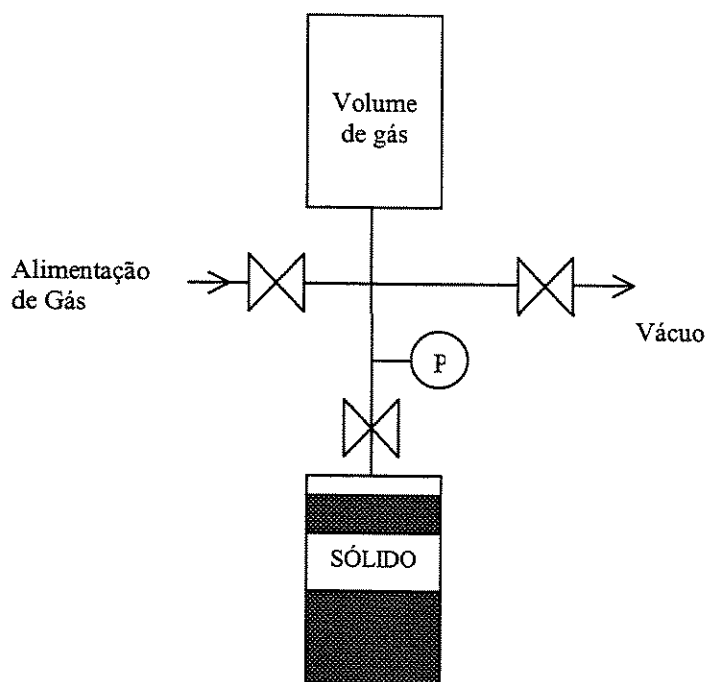


Figura II.2. Representação esquemática do equipamento de medida volumétrica de adsorção.

Método gravimétrico

O método gravimétrico mede mudanças no peso de uma amostra quando exposta a diferentes pressões e temperaturas. O sistema experimental é apresentado, de forma esquemática, na Figura II.3.

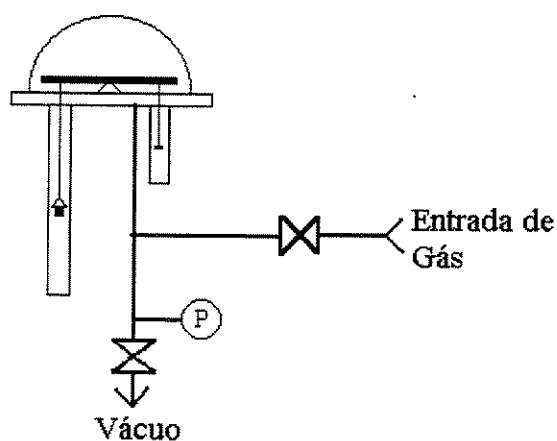


Figura II.3. Representação esquemática do aparato gravimétrico para medida experimental de adsorção de componentes puros.

A quantidade adsorvida é calculada pela seguinte equação:

$$n = \frac{W_t - F_B}{m M_w} \quad (\text{II.53})$$

na qual W_t é o peso da amostra, M_w é o peso molecular do gás e F_B é a força de empuxo, a qual é causada pela diferença de volume entre os dois braços da balança, que, em geral, pode ser escrita como:

$$F_b = (\Delta V + V_s) \rho_f \quad (\text{II.54})$$

Neste caso, ΔV é a diferença de volume entre os dois braços da balança, V_s é o volume impenetrável do sólido e ρ_f é a densidade do fluido (gás), a qual pode ser determinada por equações de estado apropriadas. Em geral, similarmente, ao método volumétrico, medidas de adsorção de hélio, a baixa pressão e temperatura ambiente, são realizadas para a determinação do volume impenetrável do sólido.

Método Dinâmico

O método dinâmico, por ser usado, também, na determinação de medida de adsorção de gases multicomponente, é apresentado na descrição dos métodos para medida de adsorção de misturas.

II.4.2 – Técnicas para Medida de Adsorção Multicomponente

Há algumas décadas já são disponíveis, comercialmente, sistemas de medida de adsorção de componentes puros do tipo “push-botton”. Entretanto, as aplicações de adsorção envolvem, quase sempre, sistemas multicomponentes. No entanto, a maioria do esforço experimental tem se concentrado na determinação de dados de adsorção de misturas binárias, uma vez que vários modelos termodinâmicos podem predizer, com boa precisão, o equilíbrio multicomponente desde que dados de equilíbrio de binários sejam disponíveis.

Em contraste com medidas de isotermas de adsorção de componentes puros, medidas de adsorção de binários demandam muito tempo devido ao grau de liberdade adicional do sistema. Além disto, medidas de binários são de difícil determinação porque a quantidade adsorvida de cada espécie, em um sólido poroso, não pode ser determinada diretamente. As quantidades parciais adsorvidas são determinadas por diferença entre os balanços materiais da fase gasosa.

Medidas completas de adsorção de binários incluem medidas das quantidades adsorvidas de cada componente (ou da quantidade total e da seletividade) como uma função da composição da fase gasosa, da pressão e da temperatura.

Existem duas técnicas, as quais podem ser classificadas como métodos dinâmicos, são universalmente aplicadas para a determinação de medidas de equilíbrio de adsorção de binários e misturas multicomponente, são denominadas:

- Técnica em Sistema Aberto
- Técnica em Sistema Fechado

Ambas as técnicas utilizam balanços materiais na fase gasosa para a determinação das propriedades da fase adsorvida, e seus nomes se referem ao tipo de sistema sobre os quais são realizados os balanços materiais.

Cada uma destas técnicas é brevemente apresentada a seguir.

Técnica em Sistema Aberto

Em um sistema aberto, como esquematizado na Figura II.4, uma mistura gasosa de composição conhecida, a uma pressão controlada é passada através de uma coluna de adsorção, inicialmente contendo o sólido ativado, a uma temperatura fixa. O balanço material sobre o sistema é realizado para cada uma das espécies, e pode ser expresso como:

$$n_i = \frac{\int_0^t (Fy_i|_{entrada} - Fy_i|_{saida}) dt - \frac{PV_b y_i}{RT}}{m} \quad (II.55)$$

O primeiro termo é a diferença de fluxo molar entre a entrada e a saída da coluna de adsorção, ou seja a quantidade da espécie adsorvida no sólido. O segundo termo, usando a lei de

gás ideal para simplificação, representa o acúmulo da espécie na fase gasosa, retida nos espaços vazios do leito adsorvente.

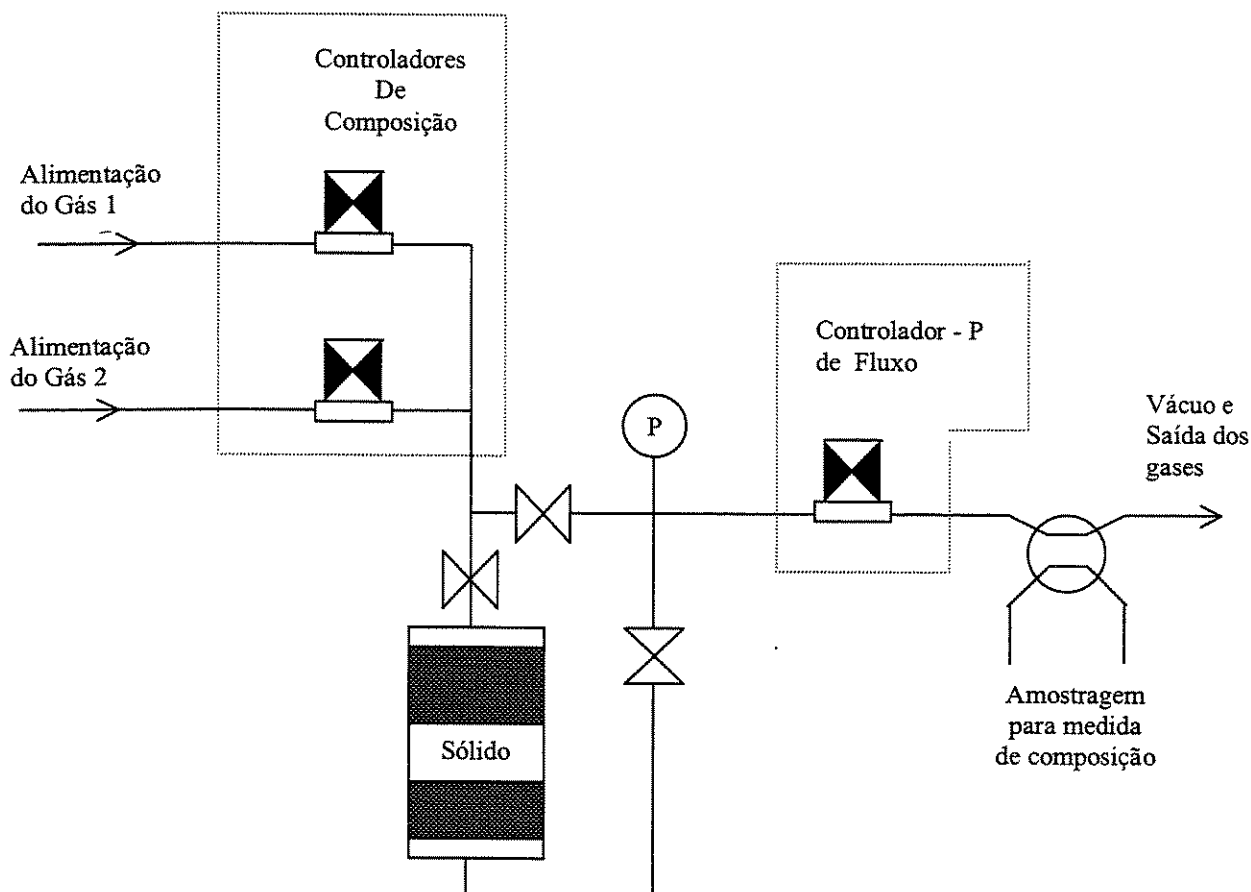


Figura II.4. Representação esquemática do método dinâmico, em sistema aberto, para determinação de medidas de adsorção de misturas binárias.

Segundo TALU (1998) o maior desafio da técnica de medida de adsorção em sistema aberto são as medidas dos fluxos (F) na entrada e saída do sistema e a medida de composição (y_i) na saída da coluna. Também segundo Talu, esta técnica apresenta como principais vantagens:

- controle das pressões parciais no equilíbrio e
- maior rapidez para atingir o equilíbrio

e como desvantagens:

- necessidade de medidas precisas de fluxo e composição na saída da coluna;
- necessidade de controle preciso do fluxo de todas as espécies na entrada da coluna;

- a queda de pressão na coluna deve ser mantida em um mínimo
- grande quantidades dos gases são perdidas.

Baseado em experiência própria, TALU (1998) afirma que a incerteza nos dados experimentais das quantidades parciais adsorvidas, por esta técnica, raramente são inferiores a 10%.

Técnica em Sistema Fechado

Na técnica de medida de adsorção em sistema fechado, inicialmente o sólido é ativado e a coluna selada. Os gases são então alimentados, separadamente, em tanques distintos e então medidas PVT são tomadas. Circula-se os gases então, em um sistema fechado, através da coluna de adsorvente edos tanques, como mostra a Figura II.5. Depois que o equilíbrio é atingido, a pressão e a composição do gás no sistema são medidas. As quantidades parciais adsorvidas de cada espécie são calculadas através do seguinte balanço material, assumindo comportamento ideal da fases gasosa:

$$n_i = \frac{P_i^c V_i^c - P y_i (V_i^c + V_j^c + V_b)}{mRT} \quad (\text{II.56})$$

na qual o sobrescrito c se refere às condições de alimentação.

TALU (1998), aponta como as principais vantagens e desvantagens desta técnica:

Vantagens:

- Esta técnica leva a uma maior precisão dos dados,
- O efeito da queda de pressão na coluna é minimizado pela redução da taxa de fluxo a medida que o equilíbrio se aproxima e
- O consumo de gases é muito menor em relação ao sistema aberto.

Desvantagens:

- As pressões parciais, no equilíbrio não podem ser controladas, eles são medidas,
- O volume de todas as partes do equipamento, sistema fechado, necessitam ser precisamente medidas,

- Cuidados especiais devem ser tomados para que a composição do gás nos volumes mortos do sistema, tais como no elemento de medida de pressão, também atinjam o equilíbrio e
- O sistema requer um maior tempo para atingir o equilíbrio, em comparação com o sistema aberto.

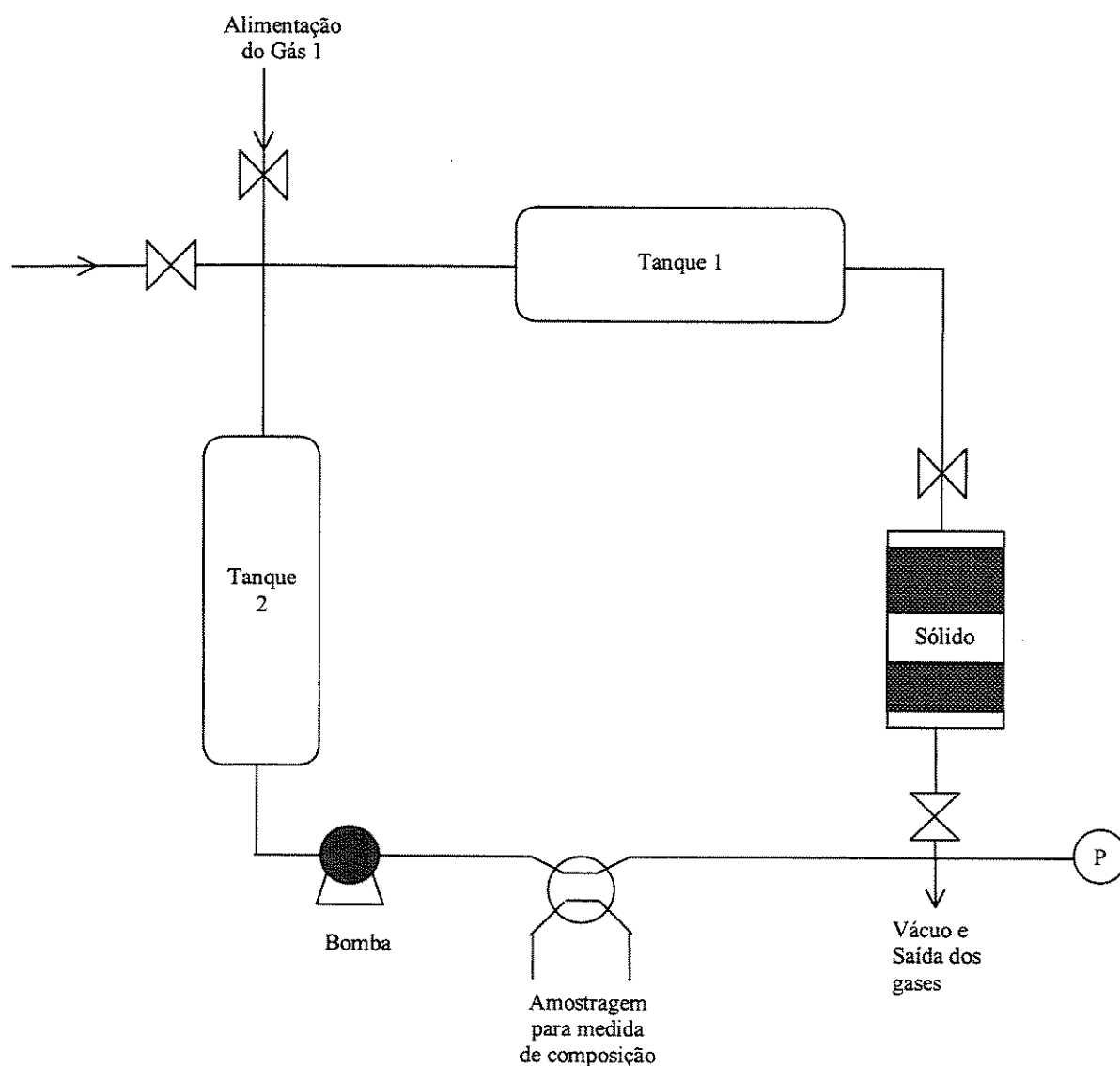


Figura II.5. Sistema experimental para medida de adsorção de misturas binárias, utilizando a técnica do método dinâmico em sistema fechado.

CAPÍTULO III

MODELOS TERMODINÂMICOS

Existem muitas formas de se classificar um modelo termodinâmico para adsorção, dentre elas pode-se destacar a teoria termodinâmica utilizada, clássica ou estatística, ou a natureza das simplificações utilizadas, como por exemplo no que diz respeito à natureza do sólido: homogênea ou heterogênea. Na apresentação que ora se segue os modelos são apresentados inicialmente quanto à formulação termodinâmica: clássica e estatística, apresentando-se os modelos homogêneos, e, posteriormente, os modelos heterogêneos, os quais utilizam um modelo homogêneo para descrever a adsorção em determinados sítios em conjunto com uma função de distribuição de probabilidade para descrever a heterogeneidade da superfície.

III.1 - MODELOS E MÉTODOS BASEADOS NA TERMODINÂMICA CLÁSSICA

São modelos que utilizam a analogia existente com a teoria de soluções, bem definida para o equilíbrio líquido-vapor, apresentada no Capítulo II, para descrever o equilíbrio entre as fases adsorvida e “bulk”, que a princípio pode ser líquida ou gasosa. Contudo, neste trabalho enfoca-se apenas a fase gasosa. Os modelos são apresentados em ordem cronológica.

III.1.1 - Método de Myers-Prausnitz

Desenvolvido por MYERS e PRAUSNITZ (1965), o método adota como estado de referência para o componente adsorvido o de substância pura no estado adsorvido, na mesma temperatura (T) e variação de tensão interfacial (π) do sistema. Os potenciais químicos da fase adsorvida e da fase gasosa são escritos:

$$\mu_i^{ad} = \mu_i^{ad}(T, \pi, \underline{x}) = \mu_i^{o, ad}(T, \pi) + RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (\text{III.1})$$

$$\mu_i^g = \mu_i^g(T, P, \underline{y}) = \mu_i^{o,g}(T, 1atm) + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i^g P) \quad (\text{III.2})$$

A equação de equilíbrio deriva da igualdade entre os potenciais químicos e é escrita como:

$$y_i \hat{\phi}_i^g(T, P, \underline{y}) P = x_i \gamma_i(T, \pi, \underline{x}) \exp\left(\frac{\mu_i^{o,ad}(T, \pi) - \mu_i^{o,g}(T)}{RT}\right) \quad (\text{III.3})$$

$$y_i \hat{\phi}_i^g(T, P, \underline{y}) P = x_i \gamma_i(T, \pi, \underline{x}) f_i^{o,ad}(T, \pi) \quad (\text{III.4})$$

sendo $f_i^{o,ad}$ a fugacidade do i-ésimo componente no estado de referência. Esta fugacidade pode ser obtida a partir de dados de isotermas dos componentes puros, utilizando-se a isoterma de adsorção de Gibbs, de onde vem:

$$\frac{A\pi}{RT} = \int_0^{f_i^{o,ad}} N_i d \ln f_i \quad (\text{III.5})$$

A partir da equação de equilíbrio aplicada a apenas um componente tira-se:

$$f_i^{o,ad} = \phi_i^g P \quad (\text{III.6})$$

Considerando o comportamento de gás ideal para a fase “bulk”, pode-se reescrever a integral:

$$\frac{A\pi}{RT} = \int_0^{P_i^o(T, \pi)} N_i d \ln P \quad (\text{III.7})$$

O cálculo do número total de moles adsorvidos por massa de sólido (N) é realizado diretamente por analogia entre o volume molar de excesso (fase “bulk”) e a área molar de excesso (fase adsorvida) num processo de mistura.

$$\frac{1}{N} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{N_i} + \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (\pi A / (RT))} \right]_{T, x_{j \neq i}} \quad (\text{III.8})$$

Como a fase adsorvida é considerada ideal, ou seja, os coeficientes de atividade, nesta fase, são unitários, a expressão acima se reduz a:

$$\frac{1}{N} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{N_i} \quad (\text{III.9})$$

A metodologia de Myers-Prausnitz, com a consideração de solução ideal para a fase adsorvida ($\gamma_i = 1$, $\forall i = 1, 2, \dots, n$), denominada IASM ("Ideal Adsorption Solution Model") é referenciada como um método simples de cálculo para previsão de adsorção de sistemas multicomponentes a partir de informações das isotermas dos componentes puros.

Muitos são os trabalhos publicados por vários autores utilizando este modelo: DANNER e WENZEL (1969), DANNER e CHOI (1978), HYUN e DANNER (1982), COSTA et al. (1981 e 1989), TALU e ZWIEBEL (1986), YU e NERETNIEKS (1990), GAMBA et al. (1989 e 1990), CHEN et al. (1990), os quais testaram a capacidade preditiva deste modelo, para vários sistemas onde o sólido, por hipótese era homogêneo, concluindo que o mesmo é adequado apenas a sistemas simples e/ou que apresentem baixas frações de cobertura.

Embora o modelo IASM, para sólidos homogêneos, seja adequado apenas a sistemas simples, a inclusão de termos ou metodologias desenvolvidos para superfícies heterogêneas, como os apresentados por YU e NERETNIEKS (1990) e VALENZUELA et al. (1988), conduzem a uma melhoria do modelo na predição de sistemas não ideais, notadamente azeotrópicos. Estes modelos serão discutidos adiante no tópico modelos heterogêneos.

No intuito de ampliar a capacidade preditiva da metodologia de Myers-Prausnitz, vários autores, propuseram formas para o cálculo do coeficiente de atividade dos componentes na fase adsorvida. A seguir discute-se estas modificações.

III.1.2 - Modificações do Método de Myers-Prausnitz

III.1.2.1 - Modelo RAST ("Real Adsorption Solution Model")

COSTA et al. (1981, 1983 e 1989) utilizaram modelos de coeficiente de atividade (Wilson e UNIQUAC), como independentes da pressão de espalhamento para correlacionar dados binários de adsorção e com isso prever a adsorção de misturas ternárias. O modelo RAST foi testado por diversos autores: TALU e ZWIEBEL (1986), WU et al. (1991), GAMBA et al. (1989 e 1990), CALLEJA et al. (1996), e MARKMANN e MERSMANN (1998), com bons resultados qualitativos.

A suposição de independência do coeficiente de atividade com a pressão de espalhamento leva a uma inconsistência termodinâmica, uma vez que desta forma o coeficiente de atividade não atende a exigência de ser unitário no limite zero da pressão de espalhamento, um dos dois limites existentes para o coeficiente de atividade da fase adsorvida:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i(T, \pi, \underline{x}) = 1 \quad \forall T, \pi \quad (\text{III.10})$$

$$\lim_{\pi \rightarrow 0} \gamma_i(T, \pi, \underline{x}) = 1 \quad \forall T, \underline{x} \quad (\text{III.11})$$

III.1.2.2 - Modelo MMPM (Metodologia de Myers-Prausnitz modificada)

TAVARES e RAJAGOPAL (1989), propuseram uma modificação na metodologia de Myers-Prausnitz (IASM), afim de ampliar a capacidade preditiva do modelo, bem como obedecer às restrições termodinâmicas.

O coeficiente de atividade dos componentes na fase adsorvida é função da composição da fase, da temperatura e da pressão de espalhamento. A equação de Wilson foi testada como exemplo para a fase adsorvida, tendo a seguinte expressão no caso de sistemas multicomponentes:

$$\ln \gamma_i^{ad} = 1 - \ln \sum_{j=1}^n x_j A_{ij} - \sum_{k=1}^n \left(\frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j A_{kj}} \right) \quad i=1,2,\dots,n \quad (\text{III.12})$$

$$A_{ij} = \frac{Z_{ad}(j)}{Z_{ad}(i)} \exp \left(\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right) \quad (\text{III.13})$$

Os parâmetros de energia dos componentes puros (λ_{ii}) são dados por:

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z} \Delta u_i \quad (\text{III.14})$$

onde Z é o número de coordenação (proposto pelo autor $Z = 5$), e Δu_i é a energia interna da fase adsorvida, necessária para o completo afastamento entre os pares ii desta fase, a qual pela termodinâmica clássica é dada por:

$$\Delta u_i = u_i^{(A \rightarrow \infty)} - u_i^{(A=A)} = \int_A^\infty \left[T \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_A - \pi \right] dA \quad (\text{III.15})$$

Os autores utilizaram a equação de Peng-Robinson para estimar a variação de energia interna. Os parâmetros desta equação foram obtidos da regressão dos dados das isotermas dos componentes puros.

Duas abordagens podem se apresentar:

- 1) Considerar os parâmetros a e b , da equação de Peng-Robinson, constantes.

Neste caso a variação da energia interna é dada por:

$$\frac{\Delta u_i}{RT} = -\frac{a^*}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{Z_{ad} - 0.414b\pi^*}{Z_{ad} + 2.414b\pi^*} \right) \quad (\text{III.16})$$

2) Considerar a e b , funções da temperatura,

Neste caso necessita-se dos dados das isotermas dos componentes puros em diversas temperaturas para se determinar a forma funcional da dependência.

Deste modo a variação de energia interna é calculada pela seguinte expressão:

$$\frac{\Delta u_i}{RT} = \pi^* T \frac{db}{dT} + \frac{\left(T \frac{da^*}{dT} - \frac{a^* T}{b} \frac{db}{dT} \right)}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{Z_{ad} - 0.414b\pi^*}{Z_{ad} + 2.414b\pi^*} \right) \quad (\text{III.17})$$

em ambas as abordagens:

$$\pi^* = \frac{\pi}{RT} \quad (\text{III.18})$$

e

$$a^* = \frac{a}{RT} \quad (\text{III.19})$$

Por fim, o parâmetro de energia cruzado, o qual também é função da temperatura e pressão de espalhamento, é calculado pela seguinte regra de combinação:

$$\lambda_{ij} = 0.5 (1 - \phi_{ij}) \sqrt{Z_{ad}(i)Z_{ad}(j)} \left(\frac{\lambda_{ii}}{Z_{ad}(i)} + \frac{\lambda_{jj}}{Z_{ad}(j)} \right) \quad (\text{III.20})$$

Os autores testaram a metodologia em diversos sistemas binários, nos quais, os resultados da capacidade preditiva deste modelo, se mostraram equivalentes àqueles encontrados pelo Modelo de Solução de Vazios (VSM), apresentado mais a frente.

III.1.2.3 - Modelo SPD (“Spreading Pressure Dependent”)

TALU e ZWIEBEL (1986) propuseram uma forma de dependência do coeficiente de atividade da fase adsorvida com a tensão interfacial equivalente àquela proposta por TAVARES e

RAJAGOPAL (1989) no modelo MMPM. Os autores sugerem como modelo para o coeficiente de atividade a parte residual da equação UNIQUAC:

$$\ln \gamma_i = -F_i \ln \sum_{j=1}^n \tau_j A_{ij} + F_i - F_i \sum_{j=1}^n \frac{\tau_j A_{ij}}{\sum_{k=1}^n \tau_k A_{kj}} \quad (\text{III.21})$$

na qual F_i é um fator de forma e τ_i e A_{ij} são calculados pelas seguintes expressões:

$$\tau_i = \frac{F_i x_i}{\sum_{j=1}^n F_j x_j} \quad (\text{III.22})$$

$$A_{ij} = \exp \left(-\frac{Z}{2} \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right) \quad (\text{III.23})$$

Os fatores de Boltzmann desta equação podem ser avaliados a partir do calor isostérico de adsorção dos componentes puros, como se segue:

$$\lambda_{ii} = 2 \frac{H_i^{st}(\pi) - H_i^{st}(\pi \rightarrow 0)}{Z N_{av} F_i} \quad (\text{III.24})$$

onde $H_i^{st}(\pi)$ é o calor isostérico de adsorção do componente i puro na mesma pressão de espalhamento (π) da mistura; e $H_i^{st}(\pi \rightarrow 0)$ é o mesmo calor no limite de cobertura nula.

O potencial de interação intermolecular é obtido pela seguinte, regra clássica de combinação:

$$\lambda_{ij} = (1 - \phi_{ij}) \sqrt{\lambda_{ii} \lambda_{jj}} \quad (\text{III.25})$$

TALU e ZWIEBEL (1986) testaram este modelo quanto a capacidade preditiva, com parâmetros determinados apenas a partir dos dados de adsorção dos componentes puros ($\phi_{ij} = 0$); e também sua capacidade de correlação, na qual os dados experimentais dos binários são utilizados para se avaliar os parâmetros do modelo. O modo preditivo se mostrou equivalente a outros modelos como o de Solução Ideal (IASM), de Solução de Vazios (VSM), enquanto que o modelo utilizando os parâmetros obtidos da correlação de dados binários mostrou um excelente desempenho na correlação das misturas binárias e predição do ternário estudados pelos autores.

CHEN et al. (1990) fazem um longo estudo da aplicabilidade deste modelo e de algumas possíveis variações deste, propostas pelos autores, na correlação de dados de adsorção multicomponente. O modelo IASM foi usado para definir o grau de não idealidade dos seis sistemas binários estudados, enquanto três pequenas variações do modelo SPD foram utilizadas para correlacioná-los, sendo necessários três parâmetros de interação binária para uma boa representação dos dados experimentais.

III.1.3 - Método de Cook-Basmadjain

Este método semi-empírico, proposto por COOK e BASMADJAIN (1964 e 1965), para sistemas binários, define um fator de separação dado por:

$$\alpha = \frac{x_2^{ad} P_1}{x_1^{ad} P_2} \quad (III.26)$$

que tem seu valor limitado pela seguinte equação:

$$(\ln \alpha)_{x_i=1} = \frac{1}{V_i^*} \int_0^{V_i^*} \ln \left(\frac{P_i^*}{P_2^*} \right) dV \quad i=1,2 \quad (III.27)$$

onde V_i^* é o volume adsorvido do componente puro à pressão total do sistema. P_1^* e P_2^* são a pressão dos componentes 1 e 2 correspondentes aos volumes adsorvidos V_1^* e V_2^* .

Os valores obtidos para os fatores de separação são utilizados nas equações de equilíbrio propostas pelo modelo:

$$\log\left(\frac{P_1}{x_1}\right) = \log(P_1 + P_2) + (\log V_t - \log V_1) \left(\frac{(\log \alpha)_{x_2=1}}{\log V_2^* - \log V_1^*} \right) \quad (\text{III.28})$$

$$\log\left(\frac{P_2}{x_1}\right) = \log(P_1 + P_2) + (\log V_t - \log V_2) \left(\frac{(\log \alpha)_{x_1=1}}{\log V_2^* - \log V_1^*} \right) \quad (\text{III.29})$$

onde P_1 e P_2 são as pressões parciais dos componentes 1 e 2 respectivamente.

COOK e BASMADJAIN (1965) testaram a capacidade preditiva deste modelo em um grande número de binários adsorvidos em carvão e zeólita 5A, em condições de pressão sub-atmosférica, obtendo bons resultados. DANNER e WENZEL (1969) e YU e NERETNIEKS (1990) também encontraram resultados positivos nos sistemas estudados.

III.1.4 - Modelo de Grant-Manes

Desenvolvido por GRANT e MANES (1966), este método baseia-se na teoria de Dubinin-Polanyi que, em 1914, definiu um potencial de adsorção o qual é a diferença entre a energia livre de Gibbs entre a fase adsorvida e o líquido saturado à mesma temperatura, dado por:

$$\varepsilon = -RT \ln\left(\frac{f}{f^{sat}}\right) \cong -RT \ln\left(\frac{P}{P^{sat}}\right) \quad (\text{III.30})$$

sendo f^{sat} e P^{sat} a fugacidade e a pressão de saturação do líquido, respectivamente, enquanto f e P são a fugacidade e a pressão de equilíbrio. O postulado básico desta teoria é que para um dado sistema adsorvente-adsorvato existe apenas uma única relação entre o potencial de adsorção e o volume adsorvido, independente da temperatura, a qual é denominada curva característica.

GRANT e MANES (1966) sugerem um divisor correlacionando estas curvas, de forma que estas se sobreponham para diferentes adsorvatos em um dado adsorvente, ou seja, as curvas de volume adsorvido (V) versus o potencial de adsorção (ε) dividido pelo fator de correlação (β) serão coincidentes:

$$\frac{\varepsilon_1^*}{\beta_1} = \frac{\varepsilon_2^*}{\beta_2} \quad (\text{III.31})$$

para um dado volume adsorvido (V).

Afim de associar os potenciais de adsorção às pressões parciais dos componentes, os autores sugerem uma lei análoga a de Raoult:

$$P_i = x_i P_i^* \quad (\text{III.32})$$

na qual P_i^* é a pressão de equilíbrio do i -ésimo componente puro no volume total adsorvido da mistura. Nas mesmas condições o potencial de adsorção de cada componente é dado por:

$$\varepsilon_i = RT \ln \left(\frac{P_i^{sat}}{P_i^*} \right) = RT \ln \left(\frac{x_i P_i^{sat}}{P_i} \right) \quad (\text{III.33})$$

e, consequentemente:

$$\frac{1}{\beta_1} \ln \left(\frac{x_1 P_1^{sat}}{P_1} \right) = \frac{1}{\beta_2} \ln \left(\frac{x_2 P_2^{sat}}{P_2} \right) \quad (\text{III.34})$$

Grant e Manes fizeram uso do volume molar do líquido puro no ponto normal de ebulição como fator de correlação β . A equação anterior, juntamente com a equação de restrição

$\left(\sum_{i=1}^n x_i = 1 \right)$ são utilizadas para se determinar as frações adsorvidas em uma dada pressão. O

volume total adsorvido é obtido da curva característica admitindo aditividade.

Este método foi aplicado para a adsorção de líquidos por MANES e HOFER (1969), WOHLEBER e MANES (1971) e CHIOU e MANES (1973). Pequenas modificações deste método foram inseridas por SCHENZ e MANES (1975), ROSENE e MANES (1976) e GREENBANK e MANES (1981).

METHA e DANNER (1985), DOONG e YANG (1988) e YU e NERETNIEKS (1990) propuseram modificações com o objetivo de ampliar a capacidade preditiva do modelo para a adsorção multicomponente em fase gasosa.

O método de GRANT e MANES (1966) tem como vantagem a sua simplicidade, porém RUTHVEN (1984) externa algumas desvantagens relevantes:

- As expressões das curvas características não são consistentes termodinamicamente no limite de baixas frações de cobertura, já que nestas condições a lei de Henry não é satisfeita.
- A hipótese de independência da curva característica com a temperatura não é uma observação experimental tão freqüente, principalmente para adsorvatos polares.

III.1.5 - Método de Hoory-Prausnitz

HOORY e PRAUSNITZ (1967a e 1967b) generalizaram a utilização de equações de estado para descrever a adsorção de sistemas multicomponentes.

O estado de referência adotado para o componente adsorvido é o de gás ideal na temperatura (T) do sistema e pressão de espalhamento (π) unitária.

Como mostrado anteriormente, o fator de compressibilidade da fase adsorvida é unitário no limite nulo de pressão de espalhamento ($\pi \rightarrow 0$). Isto sugere que a definição de coeficiente de fugacidade na fase adsorvida seja semelhante àquele da fase gasosa:

$$\hat{\phi}_i^{ad} = \frac{\hat{f}_i^{ad}}{x_i \pi} \dots e \dots \lim_{\pi \rightarrow 0} \hat{\phi}_i^{ad} = 1 \quad (\text{III.35})$$

como:

$$d\mu_i^{ad} = RT d \ln \hat{f}_i^{ad} = \bar{A} d\pi (T, \underline{x}, = ctes) \quad (\text{III.36})$$

vem:

$$\ln \hat{\phi}_i^{ad} = \frac{1}{RT} \int_0^\pi (\bar{A}_i - RT) d\pi \quad (\text{III.37})$$

Assim os potenciais químicos da fase adsorvida e da fase gasosa podem ser expressos por:

$$\mu_i^{ad} (T, \pi, \underline{x}) = \mu_i^{o, ad} (T, \pi = 1) + RT \ln (x_i \hat{\phi}_i^{ad} \pi) \quad (\text{III.38})$$

$$\mu_i^g (T, P, \underline{y}) = \mu_i^{o, g} (T, 1atm) + RT \ln (y_i \hat{\phi}_i^g P) \quad (\text{III.39})$$

A condição de equilíbrio implica em:

$$y_i \hat{\phi}_i^g P = x_i \hat{\phi}_i^{ad} \pi \exp \left(\frac{\mu_i^{o, ad} - \mu_i^{o, g}}{RT} \right) \quad (\text{III.40})$$

Desde que a equação de equilíbrio não tem qualquer restrição, e pode ser usada em qualquer limite de pressão (P) e pressão de espalhamento (π); o termo exponencial é resgatado aplicando-se a equação a um componente adsorvido nos limites de $P \rightarrow 0$ e $\pi \rightarrow 0$:

$$\exp \left(\frac{\mu_i^{o, ad} - \mu_i^{o, g}}{RT} \right) = \lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ \pi \rightarrow 0}} \left(\frac{\hat{\phi}_i^g P}{\hat{\phi}_i^{ad} \pi} \right) = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{P \bar{A}}{RT} \right) = \frac{1}{K_i RT} \quad (\text{III.41})$$

sendo K_i é a constante de Henry do componente i adsorvido. Assim, finalmente a equação de equilíbrio do método de Hoory-Prausnitz é expressa por:

$$y_i \hat{\phi}_i^g PK_i = x_i \hat{\phi}_i^{ad} \frac{\pi}{RT} \quad (\text{III.42})$$

HOORY e PRAUSNITZ (1967a, b) testaram a equação de van der Waals em conjunto com a equação de equilíbrio (Equação III.42) para correlacionar dados de substâncias puras e prever o comportamento de sistemas binários, concluindo que o desempenho desta equação é equivalente àquele apresentado pela modelo IASM.

ROMANIELO (1991) testou a referida metodologia utilizando a equação de Peng-Robinson, em diversos sistemas binários, ternários e quaternário, concluindo que a metodologia com a equação de estado proposta é adequada somente a predição de adsorção de sistemas pouco complexos, não prevendo o comportamento azeotrópico de nenhum dos sistemas estudados.

III.1.6 - Modelo de Solução de Vazios (VSM)

O modelo de Solução de Vazios (VSM), publicado por SUWANAYUEN e DANNER (1980a, b), é a continuação dos trabalhos de Dubinin que introduziu originalmente a idéia da solução de Vazios e de LUCASSEN-REYNDERS (1972 e 1973) que posteriormente a conceituaram termodinamicamente, para descrever a adsorção em monocamadas, de misturas multicomponentes.

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

O potencial químico de cada componente, incluindo o “vazio”, pode ser escrito, segundo RUTHVEN (1984), da forma:

$$\mu_i^{ad} = \mu_i^{ad,o} + RT \ln(\gamma_i^{ad} x_i^{ad}) + \pi \bar{A}_i \quad (\text{III.43})$$

sendo, μ_i^{ad} e $\mu_i^{ad,o}$ são respectivamente os potenciais químicos do i-ésimo componente na fase adsorvida e no estado de referência. As grandezas γ_i^{ad} , x_i^{ad} e $\bar{A}_i$ são o coeficiente de atividade, a fração molar e a área parcial molar do componente i na fase adsorvida, respectivamente. Por fim π representa a tensão superficial devido ao processo de adsorção.

Considerando que o potencial químico do vazio, na fase adsorvida, independe de sua composição obtém-se a chamada equação de estado do modelo VSM:

$$\frac{\pi \bar{A}_v}{RT} = -\ln(\gamma_v^{ad} x_v^{ad}) \quad (\text{III.44})$$

A isoterma representativa da adsorção de um gás puro em um adsorvente específico é obtida definindo-se:

- uma expressão para a fração molar do vazio, na qual as áreas parciais molares de ambos os componentes, adsorvato e vazio, são igualadas à razão entre a área superficial do adsorvente e a concentração de saturação do adsorvato.
- uma equação para o cálculo do coeficiente de atividade do vazio. No trabalho de SUWANAYUEN e DANNER (1980a, b) emprega-se a equação de Wilson:

$$\left(\ln \gamma_v = -\ln(x_v A_{v1} x_1) - x_1 \left(\frac{A_{1v}}{x_1 + A_{1v} x_v} - \frac{A_{v1}}{x_v + A_{v1} x_1} \right) \right) \quad (\text{III.45})$$

Assim a partir da equação de estado do modelo VSM, e da equação de Gibbs, deriva-se a seguinte equação:

$$RT d \ln P = \frac{A}{n} d\pi \quad (\text{III.46})$$

na qual n é o número de moles adsorvidos e A a área superficial do adsorvente. Por fim, substituindo-se a tensão superficial, definida na equação de estado, na expressão acima e posteriormente integrando-a, tendo utilizado a expressão de Wilson, obtém-se finalmente a isoterma do modelo:

$$P = \left(\frac{n^\infty}{K} \frac{\theta}{1-\theta} \right) \left(A_{lv} \frac{1-(1-A_{vl})\theta}{A_{lv}+(1-A_{lv})\theta} \right) \exp \left(\frac{A_{vl}(1-A_{vl})\theta}{1-(1-A_{vl})\theta} \frac{(1-A_{lv})\theta}{A_{lv}+(1-A_{lv})\theta} \right) \quad (\text{III.47})$$

A constante de integração K é dada por:

$$K = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{n^\infty}{P} \right) \quad (\text{III.48})$$

em concordância com a lei de Henry, vide Equações II.22 e II.23, n^∞ representa a concentração molar de saturação do componente puro adsorvido por unidade de massa de adsorvente. Assim, este modelo possui quatro parâmetros a serem determinados: a capacidade máxima de adsorção da molécula (n^∞), a constante de Kenry (K), e os parâmetros de interação entre o adsorvente e o vazio (A_{lv} e A_{vl}).

Cabe ressaltar que o primeiro termo da direita, da Equação III.47, é a representação exata da isoterma de Langmuir. Os outros termos podem ser considerados fatores de não idealidade, expressos em função dos coeficientes de atividade das espécies presentes na fase adsorvida; adsorvato e vazios.

A extensão do modelo a sistemas multicomponentes é obtida a partir do critério de equilíbrio termodinâmico entre as fases ($\mu_i^{ad} = \mu_i^g$), sendo adotados os estados de referência: componente puro adsorvido à temperatura T e variação de tensão interfacial de referência π^0 , para a fase adsorvida e componente puro à temperatura T e pressão de 1 atm para a fase gasosa.

A expressão final da equação de equilíbrio é dada por:

$$\phi_i \gamma_i P = \gamma_i^{ad} x_i n_m \frac{n_i^\infty}{n_m^\infty} \frac{1}{b_i} \exp(A_{vi}-1) \exp\left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (\text{III.49})$$

na qual:

$$\frac{-\bar{\mu}_i}{RT} = \left[1 + \frac{n_m^\infty - n_i^\infty}{n_m} \right] \ln(\gamma_v^{ad} x_v^{ad}) \quad (\text{III.50})$$

$$x_v^{ad} = 1 - \theta \quad (\text{III.51})$$

$$n_m^\infty = \sum x_i n_i^\infty \quad (\text{III.52})$$

Além disto, o coeficiente de atividade dos componentes, na fase adsorvida, é calculado por:

$$\ln \gamma_i^{ad} = 1 - \ln(x_i + x_j A_{ij} + x_v^{ad} A_{iv}) - \frac{x_i}{x_i + x_j A_{ij} + x_v A_{iv}} - \frac{x_j A_{ji}}{x_j + x_i A_{ji} + x_v A_{jv}} - \frac{x_v A_{vi}}{x_v + x_i A_{vi} + x_j A_{vj}} \quad p/i, j = 1,2 \text{ ou } 2,1 \quad (\text{III.53})$$

e o coeficiente de atividade do vazio dado por:

$$\ln \gamma_v^{ad} = 1 - \ln(x_v + x_1 A_{v1} + x_2 A_{v2}) - \frac{x_v}{x_v + x_1 A_{v1} + x_2 A_{v2}} - \frac{x_{j1} A_{1v}}{x_1 + x_2 A_{12} + x_v A_{1v}} - \frac{x_2 A_{2v}}{x_2 + x_1 A_{21} + x_v A_{2v}} \quad (\text{III.54})$$

SUWANAYUEN e DANNER (1980b) negligenciam os parâmetros de interação adsorvato-adsorvato, isto é, os parâmetros Λ_{12} e Λ_{21} são tomados como unitários. No entanto, em analogia com a teoria de líquidos, pode-se avaliar estes parâmetros da seguinte forma:

$$A_{ij} = \frac{n_i^\infty}{n_j^\infty} \exp\left(-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT}\right) \quad (\text{III.55})$$

sendo λ_{ii} calculado por:

$$\lambda_{ii} = \frac{-2}{z} \left(-\Delta H^{st} - RT \right) \quad (\text{III.56})$$

onde ΔH^{st} é a entalpia de dessorção, e Z é o número de coordenação de uma molécula na fase adsorvida.

Finalmente, o coeficiente de interação adsorvato-adsorvato cruzado, λ_{ij} é tomado como a média geométrica dos coeficientes puros.

Muitos são os trabalhos que testaram a capacidade preditiva deste modelo em sistemas multicomponentes em fase gasosa: SUWANAYUEN e DANNER (1980b), COCHRAN et al. (1985a, b), HYUN e DANNER (1982), NAKAHARA et al. (1982), TALU e ZWIEBEL (1986), RITTER e YANG (1987), YU e NERETNIEKS (1990). ANDRADE et al. (1987) testa a capacidade preditiva deste modelo em fase líquida.

III.2 - MODELOS ESTATÍSTICOS

Os modelos estatísticos são muito importantes na descrição do fenômeno da adsorção, não só pela clareza da formulação e potencial de aprimoramento, mas por sua especial capacidade preditiva do processo de adsorção multicomponente.

FOWLER e GUGGENHEIM (1939) e HILL (1960) contribuíram grandemente para o desenvolvimento e representação da teoria estatística aplicada à adsorção de substâncias puras. Posteriormente outros autores como CLARK (1970), STEELE (1974) e RUTHVEN (1984) abordaram mais especificamente o fenômeno da adsorção e sua extensão a sistemas multicomponentes.

III.2.1 - Modelo Estatístico Simplificado (SSTM)

Este modelo foi desenvolvido especialmente para descrever a adsorção em zeólitas, dada a regularidade de forma e diâmetro de poro bem definido das mesmas. RUTHVEN (1984) aponta

diversos autores os quais trabalharam neste modelo antes dele. Porém, são seus trabalhos (RUTHVEN et al., 1971, 1972, 1973, 1976 e 1985) que são freqüentemente citados na literatura. Neste modelo o sistema é dividido em um número equivalente de subsistemas, os quais representam estatisticamente o macrosistema. Cada cavidade da estrutura da zeólita, é tomada como um subsistema, com a habilidade de adsorver s moléculas ($0 \leq s \leq m$). A função de partição grande canônica do sistema é escrita:

$$\mathcal{E} = 1 + Z_1 a + Z_2 a^2 + \dots + Z_m a^m \quad (\text{III.57})$$

no qual Z_s representa a configuração integral para um subsistema contendo as s moléculas adsorvidas. m é o número máximo de moléculas adsorvidas dentro da cavidade e $a = P/kT$ é a atividade do adsorvato.

A expressão para a isoterma de equilíbrio dada por HILL (1960), escrita em termos da concentração de moléculas (C) é dada por:

$$C = \frac{\partial \ln \mathcal{E}}{\partial \ln a} = \frac{Z_1 a + 2 Z_2 a^2 + \dots + m Z_m a^m}{1 + Z_1 a + Z_2 a^2 + \dots + Z_m a^m} \quad (\text{III.58})$$

com:

$$Z_1 a = KP \quad (\text{III.59})$$

sendo K a constante de Henry.

RIEKERT (1970) admite não haver interação intermolecular entre as moléculas adsorvidas em um mesmo poro, o que implica que:

$$Z_s = \frac{(Z_1)^s}{s!} \quad (\text{III.60})$$

Vem daí que a isoterma pode ser escrita como:

$$C = \frac{KP + (KP)^2 + \dots + \frac{(KP)^m}{(m-1)!}}{1 + KP + \frac{(KP)^2}{2!} + \dots + \frac{(KP)^m}{m!}} \quad (\text{III.61})$$

Desde que a consideração da não existência de interações intermoleculares no poro é irreal, RUTHVEN (1971) propôs que estas existem e são preferencialmente repulsivas, tipo esferas duras, de modo que se possa escrever:

$$Z_s = \frac{(Z_1)^s}{s!} \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^s \quad (\text{III.62})$$

sendo o termo β/V a razão entre o co-volume da molécula e o volume do poro. Assim, a isoterma para o componente puro tem a seguinte forma:

$$C = \frac{KP + (KP)^2 \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^2 + \dots + \frac{(KP)^m \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^m}{(m-1)!}}{1 + KP + \frac{(KP)^2 \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^2}{2!} + \dots + \frac{(KP)^m \left(1 - \frac{s\beta}{V}\right)^m}{m!}} \quad (\text{III.63})$$

A extensão deste modelo para sistemas multicomponentes é praticamente direta. No caso de um sistema binário a isoterma é escrita:

$$C_A = \frac{K_A P_A + \sum_j \sum_i \frac{(K_A P_A)^i (K_B P_B)^j}{(i-1)!j!} \left[1 - \frac{i\beta}{V} - \frac{j\beta}{V}\right]}{1 + K_A P_A + K_B P_B + \sum_j \sum_i \frac{(K_A P_A)^i (K_B P_B)^j}{i!j!} \left[1 - \frac{i\beta}{V} - \frac{j\beta}{V}\right]} \quad (\text{III.64})$$

RUTHVEN et al. (1973), RUTHVEN (1976), RUTHVEN e LOUGHLIN (1972), LOUGHLIN et al. (1974 e 1990), SINGHAL (1978), DANNER e CHOI (1978), HYUN e

DANNER (1982), MILLER et al. (1987) testaram o modelo para vários sistemas, concluindo que o mesmo correlaciona bem os dados experimentais de isotermas de componentes puros, porém só prevê, de maneira razoável, a adsorção de sistemas binários simples, principalmente em frações de cobertura não elevadas. Os sistemas mais complexos, que apresentam azeotropismo não são descritos pelo modelo.

KAMINSKY e MONSON (1992) apresentam uma análise deste modelo através da perspectiva da mecânica estatística pela aplicação do método a uma classe de modelos moleculares os quais produzem equações solucionáveis analiticamente, sem aproximações. Os sistemas considerados são constituídos de componentes simples de tamanho finito e sistemas binários unidimensionais cujas interações adsorvato-adsorvato são descritas por potencial de poço quadrado. Esta análise clarifica a teoria das aproximações do modelo de Ruthven, bem como revela algumas de suas fraquezas.

RUTHVEN e GODDARD (1985) fizeram uma revisão da aplicabilidade deste modelo. Afim de prever potenciais intermoleculares atrativos e repulsivos, no mesmo ano RUTHVEN e WONG (1985) propuseram uma pequena modificação no modelo original pela substituição do termo de interação intermolecular de modo a escrever:

$$Z_s = \frac{(Z_1)^s}{s!} R_s \quad (\text{III.65})$$

sendo que R_s representa as interações adsorvato-adsorvato no subsistema contendo s moléculas. Para um sistema ideal, $R_s = 1$, indica que a presença de outras moléculas adsorvidas dentro da mesma cavidade não afeta a adsorção de novas moléculas. Valores de $R_s < 1$ representam forças repulsivas, enquanto $R_s > 1$ forças atrativas. A isoterma de adsorção modificada, conhecida na literatura como SSTM pode então ser finalmente expressa por:

$$C = \frac{KP + (KP)^2 R_2 + \dots + \frac{(KP)^m R_m}{(m-1)!}}{1 + KP + \frac{(KP)^2 R_2}{2!} + \dots + \frac{(KP)^m R_m}{m!}} \quad (\text{III.66})$$

A extensão a sistemas multicomponentes requer novas aproximações para escrever a configuração integral para o subsistema. No caso de um subsistema binário contendo i moléculas do tipo A e j moléculas do tipo B, RUTHVEN e WONG (1985) propõem que a configuração integral do sistema seja dada por:

$$Z_{ij} = (a_A)^i (a_B)^j = \frac{(K_A P_A)^i (K_B P_B)^j}{i! j!} \left[(R_{As})^i (R_{Bs})^j \right]^{\left(\frac{1}{s} \right)} \quad (\text{III.67})$$

onde $s = i + j$.

Assim, a distribuição dos componentes na fase adsorvida pode ser contabilizada como:

$$C_A = \frac{K_A P_A + \sum_j \sum_i \frac{(K_A P_A)^i (K_B P_B)^j}{(i-1)! j!} \left[(R_{As})^i (R_{Bs})^j \right]^{\frac{1}{i+j}}}{1 + K_A P_A + K_B P_B + \sum_j \sum_i \frac{(K_A P_A)^i (K_B P_B)^j}{i! j!} \left[(R_{As})^i (R_{Bs})^j \right]^{\frac{1}{i+j}}} \quad (\text{III.68})$$

para o componente A e uma expressão correspondente para C_B , expressas em moléculas por cavidade. O somatório é realizado sobre todos os possíveis valores de i e j que satisfaçam a restrição $2 \leq (i + j) \leq s$. Na prática o tamanho do subsistema é selecionado de modo a não ultrapassar a 3 ou 4 os termos do somatório. Muitas vezes, quando o número de moléculas por cavidade é alto, utiliza-se como subsistema $\frac{1}{2}$ cavidade, e as expressões da isoterma e da concentração dos componentes, Equações III.66 e III.68, são multiplicadas por dois (2) afim de expressar a quantidade de moléculas adsorvidas em uma cavidade.

Assim, existem s parâmetros a serem estimados, que correspondem à constante de Henry K_i , e os $(s - 1)$ parâmetros de interação intermolecular $R_2, \dots, R_s$.

III.2.2 - Modelo de Gás Reticulado Unidirecional

A estrutura lógica da formulação deste modelo foi apresentada por HILL (1960), na discussão da aplicação do mesmo a sistemas monocomponentes. A extensão a misturas multicomponentes foi desenvolvida por TAVARES (1992), segundo a formulação adotada por Hill.

As hipóteses básicas que alicerçam a formulação deste modelo são:

- O sólido é considerado homogêneo, regular, composto de M sítios ($M \rightarrow \infty$) equivalentes, distribuídos de forma linear, podendo os mesmos adsorverem apenas uma única molécula.
- Existe um potencial de interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (u).

Vem daí que a função de partição canônica para um sistema com n componentes é dada por:

$$Q(\underline{N}, M, T) = \prod_{i=1}^n \left[q(T) \exp\left(\frac{u_{ii}}{kT}\right) \right]^{N_i} \sum_{\{N_{ij}\}_{i < j}} g(M, \underline{N}, \{N_{i,j}\}_{i < j}) \prod_{i=1}^n \exp\left[\frac{N_{0i} u_{ii}}{2kT} + \sum_{j>i} \frac{N_{ij} \bar{u}_{ij}}{2kT} \right] \quad (\text{III.69})$$

sendo:

$$\bar{u}_{ij} = u_{ii} + u_{jj} - 2u_{ij} \quad (\text{III.70})$$

Na Equação III.69 $\underline{N}$, e N_i representam o vetor número de moles e o número de moles do i -ésimo componente respectivamente. O conjunto $\{N_{ij}\}_{i < j}$ indica os possíveis pares de vizinhos independentes ocupados com moléculas do tipo i e j (notar que $i = 0$ indica um sítio vazio). A função $g(M, \underline{N}, \{N_{i,j}\}_{i < j})$ representa o número possível de configurações quando são especificados M , $\underline{N}$ e o número de vizinhos $\{N_{ij}\}_{i < j}$, que pode ser calculada segundo TAVARES (1992), em analogia à proposição de HILL (1960), como:

$$g(M, \underline{N}, \{N_{i,j}\}_{i < j}) = \frac{\prod_{i=0}^n \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^n N_{ik} \right]!}{\prod_{i=0}^n \prod_{j \neq i}^n \left(\frac{N_{ij}}{2} \right)!} \prod_{i=0}^n \left[\frac{N_i!}{\left(N_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^n N_{ik} \right)! \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^n N_{ik} \right]!} \right] \quad (\text{III.71})$$

no qual $N_0 = M - N$.

Devido à dificuldade de se somar sobre todos os pares possíveis de vizinhos relativos ao somatório da função de partição, TAVARES (1988) utilizou o técnica do máximo termo. As raízes restritivas das equações geradas são:

$$\alpha_{ij} = \frac{N_{ij}}{2M} \quad (\text{III.72})$$

O potencial químico das espécies adsorvidas é obtido diretamente da derivação da função de partição canônica gerada.

$$\frac{\mu_i^{ad}}{kT} = -\ln \left(q_i \exp \left(\frac{-u_{ii}}{kT} \right) \right) + \ln \left(\frac{1-\theta}{\theta_i} \right) + \ln \left(\frac{\theta_i - \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^n \alpha_{ik}}{1-\theta - \sum_{k=1}^n \alpha_{0k}} \right) \quad (\text{III.73})$$

no qual θ_i e θ representam, respectivamente, as frações de cobertura do i-ésimo componente e total.

Do critério de igualdade entre os potenciais químicos dos componentes nas fases adsorvida e gasosa, obtém-se a equação para o cálculo do equilíbrio entre as fases:

$$y_i PK_i \hat{\phi}_i = \frac{(1-\theta)}{\theta} \left(\frac{\theta_i - \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^n \alpha_{ik}}{1 - \theta - \sum_{k=1}^n \alpha_{0k}} \right) \quad (\text{III.74})$$

com a constante de Henry (K) dada por:

$$K_i = q_i(T) \exp \left(\frac{\mu_i^{o,g} - u_{ii}}{kT} \right) \quad (\text{III.75})$$

Os parâmetros α_{ij} são obtidos das equações restritivas.

O modelo foi testado por TAVARES (1988) para alguns sistemas binários, exibindo uma capacidade preditiva inferior aos modelos VSM e MPPM também testados no referido trabalho. Além disto o autor constatou uma semelhança de comportamento com a isoterma de Langmuir para vários sistemas binários adsorvidos em zeólitas, justificando, talvez, a afirmação de RUTHVEN (1976) e RUTHVEN et al. (1973) de que as forças repulsivas têm um papel preponderante nos processos de adsorção em microporos.

III.2.3 - Modelo de Fowler-Guggenheim (MFG)

O modelo proposto por FOWLER e GUGGENHEIM (1949) é uma aproximação bastante simplificada do fenômeno da adsorção. Basicamente considera a existência de um potencial de interação entre moléculas adsorvidas em sítios imediatamente vizinhos e que a distribuição das N moléculas pelos M sítios se dá de maneira randômica. Com base nestas considerações é possível calcular a energia de interação entre duas moléculas adsorvidas ($\bar{E}_c$) e o número de arranjos possíveis destas N moléculas sobre a superfície do sólido $g(M, N)$.

Para sistemas puros pode-se escrever:

$$g(M, N) = \sum_{\{N_{11}\}} g(\{N_{11}\}) = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (\text{III.76})$$

$$\frac{\bar{E}_c}{kT} = Z \frac{N^2 w}{2M kT} \quad (\text{III.77})$$

no qual w é o parâmetro de interação intermolecular.

Dada a função de partição canônica:

$$Q(N, M, T) = q(T)^N g(N, M) \exp\left(\frac{\bar{E}_c}{kT}\right) \quad (\text{III.78})$$

substituindo-se os termos configuracional e de energia obtém-se:

$$Q(N, M, T) = q(T)^N \frac{M!}{N!(M-N)!} \exp\left(Z \frac{N^2 w}{2M kT}\right) \quad (\text{III.79})$$

Aplicando-se sucessivamente a relação termodinâmica entre o potencial químico e a função de partição canônica e a aproximação de Stirling (in RUTHVEN 1984) conduz a:

$$\frac{\mu^{ad}}{kT} = -\ln q(T) - Z \frac{Nu}{M kT} - \ln\left(1 - \frac{N}{M}\right) + \ln\left(\frac{N}{M}\right) \quad (\text{III.80})$$

Do critério geral de equilíbrio: $\mu^{ad} = \mu^g$, obtém-se a isoterma característica do modelo:

$$PK\phi^g = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(-\theta \frac{u}{RT}\right) \quad (\text{III.81})$$

na qual:

$$\theta = \frac{N}{M} = bn \equiv \text{fração de cobertura do componente puro}$$

$$K = q(T) \exp\left(\frac{\mu^{0,g}}{kT}\right) \equiv \text{constante de Henry do componente}$$

$$\frac{u}{RT} = \frac{Zw}{kT} \equiv \text{parâmetro de interação intermolecular adsorvato-adsorvato}$$

A extensão deste modelo a sistemas multicomponentes é simples e praticamente direta. A equação de equilíbrio é escrita:

$$y_i P K_i \phi_i = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)^i} \exp\left(-\sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (\text{III.82})$$

na qual:

$$\theta_i = \frac{N_i}{M} = b_i n_i \equiv \text{fração de cobertura do componente na mistura}$$

$$K_i = q_i(T) \exp\left(\frac{\mu_i^{0,g}}{kT}\right)$$

$$\frac{u_{ij}}{RT} = \frac{Zw_{ij}}{kT}$$

Vale ressaltar que a isoterma de Fowler-Guggenheim recai na isoterma de Langmuir quando se admite que não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos ($w = 0$).

ROMANIELO (1991) testou a capacidade preditiva deste modelo em um grande número de misturas binárias, alguns ternários e uma mistura quaternária. Os parâmetros de interação intermolecular cruzados utilizados foram calculados pela seguinte regra de mistura:

$$u_{ij} = \sqrt{b_i b_j \left(\frac{u_{ii} + u_{jj}}{b_i + b_j} \right)} \quad (\text{III.83})$$

Os resultados apresentados mostraram que o modelo correlaciona bem os dados das isotermas de todos os componentes puros testados, bem como prevê qualitativamente o comportamento da maioria das misturas testadas, inclusive inversão de seletividade para algumas das misturas binárias e ternárias.

III.2.4 - Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM)

O modelo foi originalmente proposto por HONING e MUELLER (1962) e posteriormente trabalhado por NITTA et al. (1984a), apresentando uma isoterma de adsorção a partir de um modelo localizado, o qual admite que uma molécula pode ocupar múltiplos sítios em uma superfície homogênea.

A função de partição que expressa este modelo, para N moléculas adsorvidas sobre um sólido de M sítios ativos, é escrita:

$$Q(T, M, N) = (j_s)^N g(M, N) \exp \left(\frac{N\varepsilon + (rN)^2 w}{kT + 2MkT} \right) \quad (\text{III.84})$$

na qual j_s é a função de partição vibracional e interna de uma molécula adsorvida; $-\varepsilon$ é a energia de adsorção por molécula, referente à interação sólido-fluido; w é o parâmetro de interação entre duas moléculas adsorvidas em sítios vizinhos e r o número de sítios ocupados por uma molécula adsorvida. O número de estados configuracionais possíveis, $g(M, N)$, é obtido utilizando-se uma expressão similar à de Flory-Huggins, dada por:

$$g(M, N) = \frac{M!}{N!(M-N)!} \frac{\xi^N}{M^{(r-1)N}} \quad (\text{III.85})$$

sendo ξ o parâmetro relativo à flexibilidade e simetria da molécula. Vem daí que o potencial químico, na fase adsorvida, é escrito:

$$\frac{\mu^{ad}}{kT} = -\ln(j_s \xi) - \frac{r^2 N w}{M kT} - r \ln\left(1 - \frac{r N}{M}\right) - \frac{\varepsilon}{kT} \quad (\text{III.86})$$

Escrevendo o potencial químico da fase gasosa como:

$$\frac{\mu^g}{kT} = \ln\left(\frac{P \Lambda^3}{j_g kT}\right) \quad (\text{III.87})$$

Deriva-se a isoterma do modelo, a partir do critério de equilíbrio entre as fases:

$$PKr = \frac{\theta}{(1-\theta)^r} \exp\left(-r \theta \frac{u}{RT}\right) \quad (\text{III.88})$$

na qual:

$$\theta = \frac{rN}{M}$$

$$K = \frac{j_s \xi \Lambda^3}{j_g kT} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$\frac{u}{RT} = \frac{w}{kT}$$

A extensão a sistemas multicomponentes segue o mesmo procedimento e a equação da isoterma é dada por:

$$y_i PK_i r_i = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-r_i \sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (\text{III.89})$$

Para a aplicação deste modelo NITTA et al. (1984a) definiram a fração de cobertura θ como:

$$\theta = \frac{W_n}{W_n^*} \quad (\text{III.90})$$

onde W_n é o valor experimental da quantidade adsorvida por grama de adsorvente, e W_n^* o valor máximo adsorvido correspondente a $\theta = 1$. A quantidade máxima adsorvida é escrita então como a razão entre os parâmetros quantidade de sítios ativos por grama de adsorvente (W_n^o) e número de sítios ocupados pela molécula (r):

$$\theta = \frac{W_n}{W_n^*} = \frac{W_n}{\left(\frac{W_n^o}{r} \right)} = \frac{rW_n}{W_n^o} \quad (\text{III.91})$$

NITTA et al. (1984a) testaram o modelo em alguns sistemas simples, obtendo bons resultados. Neste trabalho os autores avaliaram o parâmetro W_n^o a partir de cálculos de área superficial e área de poro, determinados por experimentos de BET. O parâmetro de interação intermolecular é proposto seguir uma relação com o potencial de Lennard-Jones da seguinte forma:

$$u = 3,44 \frac{\varepsilon_{LJ}}{r} \quad (\text{III.92})$$

Porém para os sistemas testados pelos autores as interações adsorvato-adsorvato foram assumidas como nulas.

ROMANIELO (1991) apresentou uma modificação ao modelo de NITTA et al. (1984a). As diferenças entre as formulações propostas são oriundas das aproximações utilizadas para contabilizar o número de estados configuracionais do sistema $g(N,M)$ bem como a energia configuracional média $\bar{E}_c$.

A aproximação de Guggenheim é utilizada para contabilizar o número de configurações possíveis ao sistema, constituído de N moléculas e M sítios, a qual é expressa como:

$$g(N, M) = \xi^N \frac{M!}{N!(M-N)!} \left[\frac{(\bar{a}^{N+M-r} N!)}{M!} \right]^{\frac{Z}{2}} \quad (\text{III.93})$$

na qual:

ξ $\equiv$ parâmetro da molécula, relacionada à flexibilidade e simetria,

$Z\bar{a}$ $\equiv$ área externa da molécula

$Z\bar{a} = r(Z - 2) + 2$, para moléculas não cíclicas,

r $\equiv$ número de sítios ocupados pela moléculas,

Z $\equiv$ número de coordenação do látice.

A energia configuracional média devido à distribuição aleatória é escrita como:

$$\bar{E}_c = - \frac{Z\bar{a}r}{2M} N^2 w \quad (\text{III.94})$$

sendo w o parâmetro de interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Dada a função de partição canônica de um sistema fechado:

$$Q(N, M, T) = q(T)^N g(N, M) \exp\left(\frac{\bar{E}_c}{kT}\right) \quad (\text{III.95})$$

substituindo-se as expressões propostas e utilizando a relação termodinâmica entre o potencial químico e a função de partição, pode-se escrever a seguinte equação para o potencial químico da fase adsorvida:

$$\frac{\mu^{ad}}{kT} = -\ln(q(T)\xi) - Z\bar{a} \frac{r}{M} \frac{Nw}{kT} - r \ln\left(1 - \frac{r}{M}\right) + (r-1) \ln\left(1 - 2\frac{(1-r)N}{ZM}\right) + \ln\left(\frac{rN}{M}\right) - \ln r \quad (\text{III.96})$$

Do critério geral de equilíbrio: $\mu^{ad} = \mu^g$, com a expressão clássica para o potencial químico da fase gasosa, obtém-se a isoterma característica do modelo:

$$PK\phi = \frac{\theta(1-\beta-\theta)^{(r-1)}}{(1-\theta)^r} \exp\left(-\bar{a}-\theta\frac{w}{RT}\right) \quad (\text{III.97})$$

na qual:

$$\beta = 2 \frac{(r-1)}{Zr}$$

$$K = q(T)\xi \exp\left(\frac{\mu^{o,g}}{kT}\right)^r$$

$$\theta = \frac{rN}{M}$$

$$\frac{u}{RT} = Z \frac{w}{kT}$$

ϕ = coeficiente de fugacidade da fase gasosa.

Desenvolvendo-se o mesmo procedimento adotado para sistemas puros, agora com o número de configurações $g(\underline{N}, M)$ e a energia configuracional $\bar{E}_c$, referentes a sistemas multicomponentes, expressos por:

$$g(\underline{N}, M) = \prod_{i=1}^n (\xi_i)^{n_i} \frac{M!}{\left(M - \sum_j r_j N_j\right)!} \left[\frac{\left(\sum_j \bar{a}_j N_j + M - \sum_j r_j N_j\right)!}{M!} \right]^{\frac{Z}{2}} \quad (\text{III.98})$$

e

$$\bar{E}_c = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j Z \frac{\bar{a}_j r_j N_i N_j w_{ij}}{M} \quad (\text{III.99})$$

obtem-se a equação de equilíbrio do modelo para sistemas multicomponentes, dada por:

$$y_i P K_i \phi_i = \frac{\theta_i \left(1 - \sum_k \beta_k \theta_k \right)^{(r_i-1)}}{\left(1 - \sum_k \theta_k \right)^{r_i}} \exp \left(-\frac{1}{2} \bar{a}_i \sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} r_i \sum_k \frac{\bar{a}_k}{r_k} \theta_k \frac{u_{ik}}{RT} \right) \quad (\text{III.100})$$

Observa-se que, a princípio, o modelo tem quatro parâmetros a se determinar, M , r_i , K_i e u_{ii} , porém como M é uma característica do sólido, representa o número de sítios por grama de adsorvente [mmol/g], o procedimento indicado é a determinação deste parâmetro através da regressão dos dados experimentais de adsorção da menor molécula do sistema, a qual arbitra-se o valor de r igual à unidade.

ROMANIELO (1991) testou o referido modelo em cinco sistemas, escolhidos de forma a abranger comportamentos variados em sólidos diversos, perfazendo um total de 29 misturas binárias, 5 ternárias e 1 quaternária. O modelo previu o comportamento da maioria dos sistemas, incluindo vários azeotropismos, mostrando-se de maneira geral equivalente, quando não superior, aos demais modelos testados no referido trabalho bem como aqueles reportados na literatura.

O modelo MSOM nesta forma tem ainda a vantagem de representar uma formulação mais geral, que em certos limites físicos tende a isothermas conhecidas na literatura. Apresentam-se os exemplos:

- Isoterma de NITTA et al. (1984a):

$$\text{quando } a_i = r_i (Z \rightarrow \infty), \forall i = 1, 2, \dots, n.$$

- Isoterma de Fowler-Guggenheim:

$$\text{quando } a_i = r_i = 1, \forall i = 1, 2, \dots, n$$

- Isoterma de Langmuir:

$$\text{quando } a_i = r_i = 1, \forall i = 1, 2, \dots, n \text{ e}$$

$$\text{quando } u_{ii} = 0, \forall i = 1, 2, \dots, n.$$

III.2.5 - Modelo de van der Waals Generalizado (TVWG)

TAVARES (1992) propôs este modelo semi-empírico, expresso em energia livre de Helmholtz, cujo alicerce básico é a teoria de van der Waals em conjunto com elementos do modelo de rede unidirecional.

A equação de partição canônica é escrita:

$$Q(T, V, \underline{N}) = Q^{\text{int}}(T, \underline{N}) (V_f(V, \underline{N}))^N \exp\left(\frac{-N\Phi(T, V, \underline{N})}{2kT}\right) \quad (\text{III.101})$$

na qual:

$$\frac{N\Phi(T, V, \underline{N})}{2} = F(T, V, \underline{N}) = T \int_0^{1/T} u^c(T, V, \underline{N}) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{III.102})$$

Na equação anterior $F(T, V, \underline{N})$ é denominada energia livre de Helmholtz residual e $u^c(T, V, \underline{N})$ energia interna configuracional, contabilizada pelas forças atrativas. As forças repulsivas bem como as contribuições intramoleculares são representadas pela função de partição canônica atérmica $Q^{\text{at}}(T, V, \underline{N})$ dada por:

$$Q^{\text{at}}(T, V, \underline{N}) = Q^{\text{int}}(T, \underline{N}) (V_f(V, \underline{N}))^N \quad (\text{III.103})$$

A formulação da contribuição residual segue os argumentos fenomenológicos usados por MAURES E PRAUSNITZ (1978) e PRAUSNITZ et al. (1986), no desenvolvimento da equação UNIQUAC. A extensão apresentada por Tavares inclui interações específicas e células vazias do modelo de rede unidirecional, de modo a descrever tantos os efeitos orientacionais quanto a dependência da energia livre de Helmholtz com a densidade.

Neste modelo o fluido fica constituído do número de sítios de contato (Δ) multiplicado pelo número de componentes mais um ($n+1$) de fluidos centrais. Desta forma trata-se as moléculas como subdivididas em r_1 segmentos (correspondente ao número de células do retículo ocupadas

pela molécula), podendo um ou mais dos Z pontos de contato de cada segmento molecular serem identificados como energeticamente diferentes em relação aos outros sítios de contato da mesma molécula ou de outras moléculas da mistura. Exemplos de sítios de contato podem ser os sítios doadores (α) e receptores (β) de ponte de hidrogênio e os sítios que interagem com força de dispersão (D).

A expressão final para a energia livre de Helmholtz residual é escrita:

$$\frac{F(T,V,N)}{NRT} = \psi \bar{a} \sum_i \sum_a S_i^a \ln \left[\frac{\left(\nu - 1 + \sum_j \frac{a_j}{r_j} \right)}{\nu - 1 + \sum_j \frac{a_j}{r_j} \sum_k \sum_e S_k^e \Gamma_{ki}^{ea}} \right] \quad (\text{III.104})$$

na qual:

S_i^a $\equiv$ é a fração de área correspondente à distribuição aleatória do sítio tipo a do i -ésimo componente em base de vazios.

ψ $\equiv$ constante empírica característica da estrutura reticular.

$\bar{a}$ $\equiv$ parâmetro relativo à área externa da molécula,

ν $\equiv$ volume reduzido $= \frac{M}{rN} = \frac{1}{\theta}$

r $\equiv$ número de células do retículo ocupadas por uma molécula.

$\Gamma_{ki}^{ea} = \exp \left[\frac{-u_{ki}^{ea}}{RT} \right] \equiv$ Fator do tipo Boltzmann

$u_{ki}^{ea} = \frac{ZN_{av}}{2\psi} w_{ki}^{ea}$ $\equiv$ Energia de interação entre um sítio a da molécula i e um sítio e da molécula k .

A função de partição atérmica utiliza a aproximação de Guggenheim-Staverman (*in* TAVARES, 1992), própria para contabilizar o número de configurações de um sistema

multicomponente com moléculas de tamanhos e formas diferentes. A expressão final com a inclusão de células vazias é:

$$Q^{at}(T, \underline{N}, V) = \prod_{i=1}^n (\xi_i)^{n_i} \frac{M!}{\left(M - \sum_j r_j N_j \right)! \prod_i N_i!} \left[\frac{\left(\sum_j \bar{a}_j N_j + M - \sum_j r_j N_j \right)!}{M!} \right]^{\frac{Z}{2}} \prod_i M^{l_i N_i} \quad (\text{III.105})$$

com:

ξ $\equiv$ parâmetro molecular, relacionado à energia intramolecular, flexibilidade e simetria,

$Z\bar{a}$ $\equiv$ área externa da molécula,

$l_i = Z(r_i - \bar{a})/2 - (r_i - 1)$

r_i $\equiv$ número de sítios ocupados pela molécula i ,

Z $\equiv$ número de coordenação do látice,

De modo similar ao relatado para o Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), a isoterma da Teoria de van der Waals Generalizada (TVWG) é obtida da igualdade entre os potenciais químicos das fases adsorvida e gasosa. A expressão final da isoterma é apresentada:

$$y_i P K_i \phi_i r_i = \frac{\theta_i \left(1 - \sum_k \beta_k \theta_k \right)^{(r_i + l_i - 1)}}{\left(1 - \sum_k \theta_k \right)^{r_i}} \prod_{a=1}^A \left(\frac{1 - \sum_k \beta_k \theta_k}{1 - \alpha_i^a \sum_k \theta_k} \right)^{\psi Z_i^a q_i} \exp \left(\frac{Z_{ad}}{r} \right)^{-\delta_i} \quad (\text{III.106})$$

$$\exp \left\{ \frac{\bar{a}}{r} \sum_k \theta_k \left[\frac{\bar{a}_i - r_i}{1 - \sum_k \beta_k \theta_k} \sum_a \frac{\left(S_k^a \left(\bar{a}_i \sum_e Z_i^e \Gamma_{ik}^{ea} - r_i \right) \right)}{1 - \alpha_i^a \sum_k \theta_k} \right] \right\}^{\psi}$$

sendo:

$$\beta = 1 - \frac{\bar{a}}{r}$$

$$K_i = \xi_i \exp\left(\frac{\mu_i^{o,g}}{kT}\right)$$

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

$$\alpha_i^a = 1 - \frac{\bar{a}}{r} \sum_k \sum_e S_k^e \Gamma_{ki}^{ea}$$

$Z_i^a \bar{a}_i \equiv$ é o número total de células vizinhas aos sítios a da molécula i .

ϕ = coeficiente de fugacidade da fase gasosa.

Devido à complexidade e ao grande número de parâmetros desta isoterma TAVARES (1992) propôs as seguintes simplificações:

- As moléculas adsorvidas são lineares $\rightarrow l_i = 0 \forall i = 1, 2, \dots, n$
- As moléculas interagem apenas através de forças de dispersão $\rightarrow u_{ki}^{ea} = u_{ki} \forall a, e = 1, 2, \dots, \Delta$.
- volume (ou área) de um mol de célula da rede independe da molécula adsorvida $\rightarrow \delta_i = 0 \forall i = 1, 2, \dots, n$
- parâmetro $\psi = 1$.

Com estas considerações a isoterma é reescrita:

$$y_i P K_i \phi_i = \frac{\theta_i \left(1 - \sum_k \beta_k \theta_k\right)^{(r_i-1)}}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-\frac{1}{2} \bar{a}_i \sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \exp\left(\sum_k \frac{\bar{a}_i}{1 - \sum_k \beta_k \theta_k} \frac{\bar{a}_k}{\theta_k r_k} \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (\text{III.107})$$

A expressão acima é semelhante àquela do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), diferindo apenas na avaliação da energia interna configuracional média.

TAVARES (1992) testou esta isoterma em uma ampla gama de sistemas, concluindo que o desempenho dos modelos TVWG e MSOM são equivalentes entre si e superiores aos demais modelos comparados por ele (IASM, Modelo de Hoory e Prausnitz com a isoterma de Peng-Robinson, Modelo de Fowler-Guggenheim (MFG), a metodologia de Myers Prausnitz modificada (MMPM) e o Modelo de Solução de Vazios (VSM).

III.3 - MODELOS PARA SUPERFÍCIES HETEROGÊNEAS

Devido a constatações freqüentes da não homogeneidade de grande parte dos sólidos utilizados na adsorção e também da ineficiência dos modelos para sólidos homogêneos em descrever o comportamento de grande parte de sistemas fortemente não ideais, é notadamente crescente o estudo e proliferação dos modelos baseados na heterogeneidade da energia dos sítios ativos.

No processo de adsorção em superfícies heterogêneas a topografia dos sítios de adsorção na superfície do sólido exercem um importante papel. JARONIEC E MADEY (1988) apresentam uma breve e clarificadora explanação dos tipos dos modelos de topografia adotados na modelagem de superfícies heterogêneas, os quais são apresentados esquematicamente na Figura III.1. Dois modelos de superfície heterogênea são mais freqüentemente utilizados: O modelo de “patchwise” e o modelo de distribuição randômica. O primeiro modelo foi sugerido por Langmuir e popularizado por ROSS E OLIVER (1964) De acordo com este modelo a superfície do adsorvente é considerada como composta de um número de áreas com mesma capacidade de adsorção ou “patches”, as quais são consideradas totalmente independentes umas das outras e comportam-se como se fossem uma face cristalina separada. As interações adsorvato-adsorvato são permitidas dentro de um mesmo “patch”. O segundo modelo, o qual é denominado modelo randômico, assume que existe uma distribuição randômicas dos sítios, com diferentes energias adsortivas, sobre a superfície do sólido. JARONIEC e MADEY (1988), baseados em trabalhos anteriores, JARONIEC (1983a, b) e JARONIEC (1987), apresentam ainda dois outros modelos de distribuição de sítios. O modelo “medial”, o qual considera que os sítios são distribuídos randomicamente entre “patches” monoenergéticos existentes na superfície. O último modelo, denominado modelo regular admite que os sítios ativos apresentam uma distribuição regular sobre a superfície.

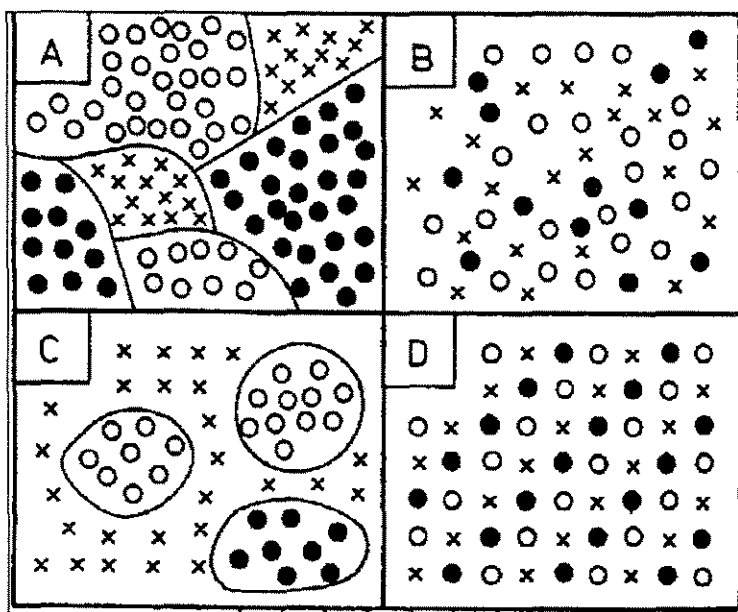


Figura III.1. Representação esquemática dos diferentes modelos para superfície heterogênea A- “patchwise”, B- Randômica, C- Medial e D- Regular.

Normalmente, a maioria dos modelos já desenvolvidos utiliza o tratamento proposto por ROSS e OLIVER (1964), o qual descreve a superfície heterogênea dos sólidos como dividida em partes homogêneas. Além disso, supõe-se que existe uma distribuição praticamente contínua de energia, considerada gaussiana. A expressão da isoterma fica da forma:

$$\theta(T,P) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \theta(T,P,\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{III.108})$$

na qual:

$\theta(T,P) \equiv$ fração de cobertura total

$\theta(T,P,\varepsilon) \equiv$ fração de cobertura na seção do sólido com energia ε .

$f(\varepsilon) \equiv$ função densidade de probabilidade da energia.

A maioria dos modelos diferem entre si pela adoção da isoterma para cálculo da adsorção local (utilizada para calcular a adsorção em cada parte homogênea do sólido) e da

função de densidade de probabilidade adotada para descrever a variação de energia entre diferentes partes homogêneas do sólido heterogêneo.

A seguir são apresentados alguns modelos heterogêneos disponíveis na literatura.

III.3.1 - Modelo HIASM

ROSS e OLIVER (1964) limitaram seu trabalho na análise de isotermas de adsorção de componentes puros. Posteriormente HOORY e PRAUSNITZ (1967b) estenderam sua formulação a sistemas binários. Ambos os trabalhos utilizam a equação bidimensional de van der Waals, para contabilizar a adsorção em cada região homogênea, dada por:

$$PK_{ok} = \frac{\theta_k}{1-\theta_k} \exp\left(\frac{\theta_k}{1-\theta_k}\right) \exp\left(\frac{-2a\theta_k}{bRT}\right) \quad (\text{III.109})$$

assume-se que as constantes a e b da isoterma são função apenas da composição e temperatura, portanto independentes do potencial de adsorção o qual caracteriza uma dada seção (homogênea) de um sólido heterogêneo. A distribuição gaussiana é adotada pelos autores para o potencial de adsorção ε e contabilizada sobre uma range de 0 a 5 Kcal/mol, divididos em 50 partes. A constante de Henry, neste caso, é relacionada ao potencial de adsorção por:

$$K_{ok} = A_o \exp\left(\frac{-\varepsilon_{ok}}{RT_o}\right) \quad (\text{III.110})$$

NAKAHARA (1986), seguindo os trabalhos de ROSS e OLIVER (1964) e HOORY e PRAUSNITZ (1967a), testa a metodologia, utilizando 1000 divisões para a distribuição gaussiana. Os binários testados (etileno-etano e etileno-propileno em MSC-5A) tiveram seu comportamento bem descrito pelo modelo.

MOON e TIEN (1988) e VALENZUELA et al (1988) apresentam a extensão do modelo de Solução Ideal (IASM) a superfícies heterogêneas (HIASM). A distinção básica entre os dois trabalhos está na forma da função de distribuição adotada apresentadas a seguir.

MOON e TIEN (1988), baseados nos trabalhos de SIRCARE MYERS (1984) e SIRCARE (1986), a ser discutido posteriormente, utilizam a distribuição uniforme e a isoterma de Langmuir para determinar a isoterma de adsorção local. Neste trabalho, os autores propõem duas formas para relacionar os estados energéticos de um dado adsorvato com aqueles de outro adsorvato, utilizando um parâmetro binário de ajuste. O modelo correlacionou bem os dados experimentais de componentes puros e binários afim como também conferiu um melhor desempenho em relação ao modelo IASM e HIASM (sem ajuste binário) aos ternários testados.

VALENZUELA et al. (1988) utilizam a distribuição binomial para a potencial de adsorção e a isoterma local do tipo Langmuir. O número de sítios considerados é um dos parâmetros de ajuste, assim como a simetria da distribuição. O modelo é preditivo e utiliza a consideração de perfeita correlação positiva da energia de adsorção. Os autores testam o modelo nos mesmos sistemas binários e ternários utilizados por Moon e Tien, concluindo que apesar do modelo HIASM apresentar melhor desempenho em relação ao IASM, o modelo ainda não apresenta resultados quantitativos apontando a necessidade de um parâmetro binário para o ajuste de sistemas complexos.

III.3.2 - Modelo de Sips

SIPS (1950) utiliza a seguinte isoterma:

$$\theta = \left(\frac{KP}{1+KP} \right)^c \quad (\text{III.111})$$

conhecida como isoterma de Sips, na qual K e c são parâmetros, em conjunto com a seguinte distribuição de energia:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{RT} \frac{\sin(\pi c)}{\pi} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) - 1 \right]^c \quad 0 < \varepsilon < \infty \quad (\text{III.112})$$

para descrever o comportamento da adsorção de componentes puros em superfícies heterogêneas.

YU e NERETNIEKS (1990) estenderam a isoterma de adsorção de Sips a sistemas multicomponentes, dada por:

$$\theta_i = \left(\frac{K_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j P_j} \right)^{c_i} \quad (\text{III.113})$$

na qual:

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_{mi}}$$

$N_{mi} \equiv$ Quantidade máxima adsorvida da espécie i.

$$K_i = K_{o1} \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right)$$

O número total de moléculas adsorvidas do i-ésimo componente sobre toda a superfície é dada por:

$$N_i(T, P) = \int_0^{\infty} \theta_i(T, P, \varepsilon) f_i(\varepsilon) N_{mi} d\varepsilon \quad (\text{III.114})$$

Através das substituições da função de cobertura θ_i e da função densidade de probabilidade da energia ε , e após alguns arranjos matemáticos, a integral acima tem a seguinte solução:

$$N_i = N_{mi} K_i P_i \frac{\left(\sum_{j=1}^n K_j P_j \right)^{c_i - 1}}{\left(1 + \sum_{j=1}^n K_j P_j \right)^{c_i}} \quad (\text{III.115})$$

Quando o número de componentes é unitário, a Equação III.115 se reduz à isoterma de Sips, e é possível estimar os parâmetros da equação a partir de dados de isotermas de componentes puros.

YU e NERETNIEKS (1990) testaram a capacidade preditiva deste modelo em misturas binárias e ternárias, concluindo que o mesmo apresenta boa performance nos sistemas testados.

III.3.3 - Modelo de Moléculas Segmentadas em Superfícies Heterogêneas

NITTA et al. (1984b), apresentam uma extensão do Modelo de Ocupação Múltipla assumindo contribuições de cada segmento da molécula em superfícies heterogêneas. Neste modelo, os autores utilizam uma metodologia essencialmente distinta das proposições anteriores. A equação de partição é dada por:

$$Q(N, M, T) = q(T)^N \sum_{\{N_{\alpha i}\}} g(M, N, \{N_{\alpha i}\}) \exp\left(\frac{\bar{E}_c\{N_{\alpha i}\}}{kT}\right) \quad (\text{III.116})$$

com:

$\{N_{\alpha i}\} \equiv$ conjunto de pares adsorvidos do grupo i em sítios α .

Os autores propõem que o número de configurações possíveis ao sistema seja dado por:

$$g(M, N) = \frac{M!}{N!(M-N)!} \frac{\xi^N}{M^{(r-1)N}} \prod_{\alpha=a}^m \prod_{i=0}^k \frac{N_{\alpha i}!}{N_{\alpha i}^*!} \quad (\text{III.117})$$

no qual:

$N_{\alpha i}^*$ $\equiv$ Número de pares adsorvidos de grupo i em sítios α , correspondente à distribuição aleatória, sujeito às seguintes restrições:

$$\sum_{\alpha=a}^m N_{\alpha i} - r_i N = 0 \quad (i=1,2,\dots,k) \quad (\text{III.118})$$

$$\sum_{j=1}^k N_{\alpha j} - M_{\alpha} = 0 \quad (\alpha=a,b,\dots,m) \quad (\text{III.119})$$

sendo r_i é o número de sítios ocupados pelo grupo i da molécula.

O termo de energia configuracional é dado por:

$$\frac{\bar{E}_c}{kT} = \sum_{\alpha} \sum_i N_{\alpha i} \frac{\varepsilon_{\alpha i}}{kT} \quad (\text{III.120})$$

Resolvendo o problema da minimização da energia livre de Helmholtz (ou maximização do $\ln Q$) sujeita às restrições das Equações III.118 e III.119, chega-se à seguinte expressão para a isoterma de componente puro:

$$\ln(PKr) = \ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)^r}\right) + \sum_{i=1}^k r_i \ln\left(\frac{Y_i}{Y_i^*}\right) \quad (\text{III.121})$$

na qual:

$$\theta = \frac{rN}{M}$$

$$Y_i^* = \frac{1}{1-\theta}$$

Y_i $\equiv$ relação funcional entre as frações de cobertura total do grupo i (da molécula) e da cobertura do grupo i em um dado sítio α .

Os valores de Y_i são encontrados resolvendo-se simultaneamente a isoterma de adsorção do componente puro em conjunto com as seguintes equações algébricas não lineares:

$$\sum_{\alpha=a}^m \left[\frac{f_{\alpha} r_{\alpha i} Y_i}{1 + \sum_{j=1}^k \theta_j r_{\alpha j} Y_j} \right] - 1 = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad (\text{III.122})$$

dado que:

$f_{\alpha} \equiv$ fração de sítios do tipo α .

$$r_{\alpha i} = \exp\left(\frac{\varepsilon_{\alpha i} - \varepsilon_{ai}}{kT}\right)$$

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

A extensão a sistemas multicomponentes, apresentada por NITTA et al. (1984b), gera a seguinte expressão:

$$\ln(P_A K_A r_A) = \ln\left(\frac{\theta_A}{(1 - \sum_B \theta_B)^{r_A}}\right) + \sum_{i=1}^k r_{iA} \ln\left(\frac{Y_i}{Y_i^*}\right) \quad (\text{III.123})$$

na qual $r_{iA} \equiv$ número de sítios ocupados por um grupo i da molécula A .

NITTA et al. (1984b) testaram o modelo em sistemas simples onde o número de grupos de cada molécula é unitário e o sólido constituído de apenas dois sítios. A fração destes foi determinada a priori através da relação entre a quantidade de cátions e a quantidade de alumínio e silício da zeólita. O modelo apresentou bons resultados no sistema testado.

RUDZÍNSKI et al. (1996) apresentam uma relação entre este modelo (para superfícies heterogêneas) e a equação da isoterma generalizada de Langmuir-Freundlich.

III.3.4 - Langmuir com Dois Sítios (DSL)

SIRCAR e MYERS (1984) apresentam uma comparação entre diferentes isotermas de adsorção local (Langmuir, Toth e Javanovic) e funções de distribuição de energia (uniforme, bimodal dois sítios discretos e gama), na correlação de adsorção de dióxido de carbono em BPL carvão ativado. Os autores concluem que a isoterma de adsorção global é sensível à forma da isoterma de adsorção local, porém insensível aos momentos de ordem superior da função de distribuição adotada.

SIRCAR (1991) apresenta um modelo simples e analítico para descrever a adsorção de gases puros e multicomponentes em adsorventes heterogêneos. O modelo utiliza a estrutura proposta por ROSS e OLIVER (1964) de seções homogêneas (teoria “patchwise”) de uma estrutura heterogênea, usando a isoterma de Langmuir para calcular o equilíbrio local em uma dada seção, com a constante de Henry representando a heterogeneidade energética. A distribuição uniforme é utilizada para descrever a distribuição energética dos “patches”. A isoterma global gerada é escrita como:

$$\theta = \theta_H \left[1 - \frac{1 - \theta_H}{\theta_H} f(z) \right] \quad (\text{III.124})$$

com:

$$\theta = \frac{N}{N_m}$$

$$\theta_H = \frac{\mu P}{1 + \mu P}$$

$\mu \equiv$ média da constante de Henry

$$z = \psi \theta_H$$

$\psi \equiv$ parâmetro de heterogeneidade dado por uma relação entre a dispersão e a média da constante de Henry e

$$f(z) = \frac{1}{2z} \ln \left[\frac{1+z}{1-z} \right] - 1$$

Portanto, os parâmetros do modelo são a sua capacidade de saturação N_m , o parâmetro de heterogeneidade do sólido ψ e a média da constante de Henry μ .

A extensão a sistemas multicomponentes é feita assumindo a perfeita correlação entre as seções, tal que:

$$\frac{K_i - K_{iL}}{K_{iH} - K_{iL}} = \frac{K_j - K_{jL}}{K_{jH} - K_{jL}} \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{III.125})$$

com L indicando a região do sólido com baixa energia adsortiva e H a de alta energia.

Assim a isoterma para sistemas multicomponentes tem a mesma forma daquela apresentada para sistema contendo apenas um componente, sendo que agora tem-se:

$$\theta_H = \sum_{i=1}^n \theta_{iH} \quad (\text{III.126})$$

$$\theta_{iH} = \frac{\mu_i P_i}{1 + \mu_i P_i} \quad (\text{III.127})$$

$$z = \sum_{i=1}^n \psi_i \theta_{iH} \quad (\text{III.128})$$

Esta forma analítica e simples só é possível devido à restrição de aplicabilidade imposta, ou seja, a extensão a sistemas multicomponentes só pode ser aplicada quando os adsorvatos tiverem tamanhos iguais (mesma capacidade de saturação: $N_{im} = N_{jm} = N_m$). Os autores aplicaram o modelo em binários de etano-etileno em carvão BPL e monóxido de carbono e oxigênio em zeólita 5A bem como apresentam uma análise paramétrica do modelo.

MATHIAS et al. (1996) apresentam um modelo denominado “Dual-Site Langmuir Model” DSL, na mesma linha apresentada por SIRCAR (1991), na qual assumem que a isoterma de

adsorção local é dada pela equação de Langmuir, e que a distribuição de energia do sólido é discreta constituída de dois sítios. A isoterma de adsorção global é dada:

$$N = \frac{m^{(1)} K_1 P}{1 + K_1 P} + \frac{m^{(2)} K_2 P}{1 + K_2 P} \quad (\text{III.129})$$

onde m e K indicam a capacidade de saturação e a constante de Henry, respectivamente, e os índices 1 e 2 indicam o tipo de sítio a que se referem.

Considerando que os adsorvatos de uma dada mistura têm a mesma capacidade adsorptiva num dado sítio, ou seja:

$$m_i^{(\alpha)} = m_j^{(\alpha)} \quad p / \alpha=1,2 \quad (\text{III.130})$$

a isoterma para o componente i de um sistema multicomponente apresenta a seguinte forma:

$$N_i = \frac{m^{(1)} K_{i1} P_i}{1 + \sum_{k=1}^n K_{k1} P_k} + \frac{m^{(2)} K_{i2} P_i}{1 + \sum_{k=1}^n K_{k2} P_k} \quad (\text{III.131})$$

MATHIAS et al. (1996) testaram o modelo na sua forma de correlação, ou seja, os parâmetros, $m^{(1)}$, $m^{(2)}$, K_1 e K_2 foram determinados a partir de um conjunto de dados experimentais de adsorção de oxigênio e nitrogênio puros e seus binários, em zeólita 5A a 23 e 45 °C.

III.3.5 - Modelo Jovanovic-Freundlich

QUINONES e GUIOCHON (1996) apresentam um novo modelo de isoterma (Jovanovic-Freundlich) para adsorção de sistemas puros em superfícies homogêneas. A isoterma global dada por:

$$\theta(P) = 1 - \exp\left(-(aP)^\nu\right) \quad (\text{III.132})$$

Esta isoterma pode ser considerada uma combinação das isotermas de Jovanovic e Freundlich. Para $\nu = 1$, ela se reduz à isoterma de Jovanovic para sólidos homogêneos, para altos valores de pressão a cobertura da monocamada é alcançada. No caso de baixas pressões a isoterma é equivalente à de Freundlich.

A isoterma global é obtida utilizando-se a isoterma de Jovanovic-Freundlich (Eq. III.32) para caracterizar a adsorção local e a função de distribuição de energia dada por:

$$f(\varepsilon) = \frac{\exp\left(\left(-\exp(\varepsilon - \varepsilon_a)/RT\right)^{-\nu} \cos(\pi\nu)\right) \sin\left[\exp\left(\left(-\exp(\varepsilon - \varepsilon_a)/RT\right)^{-\nu}\right) \sin(\pi\nu)\right]}{\pi RT} \quad (\text{III.133})$$

sendo que ε_a é o máximo valor de energia.

QUINONES e GUIOCHON (1996) testaram o modelo na correlação de dados experimentais de uma série de hidrocarbonetos clorados em sílica gel microporosa em diversas temperaturas. A performance do modelo foi comparada àquela obtida pelos modelos da isoterma Langmuir e VSM, utilizando a equação de Flory-Huggins para o coeficiente de atividade da fase adsorvida. O modelo Jovanovic-Freundlich apresenta os melhores resultados.

III.3.6 - Modelo de Múltiplos Espaços (MSAM)

GUSEV et al. (1996) apresentam um modelo para adsorção em múltiplos espaços, o qual denominaram MSAM ("Multispace Adsorption Model"), para aplicação em sólidos porosos não cristalinos. A idéia do modelo é que existem regiões do sólido desde a superfície até o centro do mesmo, onde a forma de interações entre o sólido e o adsorvente se modifica.

Os autores consideraram que a existência de apenas duas regiões é suficiente para conseguir uma boa correlação com os dados experimentais. Assim, pode-se escrever que a quantidade total adsorvida em um fluido puro é a soma das quantidades adsorvidas em cada uma das regiões (I e II).

A adsorção na região I (próxima à superfície) é considerada independente da região II (afastada da superfície), e descrita pela isoterma de Langmuir.

Já a adsorção no espaço II é dependente da adsorção no espaço I. O espaço I (com as moléculas adsorvidas) é considerado um "pseudoadsorvente" onde as moléculas do espaço II se adsorvem. Assim, a isoterma da região II, também do tipo Langmuir, é escalonada pela fração de cobertura da região I.

A isoterma global para a adsorção de substâncias puras é dada:

$$\frac{N}{N^\infty} = \theta_I [\xi + (1-\xi)\theta_{II}] \quad (\text{III.134})$$

na qual:

$$\xi = \frac{N_I^\infty}{N^\infty} \equiv \text{parâmetro que reflete a estrutura do sólido}$$

$$\theta_I = \frac{K_I P}{1 + K_I P}$$

$$\theta_{II} = \frac{K_{II} P}{1 + K_{II} P}$$

A extensão a sistemas multicomponentes é realizada utilizando a metodologia do modelo IASM separadamente nas duas regiões.

Para a região I temos:

$$P y_i = P_{i,I}^o (\pi_I) x_{i,I} \quad (\text{III.135})$$

na qual a pressão de espalhamento π_i é dada por:

$$\frac{A \pi_I}{RT} = \int_0^{P_{i,I}^o} N_{i,I} d \ln P = \int_0^{P_{i,I}^o} \xi N_{i,I}^\infty \theta_{II} d \ln P \quad (\text{III.136})$$

e a quantidade adsorvida dada por:

$$\frac{1}{N_I} = \sum_{i=1}^n \frac{x_{i,I}}{N_{i,I}^o} \quad (\text{III.137})$$

sendo que $N_{i,I}^o$ é o número de moles da espécie i que são adsorvidos à pressão de $P_{i,I}^o$.

Para a região II, os autores propõem que a constante de Henry de cada espécie na região II, leve em consideração a presença das outras moléculas adsorvidas na região I, a qual é denominada constante de Henry efetiva:

$$\tilde{K}_{i,II} = \sum_{j=1}^n x_{j,I} \sqrt{K_{i,II} K_{j,II}} \quad (\text{III.138})$$

A fração de cobertura do componente i na região II é reescrita em termos da constante de Henry efetiva:

$$\tilde{\theta}_{i,II} = \frac{\tilde{K}_{i,II} P}{1 + \tilde{K}_{i,II} P} \quad (\text{III.139})$$

A pressão de espalhamento no espaço II é calculada como:

$$\frac{A\pi_{II}}{RT} = \int_0^{P_{i,II}^o} N_{i,II} d \ln P = \int_0^{P_{i,II}^o} (1-\xi) N_{i,II}^\infty \theta_I \tilde{\theta}_{i,II} d \ln P \quad (\text{III.140})$$

sendo que a fração de cobertura total na região I é dada por:

$$\theta_I = \sum_{i=1}^n \frac{N_{i,I}}{N_{i,I}^\infty} \quad (\text{III.141})$$

As frações molares e a quantidade total adsorvida na região II são calculadas:

$$Py_i = P_{i,II}^o (\pi_{II}) x_{i,II} \quad (\text{III.142})$$

$$\frac{1}{N_{II}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_{i,II}}{N_{i,II}^o} \quad (\text{III.143})$$

Finalmente, a quantidade total adsorvida de cada espécie na mistura é dada pela soma das duas regiões:

$$N_i = N_{i,I} + N_{i,II} \quad (\text{III.144})$$

E a quantidade total adsorvida dada por:

$$N = N_I + N_{II} \quad (\text{III.145})$$

GUSEV et al. (1996) também utilizaram a isoterma de Toth modificada por JESEN e SEATON (1995), dada por:

$$N = KP \left[1 + \left(\frac{KP}{a(1 + kP)} \right)^c \right]^{-\frac{1}{c}} \quad (\text{III.146})$$

na qual K é a constante de Henry, k é a compressibilidade da fase adsorvida, a é a medida da capacidade do adsorvente e c é um parâmetro empírico.

Os autores concluem que o modelo MSAM com isoterma de Toth tem um desempenho superior àquele obtido pelo mesmo modelo com isoterma de Langmuir, na predição da adsorção de diversos hidrocarbonetos e suas misturas em BPL.

III.3.7 - Modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM)

Este modelo, proposto por NITTA et al. (1991), segue a linha da adsorção móvel e superfície “patchwise” com perfeita correlação entre os “patches”, originalmente conceituada por ROSS e OLIVER (1964) e posteriormente trabalhada por HOORY e PRAUSNITZ (1967) e VALENZUELA et al. (1988). Neste modelo, os autores subdividem a superfície do sólido em quatro “patches” (seções), dentro das quais o sólido é considerado homogêneo e utilizam o modelo de fluido bidimensional, no qual cada molécula adsorvida move-se ao redor de uma superfície livre, interagindo com as moléculas adsorvidas na vizinhança e vibrando na direção normal à superfície.

A função de partição canônica, expressa em função do número de moléculas, da área superficial do sólido e da temperatura, é escrita:

$$Q(N, A, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{j^s A_f}{A^2} \right)^N \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{III.147})$$

na qual A é o comprimento da onda de Broglie, j_s é a função de partição da molécula adsorvida, A_f é área livre disponível para cada molécula e E é a energia potencial do sistema.

Utilizando a teoria de HELFAND et al. (1961), para relacionar a área livre de um fluido, do tipo disco rígido de diâmetro d :

$$\ln\left(\frac{A_f}{A}\right) = \ln(1-\eta) - \frac{\eta}{1-\eta} \quad (\text{III.148})$$

sendo η a densidade adimensional da superfície expressa como:

$$\eta = \frac{\pi d^2 N}{4A} = \beta \frac{N}{A} \quad (\text{III.149})$$

e sendo a energia potencial do sistema composta de dois termos: a interação sólido-adsorvato ($-\varepsilon$) e a interação adsorvato-adsorvato, aproximada por uma expressão do tipo van der Waals:

$$E = -N\varepsilon - N^2 \frac{\alpha}{A} \quad (\text{III.150})$$

a função de partição pode ser re-escrita:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{j^s A}{A^2} \right)^N (1-\eta)^N \exp \left(-\frac{N\eta}{(1-\eta)} + \frac{N\varepsilon}{kT} + \frac{N^2 \alpha}{AkT} \right) \quad (\text{III.151})$$

A isoterma de adsorção, deriva do critério geral de equilíbrio (igualdade de potencial químico entre as fases) e é escrita como:

$$K \phi P = \frac{\eta}{1-\eta} \exp \left(\frac{(3-2\eta)\eta}{(1-\eta)^2} - \frac{\nu \eta}{kT} \right) \quad (\text{III.152})$$

na qual K é a constante de equilíbrio definida como:

$$\ln K = \ln \left(\frac{j^s \beta A}{j^g kT} \right) + \frac{\varepsilon}{kT} \quad (\text{III.153})$$

e ν é o parâmetro de interação (horizontal, entre moléculas adsorvidas), relacionado com o potencial de Lennard-Jones da seguinte forma:

$$\nu = \frac{2\alpha}{\beta} = 4,8 \varepsilon_{LJ} \quad (\text{III.154})$$

A extensão a sistemas multicomponentes é realizada utilizando-se as seguintes regras clássicas de mistura:

$$\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j \alpha_{ij} \quad (\text{III.155})$$

$$\beta = \sum_i x_i \beta_i$$

O parâmetro de interação cruzado é, convencionalmente, obtido pela média geométrica dos parâmetros individuais. Para uma mistura gasosa de n componentes, escreve-se:

$$K_i \phi_i y_i P = \frac{\eta_i}{1-\eta_i} \exp \left(\frac{\eta}{1-\eta} + \left(\sum_j \frac{\beta_i}{\beta_j} \eta_j \right) \frac{(2-\eta)}{(1-\eta)^2} - \sum_j \frac{v_{ij} \eta_j}{kT} \right) \quad (\text{III.156})$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa, η_i é a densidade superficial do componente i , η é a densidade superficial total e $v_{ij} (= 2\alpha_{ij}/\beta_j)$ é o parâmetro de interação binária para o par ij . A razão β_i/β_j pode ser substituída por q_j^0/q_i^0 , que são respectivamente a quantidade máxima de j e de i adsorvidas (puro).

A densidade superficial total do sólido pode ser avaliada a partir da densidade superficial de cada seção do sólido da seguinte forma:

$$\eta \cong \langle \eta \rangle = \sum_m \eta^{(m)} f^{(m)} \quad (\text{III.157})$$

com $\eta^{(m)}$ representando a densidade superficial na seção m do sólido e $f^{(m)}$ é a fração desta seção.

NITTA et al. (1991), propõem que o sólido seja dividido em quatro regiões ($m = 4$) e que a fração da seção $f^{(m)}$ com relação à energia adsortiva ε^m , seja representada pela função de probabilidade assimétrica de Gauss, escrita como:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \exp \left(-t(\varepsilon)^2 \right) \quad (\text{III.158})$$

na qual t é a energia adimensional definida como:

$$t = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_o)}{\sqrt{2}\sigma} \quad (\text{III.159})$$

Os valores encontrados para a fração de cada seção são listados na tabela II.3, e foram encontrados, segundo os autores (NITTA et al., 1991) após várias tentativas de ajuste da densidade superficial.

Tabela II.3. Constantes para a aproximação em quatro pontos da função de distribuição Gaussiana assimétrica.

m	$t^{(m)}$	$f^{(m)}$
1	0,2735	0,573
2	0,8230	0,317
3	1,3803	0,095
4	1,9518	0,015

A energia adsorptiva, em cada seção é avaliada pela seguinte forma:

$$\varepsilon^m = \varepsilon_o \left(1 + \gamma t^{(m)} \right) \quad (\text{III.160})$$

na qual γ é um parâmetro adimensional que representa a dispersão da distribuição de energia da superfície.

Utilizando uma expressão de HILL (1949) para relacionar as funções de partição da molécula nas fases adsorvida e gasosa, pode-se escrever a constante de equilíbrio da adsorção, em cada seção como:

$$\ln K^{(m)} = \ln A_o - \frac{1}{2} \ln \left[\left(1 + \gamma t^{(m)} \right) \frac{T}{T_o} \right] + \frac{\varepsilon_o}{kT} \left(1 + \gamma t^{(m)} \right) \quad (\text{III.161})$$

sendo A_o um parâmetro, definido na temperatura T_o de referência (usualmente tomada a 298,15 K).

A fração de cobertura θ é relacionada com a quantidade adsorvida q através da relação:

$$\theta = \frac{q}{q^o} = \frac{\eta}{\eta_{\max}} \quad (\text{III.162})$$

na qual q^o é a quantidade máxima adsorvida, representando a capacidade adsortiva da monocamada, e $\eta_{\max}$ é a densidade superficial máxima (= 0,907 para moléculas do tipo disco rígido).

Assim o modelo heterogêneo de Fluido Bidimensional (HTDFM), proposto por NITTA et al. (1991) apresenta quatro parâmetros a serem estimados para cada componente, q^o , A_o , ε_o e γ .

CAPÍTULO IV

ESTUDO COMPARATIVO DE MODELOS PARA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO

A fim de avaliar os modelos, freqüentemente citados na literatura, e reunir resultados que apontassem para novas direções, iniciou-se os trabalhos de análise da modelagem termodinâmica, aplicada a adsorção, através de um estudo comparativo de alguns dos modelos disponíveis na literatura. Os modelos foram selecionados visando testar a importância relativa das principais variáveis relevantes no fenômeno, tais como a constante de equilíbrio ou constante de Henry, os potenciais de interação intermolecular, o tamanho relativo das moléculas e a heterogeneidade do sólido. Neste sentido, foram selecionados os seguintes modelos, já descritos no Capítulo III:

- 1) Modelo de Solução de Vazios (VSM), desenvolvido por SUWANAYUEN e DANNER (1980a e 1980b), por ponderar duplamente o campo do sólido: na constante de equilíbrio, a qual mede a interação sólido-fluido, e nos parâmetros de interação sólido-vazio. Este modelo é referenciado na literatura como um modelo capaz de descrever bem o fenômeno de adsorção, inclusive para sistemas não ideais, além de dar uma abordagem clássica ao fenômeno.
- 2) O Modelo Estatístico Simplificado (SSTM), apresentado por RUTHVEN e WONG (1985), fundamentado na termodinâmica estatística, por não restringir as interações adsorvato-adsorvato ao tipo atrativo, além de incluir um parâmetro de efeito de tamanho, definido pelo número de moléculas que podem ocupar uma cavidade e também por sua importância histórica, constituindo-se sempre de referência de modelo estatístico.
- 3) Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) apresentado por ROMANIELO, TAVARES E RAJAGOPAL (1992), baseado na termodinâmica estatística, por incluir parâmetros de interação intermolecular adsorvato-adsorvato e contabilizar o efeito de tamanho, de forma quase inversa ao modelo de Ruthven, no qual uma molécula pode ocupar múltiplos sítios.
- 4) Modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM), apresentado por NITTA et al. (1991), também de fundamentação estatística, por preestabelecer as interações adsorvato-

adsorvato àquela do tipo Lennard-Jones, além de incluir o efeito da heterogeneidade energética do sólido.

IV.1 - CORRELAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA.

Os modelos foram testados na predição da adsorção dos seguintes binários: Etano - Etileno (Dados de DANNER e CHOI 1978); Isobutano - Etileno; Isobutano - Etano e Etileno - CO₂ (Dados de HYUN e DANNER 1982); todos em zeólita 13X a 298,15 K e 137.84 kPa.

Com base no trabalho de HIGH e DANNER (1986), o qual aborda o desempenho do Método da Maximaverossimilhança em relação ao método convencional dos mínimos quadrados, todos os parâmetros dos modelos estudados, neste trabalho, foram estimados utilizando-se o Método da Maximaverossimilhança.

Os dados experimentais disponíveis correlacionam a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mmol/g de adsorvente) em função da pressão. Com exceção do modelo estatístico de Ruthven (SSTM), o qual expressa o número de moléculas adsorvidas por cavidade em função da pressão, os demais modelos testados estão de acordo com as unidades experimentais. Assim, no caso do modelo SSTM é necessário proceder a conversão da quantidade adsorvida experimental para a unidade necessária ao modelo, moléculas por cavidade. Neste trabalho, utilizou-se a correlação apresentada por LOUGHLIN et al. (1990), a qual admite que $1 \text{ mmol/g} = 2,09$ moléculas/cavidade para “pellets” de zeólita 13X.

Cabe ainda ressaltar que o modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo, proposto por NITTA et al.(1991) apresenta grandes dificuldades na correlação dos dados de componentes puros, uma vez que a quantidade adsorvida não é função direta da pressão, mas da densidade superficial, a qual é diretamente relacionada à pressão pela isoterma de cada seção. Assim, o sistema de estimação de parâmetros deve resolver conjuntamente um sistema de equações não lineares, formado pelas isotermas de cada seção, em cada avaliação da restrição. Neste trabalho utilizou-se o “software” MAPLE, o qual permite limitar o campo de busca, para selecionar as estimativas iniciais para a estimação de parâmetros e resolução do sistema não linear. Esquemáticamente, pode-se representar o sistema como:

$$q = f\{q^o, \eta^{(1)}, \eta^{(2)}, \eta^{(3)}, \eta^{(4)}\} \quad (\text{IV.1})$$

sendo q^o um parâmetro do modelo e $\eta^{(1)}, \eta^{(2)}, \eta^{(3)}$ e $\eta^{(4)}$ as densidades superficiais das quatro regiões do sólido, que estão relacionadas à pressão através da equação da isoterma, que pode ser representada por:

$$\eta^{(1)} = g1\{P, A_o, \varepsilon_o, \gamma\} \quad (\text{IV.2})$$

$$\eta^{(2)} = g2\{P, A_o, \varepsilon_o, \gamma\} \quad (\text{IV.3})$$

$$\eta^{(3)} = g3\{P, A_o, \varepsilon_o, \gamma\} \quad (\text{IV.4})$$

$$\eta^{(4)} = g4\{P, A_o, \varepsilon_o, \gamma\} \quad (\text{IV.5})$$

nas quais P é a variável independente, pressão do sistema, e A_o , ε_o e γ são parâmetros do modelo.

No caso do modelo de Solução de Vazios, o modelo tem quatro parâmetros, n_i^∞ , b_i , A_{iv} e A_{vi} a serem estimados.

No sistema estudado, constituído dos componentes etano, etileno, isobutano e dióxido de carbono, a menor molécula é CO_2 . De acordo com o modelo MSOM, atribui-se o valor de $r = 1$ para essa molécula e determina-se, por regressão não linear, os outros parâmetros, incluindo M , cujo valor encontrado, de 6,2182 mmol/g, foi estendido aos outros componentes. O número de coordenação Z atribuído a rede é quatro (4).

Os parâmetros, de cada um dos modelos, estimados pelo Método da Maximaverossimilhança, utilizando-se apenas os dados experimentais das isotermas dos componentes puros, são apresentados na Tabelas IV.1, IV.2, IV.3 e IV.4, e as isotermas características nas Figuras IV.1, IV.2, IV.3 e IV.4.

Cabe ressaltar que a grande variação do valor de pressão presente nos dados experimentais, no caso do sistema estudado a pressão varia da ordem de 10^{-1} a 10^2 KPa, gera um peso maior dos dados experimentais da região de saturação sobre a função objetiva, a qual é a minimização

dos erros. No intuito de atenuar este problema atribuiu-se à variância de cada ponto experimental o seu próprio valor.

Uma vez que a qualidade de uma boa estimativa é função da qualidade de ambos, dados experimentais e modelo, observa-se que, no caso do sistema estudado, a análise estatística dos parâmetros apresenta-se fortemente afetada pelos dados experimentais. No caso da correlação de etano todos os parâmetros experimentais apresentaram baixo desvio padrão assim como baixa correlação entre ele em todos os modelos utilizados. Porém, na correlação da adsorção de isobutano, o que se observou foi um alto desvio padrão, em especial na constante de Henry, a qual se mostrou fortemente correlacionada com os demais parâmetros.

Alguns dados da análise estatística, tais como desvio padrão e a matriz de covariância entre os parâmetros, obtida na correlação dos dados experimentais da adsorção de etano e isobutano, quando puros, é apresentada, para cada um dos modelos utilizados, nas Tabelas V.5 a V.12.

Tabela IV.1. Parâmetros do modelo de Solução de Vazios (VSM).

Componente	$K[\text{kPa}^{-1}]$	$n^{\infty} [\text{mmol/g}]$	A_{Iv}	A_{vI}
Etano	0,07836	2,5178	0,9955	0,5702
Etileno	2,1256	2,9277	0,3475	3,0961
Isobutano	23,5585	2,1365	9,4057	1,3192
CO ₂	2,5719	4,4198	0,3267	3,6128

Tabela IV.2. Parâmetros do modelo Estatístico Simplificado de Ruthven (SSTM), tomando por base o subsistema como meia cavidade.

Componente	K	$R2$	$R3$	$R4$
Etano	0,0719	1,4478	0,6018	-
Etileno	1,8120	0,1998	0,0220	-
Isobutano	31,3980	0,0133	-	-
CO ₂	2,7504	0,2184	0,0064	0,0014

$[K] = \text{molécula}/1/2 \text{ cavidade kPa}$, $[R2] = (\text{molécula}/1/2 \text{ cavidade})^{-1}$, $[R3] = (\text{molécula}/1/2 \text{ cavidade})^{-2}$ e $[R4] = (\text{molécula}/1/2 \text{ cavidade})^{-3}$

Tabela IV.3. Parâmetros do modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM) proposto por de NITTA et al. (1991).

Componente	q^o [mmol/g]	A_o [k Pa ⁻¹]	ε_o/k [K]	γ
Etano	5,5368	4,58 E-5	1614,82	0,00899
Etileno	5,0048	1,09 E-5	2146,89	0,54890
Isobutano	3,4987	9,35 E-5	2176,58	0,29830
CO ₂	7,7011	7,58 E-5	1354,04	0,95168

Tabela IV.4. Parâmetros do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM).

Componente	K [kPa ⁻¹]	r	u/R [K]
Etano	0,0116	2,0953	379,41
Etileno	0,4701	1,7964	-324,65
Isobutano	16,9273	3,0210	-295,63
CO ₂	0,3326	1,0000	-1392,33

Z = número de coordenação = 4,
 M = 6,2182 mmol/g

Tabela IV.5. Desvio padrão e matriz de covariância dos parâmetros do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios para superfícies homogêneas, MSOM. obtidos na regressão dos dados experimentais da adsorção de etano, em zeólita 13X a 298,15 K, pelo referido modelo.

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância dos parâmetros		
		K [k Pa ⁻¹]	r [—]	u/R [K]
K [kPa ⁻¹]	0,0004	1	-0,726	-0,932
r [-]	0,027	-0,726	1	0,891
u/R [K]	20,64	-0,932	0,891	1

Tabela IV.6. Modelo MSOM: análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de isobutano, em zeólita 13X a 298,15 K.

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância dos parâmetros		
		K [kPa ⁻¹]	r [—]	u/R [K]
K [kPa ⁻¹]	3,627	1	-0,840	-0,965
r [-]	0,149	-0,840	1	0,944
u/R [K]	285,97	-0,965	0,944	1

Tabela IV.7. Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de etano, em zeólita 13X a 298,15 K, pelo modelo VSM.

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância entre os parâmetros			
		K [kPa ⁻¹]	n^* [mmol/g]	Λ_{lv}	Λ_{vl}
K [kPa ⁻¹]	0,0028	1	-0,476	0,858	-0,760
n^* [mmol/g]	0,0526	-0,476	1	-0,786	0,873
Λ_{lv}	0,1663	0,858	-0,786	1	-0,983
Λ_{vl}	0,1703	-0,760	0,873	-0,983	1

Tabela IV.8. Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de isobutano, em zeólita 13X a 298,15 K, pelo modelo VSM.

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância entre os parâmetros			
		K [kPa ⁻¹]	n^* [mmol/g]	Λ_{lv}	Λ_{vl}
K [kPa ⁻¹]	2241	1	0,961	0,961	0,979
n^* [mmol/g]	1063	0,961	1	0,999	0,997
Λ_{lv}	65807	0,961	0,999	1	0,997
Λ_{vl}	380	0,979	0,997	0,997	1

Tabela IV.9. Modelo SSTM: Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de etano, em zeólita 13X a 298,15 K

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância dos parâmetros		
		K [k Pa ⁻¹]	RI [—]	$R2$ [—]
K [kPa ⁻¹]	0,0029	1	-0,975	-0,978
RI [—]	0,237	-0,975	1	0,962
$R2$ [—]	0,047	-0,978	0,962	1

Tabela IV.10. Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de isobutano, em zeólita 13X a 298,15 K, pelo modelo SSTM

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância dos parâmetros	
		K [k Pa ⁻¹]	RI [—]
K [kPa ⁻¹]	13,65	1	-0,948
RI [—]	0,0067	-0,948	1

Tabela IV.11. Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de etano, em zeólita 13X a 289,15 K, pelo modelo HTDFM.

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância entre os parâmetros			
		A_o [k Pa ⁻¹]	ε_o/k [K]	γ [—]	q^o [mmol/g]
A_o	1,77E-7	1	0,039	-0,045	-0,176
ε_o/k	8,43E-2	0,039	1	-0,9741	-0,225
γ	1,52E-5	-0,045	-0,9741	1	0,257
q^o	5,40E-2	-0,176	-0,225	0,257	1

De todos os modelos, o de Solução de Vazios (VSM), apresenta o melhor desempenho no que diz respeito à correlação dos dados experimentais das isotermas dos componentes puros, como pode ser observado na Figura IV.1

Tabela IV.12. Modelo HTFM: Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de isobutano, em zeólita 13X a 289,15 K.

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância entre os parâmetros			
		A_o [k Pa ⁻¹]	ε_o/k [K]	γ [-]	q^o [mmol/g]
A_o	6,68E-5	1	0,045	-0,044	-0,319
ε_o/k	2,28	0,045	1	0,023	-0,151
γ	5,17E-2	-0,044	0,023	1	-0,249
q^o	1,03E-1	-0,319	-0,151	-0,249	1

Dos resultados da análise da regressão dos dados experimentais dos componentes etano e isobutano, ambos em zeólita 13X e temperatura de 298,15K, mostrados nas Tabelas IV.6 a IV.12, observamos que, independentemente do modelo utilizado, os parâmetros estimados para o componente isobutano apresentam um maior desvio padrão, indicando que o dados experimentais para este componente têm qualidade inferior aos dados experimentais de adsorção de etano. Portanto grande parte dos erros observados na adsorção de binários formados por isobutano podem estar associados à incerteza dos parâmetros estimados.

O modelo de Fluido Bidimensional heterogêneo (HTDFM), principalmente, na região de saturação não descreve satisfatoriamente as isotermas estudadas, com exceção do dióxido de carbono. Tal fato possivelmente represente o grande peso que o modelo dá à região de baixa pressão, caracterizada pela presença de três dos quatro parâmetros deste modelo, para a determinação da constante de Henry (K). O modelo ainda pré define as interações intermoleculares como sendo do tipo atrativa, seguindo o potencial de Lennard-Jones.

O modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) descreve satisfatoriamente as isotermas estudadas, com ligeira vantagem em relação ao modelo estatístico SSTM.

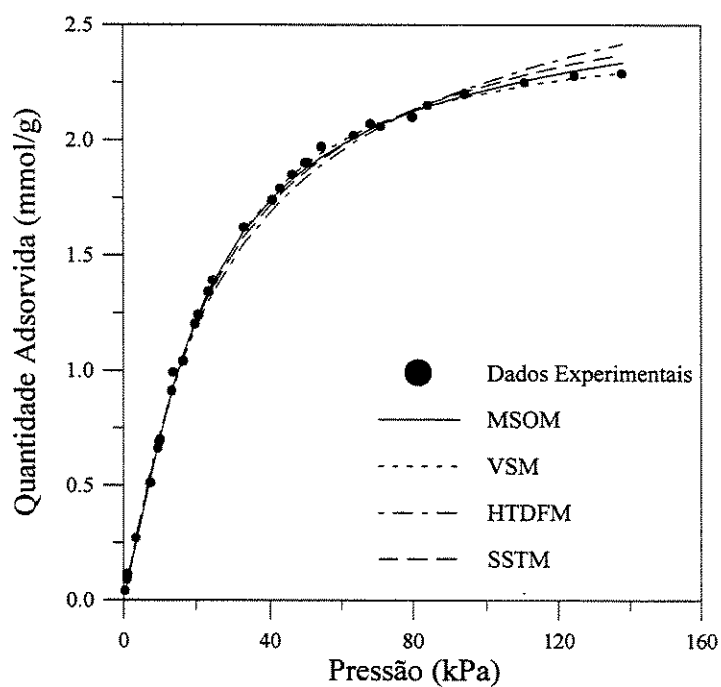


Figura IV.1. Isoterma de adsorção de etano em zeólita 13X a 298,15 K:

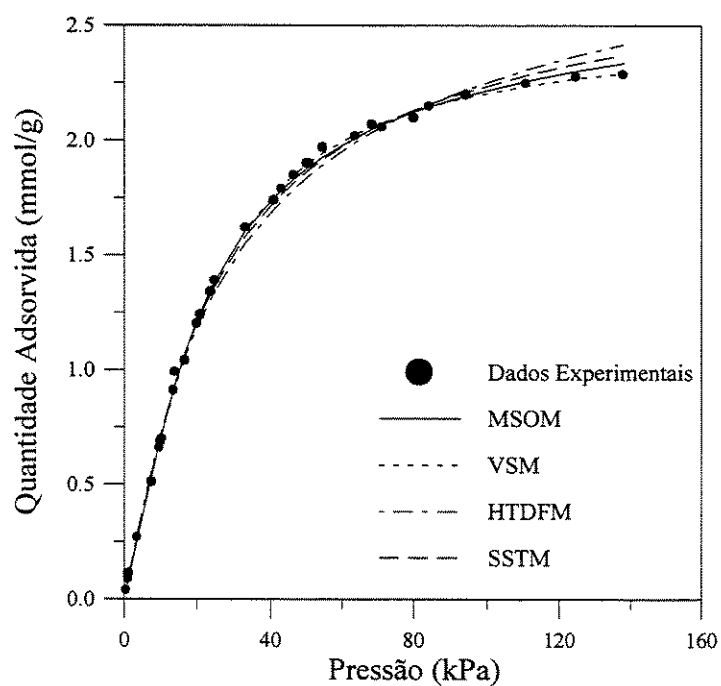


Figura IV.2. Dados experimentais para a adsorção de etileno em zeólita 13X a 298,15 K (HYUN e DANNER 1982) e resultados da correlação dos modelos.

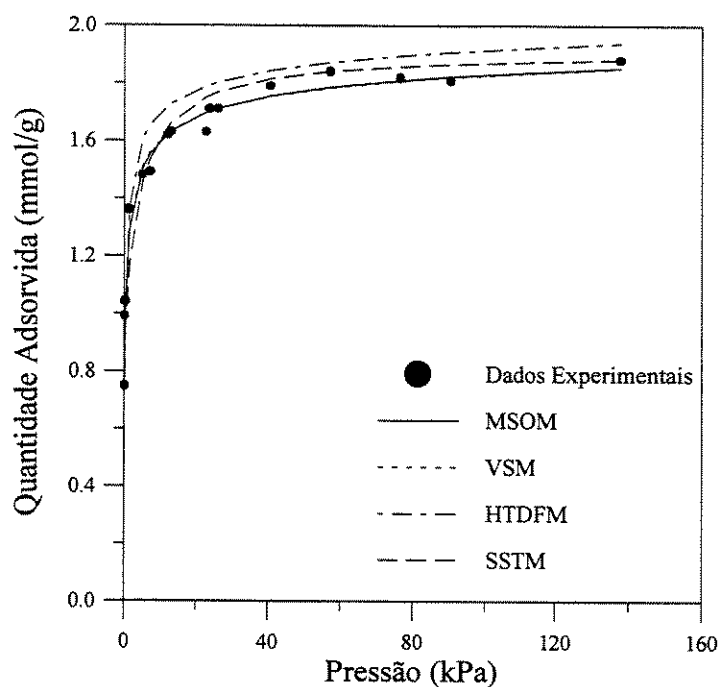


Figura IV.3. Isoterma de adsorção de isobutano em zeólita 13X, a 298,15 K: Dados experimentais (HYUN e DANNER 1982) e correlação dos mesmos pelos modelos.

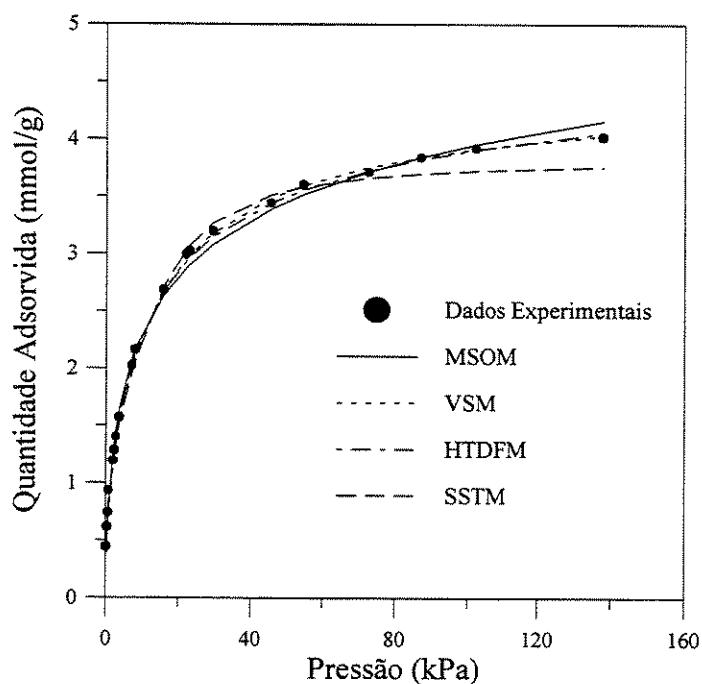


Figura IV.4. Dados experimentais (HYUN e DANNER, 1982) e correlação dos mesmos pelos modelos VSM, MSOM, SSTM e HTDFM, na adsorção de dióxido de carbono, em zeólita 13X a 298,15 K.

A natureza das interações intermoleculares deve ser investigada com maior atenção uma vez que, para o mesmo sistema estudado, dois modelos, o Estatístico Simplificado de Ruthven (SSTM) e o de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), os quais deixam livre este parâmetro, identificaram como repulsivas interações adsorvato-adsorvato, exceto para o etano.

IV.2 - PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO DE BINÁRIOS

Os resultados da predição da adsorção, de cada sistema binário estudado, são apresentados em dois gráficos. Um diagrama de fases (Fração molar fase gasosa (Y1) *versus* Fração molar da fase adsorvida (X1)) e outro gráfico do número total de moles adsorvidos *versus* a fração molar na fase gasosa de um dos componentes (Y1).

Afim de facilitar a comparação dos modelos, os desvios relativos médios observados na predição da fração adsorvida e da quantidade total adsorvida são apresentados para cada binário estudado.

Como pode-se notar na Tabela IV.4, os parâmetros de interação intermolecular (u/R) do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) são, na sua maioria, negativos, indicando o caráter repulsivo das interações. Tal fato inviabiliza a utilização da regra clássica de mistura, a qual considera o parâmetro cruzado como dado pela média geométrica dos parâmetros dos componentes puros. Neste sentido, adotou-se uma regra arbitrária para calcular este parâmetro, com o objetivo de ponderar o efeito do tamanho das moléculas:

$$u_{ik} = \frac{\left(\frac{r_i}{r_k} u_{ii} + \frac{r_k}{r_i} u_{kk} \right)}{r_i + r_k} \quad (\text{IV.6})$$

Isobutano-etileno

A adsorção desta mistura, em zeólita 13X a 137,84 kPa e 298,15K, apresenta grande desvio da idealidade, notadamente marcado pelo azeotropismo, verificado nos dados experimentais na região de alta concentração de isobutano.

Os quatro modelos testados predizem a inversão de seletividade. Porém o modelo SSTM de Ruthven o faz de maneira equivocada, apresentando inversão de seletividade de etileno para isobutano, na região de baixa concentração de isobutano quando, na realidade a inversão de seletividade é de isobutano para etileno em concentrações mais elevadas do primeiro. Esta má predição é espelhada pelo alto erro médio relativo, apresentado pelo modelo, no cálculo da fração molar adsorvida: 40,2%. Os outros três modelos apresentam qualitativamente o azeotropismo, dentre os quais o que apresenta menor erro médio, 12,1%, é o modelo MSOM.

O desempenho dos modelos, no que diz respeito à predição da quantidade total adsorvida, é significativamente melhor em relação à distribuição dos componentes nesta fase. Com exceção do modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo de Nitta (HTDFM), os demais apresentam desvios médios inferiores a 6%. O alto desvio médio apresentado pelo modelo HTDFM, na predição da quantidade total adsorvida, pode ser explicado pelo fraco desempenho na correlação dos dados experimentais de isobutano, em uma ampla faixa de pressão. Os resultados da predição de todos os modelos são apresentados na forma gráfica na Figura IV.5 e na forma dos erros médios relativos na Tabela IV.13.

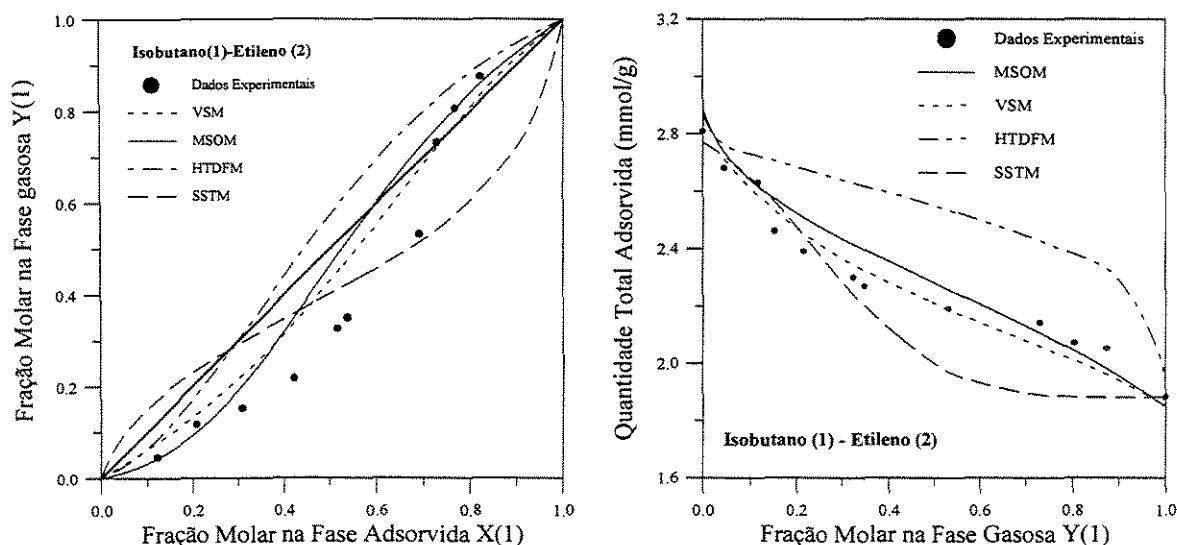


Figura IV.5. Diagrama de equilíbrio de fases e de quantidade total adsorvida para a adsorção de isobutano e etileno em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa.

Tabela IV.13. Erros médios apresentados na predição da adsorção binária de isobutano-etileno, em zeólita 13X a 137,8 kPa e 298,15 K.

Modelo	$\frac{ x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}} }{x_{\text{exp}}} \%$	$\frac{ n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}} }{n_{\text{exp}}} \%$
VSM	17,7	2,4
MSOM	12,1	3,7
SSTM	40,2	5,3
HTDFM	28,5	11,6

Isobutano-Etano

O comportamento deste binário, sem inversão de seletividade na fase adsorvida, apresenta forte preferência do sólido por isobutano em toda a faixa de composição. Tal fato favorece a predição do comportamento da mistura a partir dos dados experimentais dos componentes puros.

Em relação à predição da distribuição das espécies entre as fases, observa-se um bom desempenho qualitativo dos modelos estudados, com uma pequena predominância do modelo de Nitta (HTDFM), o qual apresenta o menor desvio médio, 12,6%.

Quanto à desempenho no cálculo do número total de moles adsorvidos não se verifica um bom desempenho do modelo HTDFM. Os demais modelos, de Solução de Vazios (VSM), de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) e Estatístico Simplificado de Ruthven (SSTM), mostram-se equivalentes, com erros médios na faixa de 6%.

Assim, como discutido para o sistema binário isobutano-etileno, acredita-se que o desempenho insatisfatório do modelo Heterogêneo de Fluido Bidimensional (HTDFM), no que diz respeito à predição da quantidade adsorvida, se deve aos desvios apresentados pelo mesmo na correlação dos dados experimentais dos componentes puros, em especial na região de saturação.

Os resultados da predição da quantidade total adsorvida e da fração molar adsorvida, desta mistura em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa, podem ser visualizados na Figura IV.6.

A Tabela IV.6 contém os desvios médios apresentados pelos modelos na predição da fração molar adsorvida (x_{cal}) e do número de moles adsorvidos (n_{cal}).

Tabela IV.6. Desvios relativos, médios, apresentados pelos modelos estudados na predição da adsorção da mistura isobutano - etano, em zeólita 13X, a 298,15 K e 137,8 kPa.

Modelo	$\frac{ x_{exp} - x_{cal} }{x_{exp}} \%$	$\frac{ n_{exp} - n_{cal} }{n_{exp}} \%$
VSM	23,1	6,3
MSOM	25,9	6,4
SSTM	28,1	6,6
HTDFM	12,6	17,1

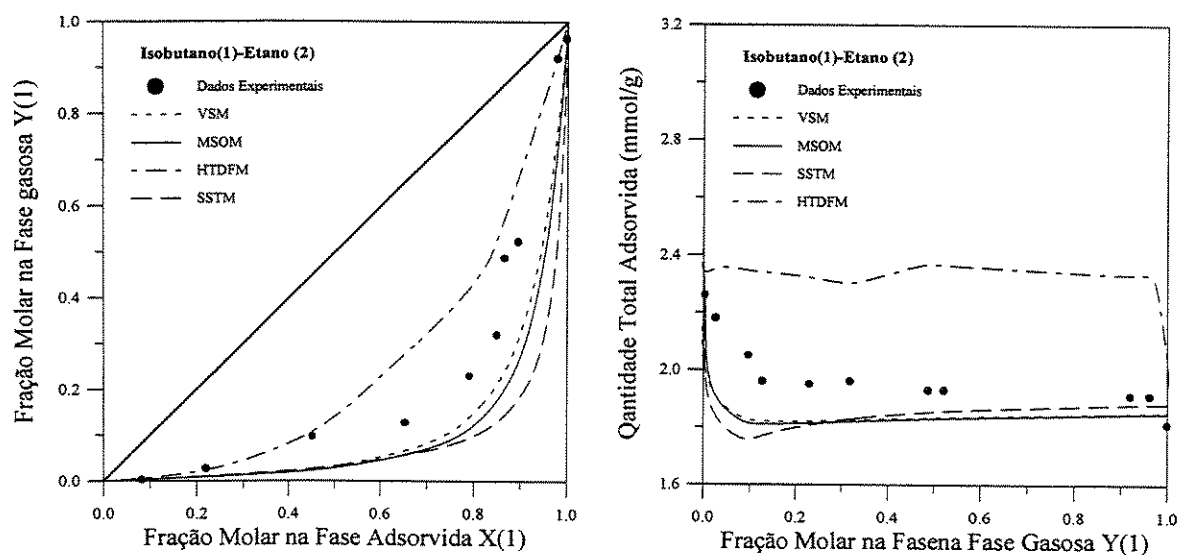


Figura IV.6. Gráficos do equilíbrio de fases na adsorção de isobutano(1)-etano(2) em zeólita 13X a 298,15 K e 137,8 kPa (Dados de HYUN e DANNER 1982).

Etileno - Dióxido de Carbono

Similarmente ao binário isobutano-etileno, discutido anteriormente, a mistura etileno- CO_2 , exibe uma mudança de seletividade na fase adsorvida. O azeotropismo ocorre na região de baixa concentração de etileno na fase gasosa ($Y = 0,0901$).

Como pode-se observar pela Figura IV.7 apenas os modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) e Heterogêneo Bidimensional de Nitta (HTDFM) predizem a inversão de seletividade e o fazem de maneira satisfatória, apresentando um desvio médio na predição da fração molar adsorvida de apenas 8%. Os modelos de Solução de Vazios (VSM) e Estatístico de Ruthven (SSTM) não predizem o azeotropismo, contudo em toda a faixa restante de composição a descrição é satisfatória.

O modelo VSM prediz quantitativamente o número total de moles adsorvidos da mistura com um erro médio inferior a 1%. Os demais modelos, incluindo o modelo HTDFM, também apresentam um bom desempenho, como pode ser visto na Figura IV.7. O bom desempenho do modelo de Nitta neste binário não é surpreendente, uma vez que a correlação da isoterma de dióxido de carbono por este modelo é muito boa. Já o modelo Estatístico Simplificado de Ruthven (SSTM) apresenta a pior predição, a qual se justifica pela subestimação da quantidade adsorvida de CO_2 na isoterma de puro pelo modelo, Figura IV.4.

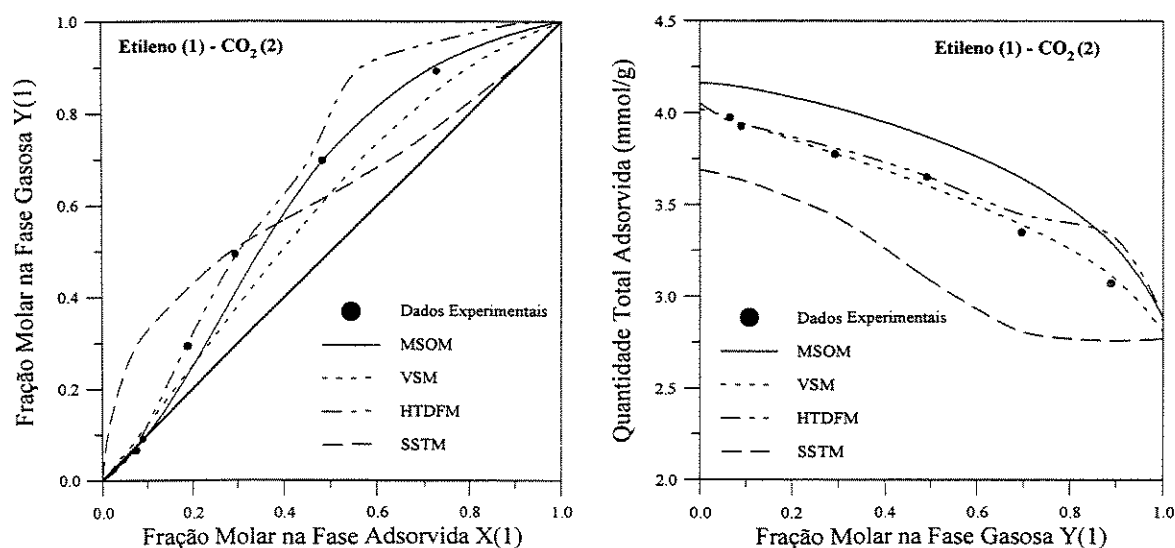


Figura IV.7. Diagrama de equilíbrio de fases para a adsorção de etileno (1) - CO_2 (2), em zeólita 13X a 137,8 kPa e 298,15 K. Dados experimentais por HYUN e DANNER (1982)

A Tabela IV.7 contém os desvios médios relativos apresentados pelos referidos modelos na predição da adsorção da mistura etileno- CO_2 .

Tabela IV.7. Erros relativos médios apresentados na predição da fração molar adsorvida e da quantidade total adsorvida da mistura etileno - CO₂ em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa.

Modelo	$\frac{ x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}} }{x_{\text{exp}}} \%$	$\frac{ n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}} }{n_{\text{exp}}} \%$
VSM	21,2	0,8
MSOM	8,0	6,4
SSTM	49,6	11,0
HTDFM	8,4	2,3

Etano-etileno

A mistura constituída de etano e etileno não apresenta comportamento azeotrópico; a afinidade apresentada pelo sólido não se altera em função da composição.

Neste sistema, a preferência por etileno, verificada na adsorção de puro, por um maior valor da constante de Henry (baixa diluição) é confirmada na mistura. Tal evidência favorece a descrição do sistema pelos modelos. Dentre eles, podem-se destacar os modelos Estatístico Simplificado de Ruthven (SSTM) e o modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM).

A boa desempenho do modelo SSTM vem confirmar a premissa dos autores Ruthven e WONG (1985), de que a regra de mistura proposta por eles é indicada apenas para sistemas cujas espécies apresentem características semelhantes, incluindo o mesmo número de moléculas por cavidade, na saturação; o que é observado nesta mistura. Etano e etileno têm uma capacidade máxima de adsorção, neste sólido, nesta condição de temperatura, de aproximadamente 6 moléculas por cavidade.

Os demais modelos, sem exceção, também apresentam uma ótima desempenho na descrição do número total de moles adsorvidos, com desvios inferiores a 2%, como pode ser observado na Figura IV.8.

A Tabela IV.8, abaixo contém os desvios médios apresentados pelos modelos estudados, na predição desta mistura.

Tabela IV.8. Erros médios apresentados na predição, da adsorção binária de etano-etileno, em zeólita 13X a 137,8 kPa e 298,15 K, na fração molar e quantidade total na fase adsorvida, pelos vários modelos testados.

Modelo	$\frac{ x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}} }{x_{\text{exp}}} \%$	$\frac{ n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}} }{n_{\text{exp}}} \%$
VSM	31,5	1,8
MSOM	13,7	1,6
SSTM	14,3	1,5
HTDFM	44,4	1,7

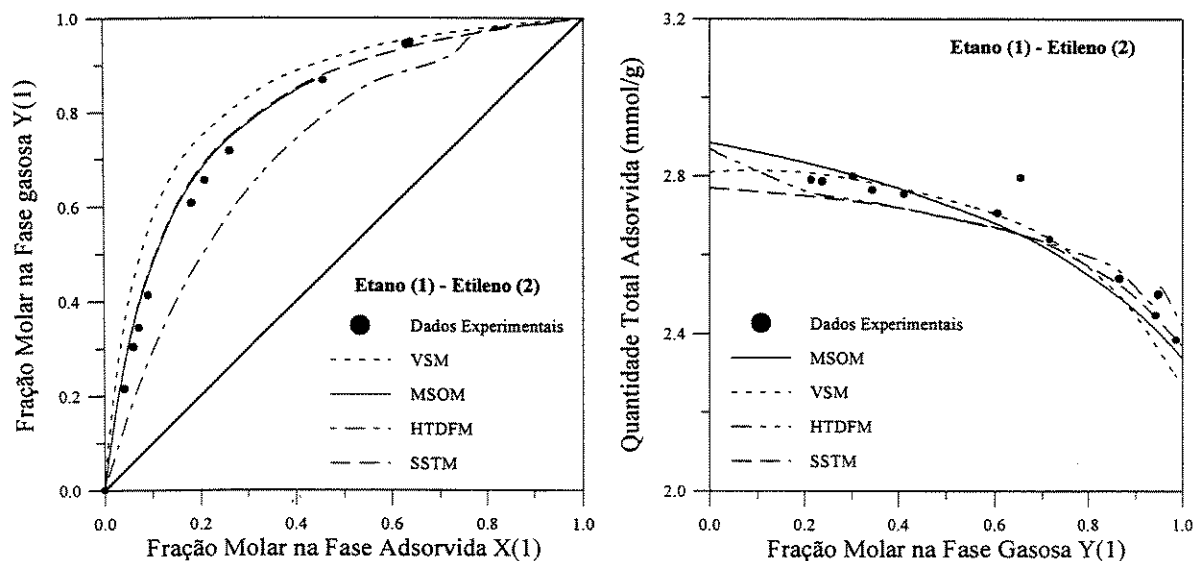


Figura IV.8. Equilíbrio de fases na adsorção de etano(1)-etileno(2) em zeólita 13X a 298,15 K e 137,8 kPa (Dados experimentais de DANNER e CHOI 1978).

Pelos resultados observados pode-se dizer que a constante de Henry é o principal parâmetro na predição das frações molares adsorvidas, embora tenha um peso pequeno na determinação da quantidade total adsorvida. Em relação à predição desta quantidade o parâmetro de saturação é a variável mais importante, sugerindo que um amplo número de dados experimentais em ambas as regiões de interesse, baixa e alta pressão sejam fundamentais para uma boa correlação dos mesmos e consequentemente boas predições de adsorção multicomponente.

CAPÍTULO V

EFEITO DA HETEROGENEIDADE ENERGÉTICA DO SÓLIDO NA PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO NA ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE

V.1 - INTRODUÇÃO

Uma formulação teórica para predição do comportamento do equilíbrio de adsorção de sistemas multicomponentes é de fundamental importância no projeto de processos de purificação e separação adsorptivos. No entanto, os modelos disponíveis na literatura ainda não conseguem descrever qualitativamente toda a gama de sistemas de interesse, em especial os sistemas que apresentam grandes desvios da idealidade. Em anos recentes, devido a constatações freqüentes da não homogeneidade de grande parte dos sólidos utilizados e também da ineficiência dos modelos de superfície homogênea em descrever o comportamento de grande parte dos sistemas de interesse, vários modelos têm sido propostos baseados na heterogeneidade energética da superfície do sólido como os modelos de Solução Ideal estendidos a superfícies heterogêneas (HOORY e PRAUSNITZ, 1967; SIRCAR e MYERS, 1984; NAKAHARA, 1986; MOON e TIEN, 1988 e VALENZUELA et al., 1988), entretanto o comportamento fortemente não ideal apresentado por muitas misturas ainda não é predito satisfatoriamente.

No intuito de investigar a capacidade de aprimoramento do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), com a inclusão do efeito da heterogeneidade energética do sólido na formulação do modelo, apresenta-se a seguir a extensão deste modelo a superfícies heterogêneas. Para tanto, faz-se uso da teoria de superfície “patchwise” com perfeita correlação positiva entre os pares. Inicialmente, empregou-se a função de distribuição de Gauss assimétrica, discretizada em quatro pontos, como proposto por NITTA et al. (1991), para descrever a probabilidade de cada um dos “patches”. O modelo heterogêneo gerado é testado na predição das seguintes misturas:

Sistema 1 -Etano-etileno (Dados de DANNER e CHOI, 1978); Isobutano-etileno; Isobutano-etano e Etileno-CO₂ (Dados de HYUN e DANNER, 1982), todos em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa.

Sistema 2 -Propano-CO₂ (40,93kPa); propano-H₂S (8,13 kPa), CO₂-H₂S (15,55 kPa) e CO₂-H₂S-propano (13,33kPa) em H-mordenita a 303,15 K. (Dados TALU e ZWIEBEL, 1986).

Dentre os sistemas selecionados quatro binários apresentam inversão de seletividade: isobutano-etileno, etileno-CO₂, propano-CO₂ e propano-H₂S, além do ternário CO₂-H₂S-propano. Tal comportamento ainda não é descrito satisfatoriamente.

Os resultados são ainda comparados àqueles obtidos pelo modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo proposto por NITTA et al. (1991) e pelo modelo homogêneo equivalente, proposto por ROMANIELO, TAVARES e RAJAGOPAL (1992).

Posteriormente, a fim de avaliar o efeito da função de distribuição de probabilidade na capacidade preditiva do modelo heterogêneo, ampliou-se o estudo aplicando-se também a função de distribuição uniforme discretizada em quatro pontos. Os modelos heterogêneos gerados, com distribuição de Gauss e distribuição uniforme, são testados na predição de uma ampla gama de sistemas e comparados com o modelo homogêneo equivalente (MSOM). Os dados experimentais selecionados para este fim são apresentados oportunamente.

V.2 – DESENVOLVIMENTO

A quantidade total adsorvida de um gás puro n^T (mol/kg) a pressão P e temperatura T , quando se considera que a distribuição de energia dos sítios é contínua, é dada pela integral (ROSS e OLIVER, 1964):

$$n^T = \int_0^{\infty} n(T, P, \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{V.1})$$

na qual $f(\varepsilon)$ é a função densidade de probabilidade para a distribuição de energia adsorvida, n é a quantidade adsorvida, caso a superfície fosse homogênea e caracterizada pela energia ε . No entanto, a hipótese de distribuição discreta de energia é muitas vezes utilizada e, portanto, a Equação V.1 pode ser reescrita como:

$$n^T = \sum_{k=1}^m n^k(T, P, \varepsilon^k) p^k \quad (\text{V.2})$$

onde m é o número de regiões do sólido caracterizada por uma dada energia adsorvida ε^k ; n^k é a quantidade adsorvida na região do sólido de energia ε^k e p^k é a probabilidade ou fração do sólido com energia ε^k . Neste trabalho, seguindo o proposto por NITTA et al. (1991) o sólido é dividido em quatro regiões ou “patches”.

A quantidade adsorvida nestas regiões é calculada a partir da isoterma local utilizada enquanto, para se determinar a probabilidade ou fração de cada “patch”, utiliza-se uma função densidade de probabilidade, na forma discretizada.

V.2.1 - Isoterma Local

Para calcular a quantidade adsorvida em cada uma das regiões do sólido, ou “patch”, utiliza-se, neste trabalho, a isoterma do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios, apresentada por ROMANIELO TAVARES e RAJAGOPAL (1992) a qual considera que uma molécula pode ocupar múltiplos sítios de uma superfície homogênea. O modelo já foi apresentado, detalhadamente, no Capítulo III e sua isoterma para fluidos puros é escrita como:

$$P\phi Kr = \frac{\theta(1-\beta\theta)^{(r-1)}}{(1-\theta)^r} \exp\left(-\bar{a}\theta\frac{u}{RT}\right) \quad (\text{V.3})$$

com:

$$\beta = 2 \frac{(r-1)}{Zr} \quad (\text{V.4})$$

$$K = j_s(T) \xi \frac{\Lambda^3}{j_g kT} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (\text{V.5})$$

$$\theta = \frac{rN}{M} \quad (\text{V.6})$$

$$\frac{u}{RT} = Z \frac{w}{kT} \quad (\text{V.7})$$

Dada uma energia de referência ε^0 , pode-se determinar a inter relação entre a energia potencial das diferentes seções do sólido. A constante de Henry, numa seção com energia ε^0 é escrita:

$$K^0 = j_s^0(T) \xi \frac{\Lambda^3}{j_g kT} \exp\left(\frac{\varepsilon^0}{kT}\right) \quad (\text{V.8})$$

Dividindo-se a Equação V.5 pela Equação V.8, obtém-se:

$$\frac{K}{K^0} = \frac{j_s}{j_s^0} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{kT}\right) \quad (\text{V.9})$$

Pode-se escrever a função de partição interna da molécula adsorvida em diferentes regiões energéticas do sólido em relação à função de partição interna da molécula adsorvida em uma região de referência com energia ε^0 , como proposto por NITTA et al. (1991):

$$\frac{j_s}{j_s^0} = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon^0}\right)^{-1/2} \quad (\text{V.10})$$

Assim, substituindo-se a Equação V.10 na Equação V.9, pode-se escrever a constante de Henry, em uma dada região de energia adsorptiva ε , como:

$$K = K^0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon^0} \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{kT} \right) \quad (\text{V.11})$$

A isoterma local utilizada para calcular a quantidade adsorvida em uma região com energia adsorptiva ε está caracterizada. No entanto, ainda se faz necessário correlacionar a energia adsorptiva de um “patch” com aquela de referência, bem como determinar a probabilidade ou fração do sólido caracterizada por esta energia. Isto é realizado através da adoção de uma função densidade de probabilidade para a distribuição de energia adsorptiva

V.2.2 - Função distribuição de energia

ROSS e OLIVER (1964) introduziram a função de probabilidade Gaussiana para calcular $f^{(m)}$ com respeito à energia adsorptiva $\varepsilon^{(m)}$, posteriormente HOORY e PRAUSNITZ (1967) e NAKAHARA (1986) utilizaram esta metodologia no cálculo de sistemas binários. NITTA et al. (1991) propõem que se adote a função de probabilidade Gaussiana assimétrica, a qual é adotada neste trabalho e escrita como:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \exp \left(-t(\varepsilon)^2 \right) \quad (\text{V.12})$$

na qual t é a energia adimensional definida por:

$$t = \frac{(\varepsilon/k - \varepsilon^0/k)}{\sqrt{2}\sigma} \quad (\text{V.13})$$

A distribuição contínua é formalmente modificada para uma distribuição discreta em quatro pontos e pode ser representada na forma gráfica como mostrado na Figura V.1.

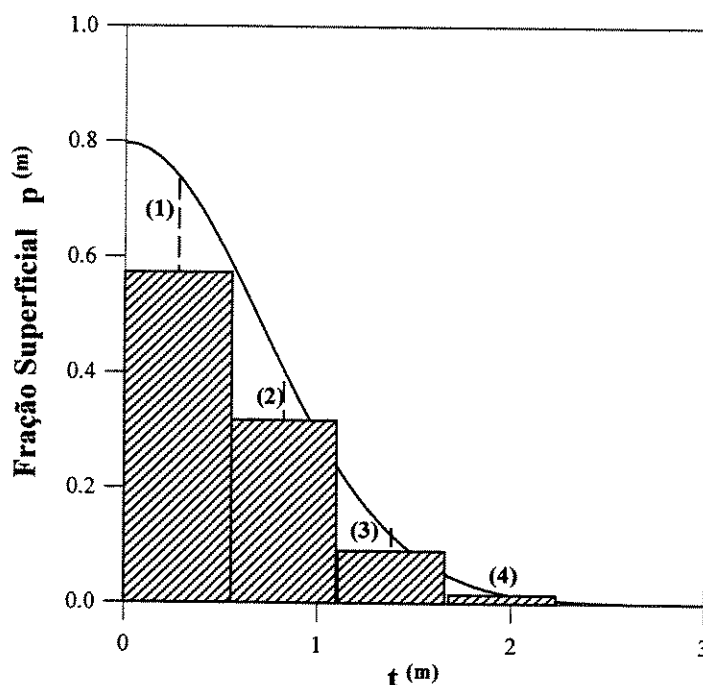


Figura V.1- Representação esquemática da discretização da função assimétrica de Gauss

Os valores adotados para a fração de cada seção ou “patch” são aqueles propostos por NITTA et al. (1991) e apresentados na Tabela V.1.

Tabela V.1. Constantes para a aproximação em quatro pontos da função de distribuição Gaussiana assimétrica.

m	$t^{(m)}$	$p^{(m)}$
1	0,2735	0,573
2	0,8230	0,317
3	1,3803	0,095
4	1,9518	0,015

Desta forma é possível calcular a constante de Henry em cada seção através da equação:

$$K^{(m)} = K^0 \left(1 + \frac{\sqrt{2} \sigma}{\frac{\varepsilon^0}{k}} t^{(m)} \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{\sqrt{2} \sigma}{T} t^{(m)} \right) \quad (\text{V.14})$$

Observa-se, que a princípio, o modelo tem seis parâmetros a se determinar, M , r , ε^0 , σ , K^0 e u_{ii} , porém, como M é uma característica do sólido, representa o número de sítios por grama de adsorvente [mmol/g], o procedimento indicado é a determinação deste parâmetro através da regressão dos dados experimentais de adsorção da menor molécula do sistema, a qual arbitra-se o valor de r igual a unidade. O valor estimado de M é, então, estendido aos demais componentes.

A quantidade total adsorvida para espécie pura é calculada pela Equação V.2, em conjunto com os cálculos das quantidades adsorvidas em cada uma das 4 regiões do sólido, realizado pela equação da isoterma da isoterma local (Equação V.3).

O cálculo das quantidades adsorvidas em sistemas multicomponentes, utilizando-se os parâmetros estimados para as moléculas puras, é realizado como se segue.

$$\theta^m(T, P) = \sum_{k=1}^{Nc} \theta_k^m(T, P, \varepsilon^k) \quad (V.15)$$

$$n_T = \sum_{m=1}^4 n^m(T, P) p^m \quad (V.16)$$

com:

$$\theta_i^m = \frac{r_i N_i^m}{M} \quad (V.17)$$

e as quantidades adsorvidas de cada espécie, em cada região m do sólido, são obtidas pela resolução das equações de equilíbrio do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), dadas por:

$$y_i P K_i r_i \phi_i = \frac{\theta_i \left(1 - \sum_k \beta_k \theta_k \right)^{(r_i-1)}}{\left(1 - \sum_k \theta_k \right)^{r_i}} \exp \left(-\frac{1}{2} \bar{a}_i \sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} r_i \sum_k \frac{\bar{a}_k}{r_k} \theta_k \frac{u_{ik}}{RT} \right) \quad (V.18)$$

O cálculo dos parâmetros de interação intermolecular cruzados, u_{ik} , é efetuado, utilizando-se a seguinte regra de mistura proposta de forma a viabilizar a estimativa de parâmetros repulsivos, caracterizados por valores negativos, e já apresentada no Capítulo IV:

$$u_{ik} = \frac{\left(\frac{r_i}{r_k} u_{ii} + \frac{r_k}{r_i} u_{kk} \right)}{r_i + r_k} \quad (\text{V.19})$$

V.3 - RESULTADOS INICIAIS

Os resultados são divididos em relação ao número de componentes. Apresentam-se inicialmente os resultados da correlação para as isotermas dos componentes puros, seguidos da predição do comportamento dos binários e ultimando as predições da adsorção do ternário.

V.3.1 Correlação da Adsorção dos Componentes Puros

O modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios aplicado a superfícies heterogêneas (HMSOM) proposto apresenta uma ótima correlação dos dados experimentais dos componentes puros, como pode ser visto nas Figuras V.2 e V.3. Tal fato é esperado, uma vez que o modelo heterogêneo possui dois parâmetros a mais em relação ao equivalente modelo homogêneo.

O resultado da regressão, para cada um dos componentes dos sistemas estudados, pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios estendido à superfícies heterogêneas (HMSOM), são apresentados nas Tabelas V.2 e V.3.

Os resultados característicos da análise da regressão, tais como desvio padrão e correlação entre os parâmetros, são apresentados, apenas para alguns componentes, para cada modelo. Cabe ressaltar que, a inclusão da forma funcional da constante de Henry, em relação aos parâmetros característicos à função densidade de probabilidade, adotada para descrever a energia adsortiva de cada região ou “patch”, constitui uma reparametrização do modelo e conseqüentemente leva a uma redução da correlação paramétrica, quando comparada ao modelo homogêneo equivalente.

Tabela V.2. Parâmetros do Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios para Superfícies heterogêneas, na adsorção em zeólita 13X .

Espécie	r [—]	u/R [K]	K^0 [k Pa ⁻¹]	ε^0/k [K]	σ [K]
C ₂ H ₆	1,71	371,88	0,014	940,3	94,66
C ₂ H ₄	1,45	-246,36	0,097	2146,9	471,1
i-C ₄ H ₁₀	2,27	-470,67	7,1	682,6	31,44
CO ₂	1,00	-391,94	0,040	1192,5	680,1

Z = número de coordenação = 4, M = 4,63225 mmol/g

Tabela V.3. Parâmetros estimados da adsorção em H-mordenita a 303,15 K pelo Modelo de ocupação de múltiplos sítios aplicado a superfícies heterogêneas.

Espécie	r [—]	u/R [K]	K^0 [k Pa ⁻¹]	ε^0/k [K]	σ [K]
C ₃ H ₈	4,56	-179,7	0,066	1670,4	421,9
H ₂ S	1,70	-1733,9	0,161	2064,8	851,5
CO ₂	1,00	-1800,6	0,0008	2110,4	1181,

Z = número de coordenação = 4, M = 7,83367 mmol/g

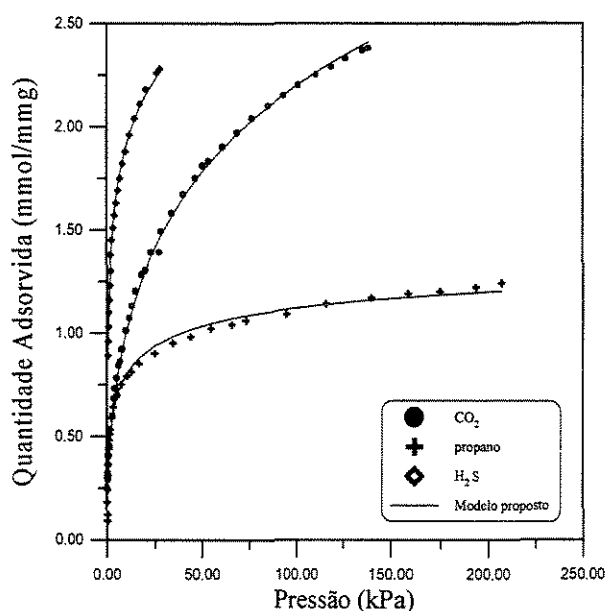


Figura V.2. Correlação observada pelo modelo de HMSOM, na adsorção do Sistema 2. Dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986)

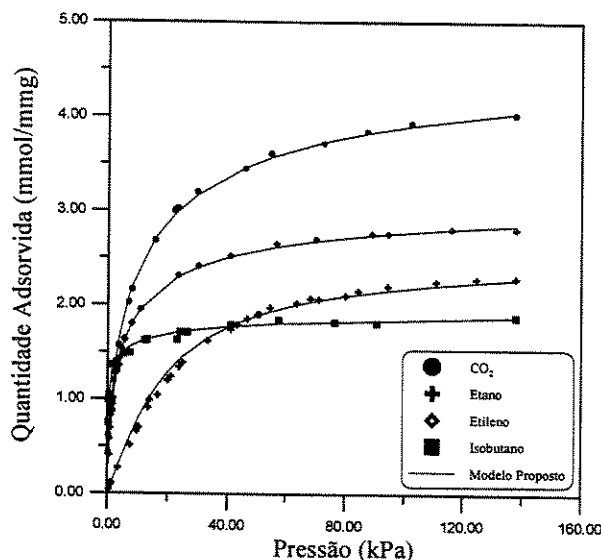


Figura V.3. Correlação das isotermas do Sistema 1 (Dados experimentais por HYUN e DANNER, 1982) pelo modelo proposto (HMSOM).

A Tabela V.4, apresenta um resultado típico, obtido na regressão dos dados experimentais dos componentes puros, pelo modelo HMSOM.

Tabela V.4. Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de propano, em H-mordenita a 303,15 K, pelo modelo HMSOM

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância entre os parâmetros				
		K^0 [k Pa ⁻¹]	ε^0/k [K]	σ [K]	r [—]	u/R [K]
K^0	0,0012	1	0,198	-0,463	0,177	0,077
ε^0/k	243,5	0,198	1	-0,453	-0,069	0,146
σ	13,1	-0,463	-0,453	1	-0,012	-0,610
r	0,03	0,177	-0,069	-0,012	1	0,415
u/R	7,88	0,077	0,146	-0,610	0,415	1

Os parâmetros estimados pelos demais modelos testados, Heterogêneo Bidimensional de Nitta (HTDFM) e de Ocupação de Múltiplos Sítios na forma homogênea (MSOM) são apresentados nas Tabelas V.5, V.6, V.8 e V.9, respectivamente.

Tabela V.5. Parâmetros do modelo HTDFM de Nitta, para o sistema 1.

Componente	q^o [mmol/g]	A_o [k Pa ⁻¹]	ε_o/k [K]	γ
Etano	5,5368	4,58 E-5	1614,82	0,00899
Etileno	5,0048	1,09 E-5	2146,89	0,54890
Isobutano	3,4987	9,35 E-5	2176,58	0,29830
CO ₂	7,7011	7,58 E-5	1354,04	0,95168

Tabela V.6. Parâmetros do modelo HTDFM, estimados para o sistema 2.

Componente	q^o [mmol/g]	A_o [k Pa ⁻¹]	ε_o/k [K]	γ
Propano	1,7700	5,69 E-6	3085,09	0,2710
H ₂ S	3,5722	4,44 E-6	3453,10	0,0066
CO ₂	4,4443	7,40 E-6	2566,82	0,0006

Um resultado típico, obtido na regressão dos dados experimentais dos componentes puros, pelo modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo HTDFM é apresentado na Tabela V.7.

Tabela V.7. Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de H₂S, em H-mordenita a 303,15 K, pelo modelo HTDFM.

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância entre os parâmetros			
		A_o [k Pa ⁻¹]	ε_o/k [K]	γ [-]	q^o [mmol/g]
A_o	6,8E-5	1	0,394	-0,038	-0,537
ε_o/k	263,9	0,394	1	0,082	-0,812
γ	0,33	-0,038	0,082	1	-0,481
q^o	2,1054	-0,537	-0,812	-0,481	1

Tabela V.8. Parâmetros do modelo MSOM, estimados para o componentes constituintes do Sistema 1 (Dados experimentais de HYUN e DANNER 1982).

Componente	K [kPa ⁻¹]	r	u/R [K]
Etano	0,0242	2,0953	373,41
Etileno	0,4701	1,7964	-324,65
Isobutano	16,9273	3,0210	-295,63
CO ₂	0,3326	1,0000	-1392,33

Z = número de coordenação = 4

M = 6,2182 mmol/g

Tabela V.9. Parâmetros estimados do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios, na forma homogênea (MSOM) para o Sistema 2.

Componente	K [kPa ⁻¹]	r	u/R [K]
Propano	0,0796	9,4381	82,90
H ₂ S	1,2021	1,0000	-12736,88
CO ₂	0,0250	1,0000	-7294,54

M = 17,9312 mmol/g

Z = 4.

A Tabela V.10 apresenta os resultados da análise da regressão dos dados experimentais de adsorção de um dos componentes do sistema 2 estudado.

Tabela V.10. Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de propano, em H-mordenita a 303,15 K, pelo modelo MSOM

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância entre parâmetros		
		K^0 [k Pa ⁻¹]	r [—]	u/R [K]
K [kPa ⁻¹]	0,0075	1	-0,753	-0,885
r [—]	0,266	-0,753	1	0,960
u/R [K]	40,63	-0,885	0,96	1

V.3.2 - Predição de Binários

O modelo proposto foi testado em sete misturas binárias, as quais apresentam variados tipos de comportamento, incluindo azeotropismo, em dois sólidos distintos.

No primeiro sistema, cujo sólido é zeólita 13X, os dados de adsorção se referem a temperatura de 298,15 K e 137,84 kPa; no segundo sistema a adsorção é realizada sobre H-modernita a 303,15 K em pressões diversas.

Os resultados são apresentados de duas formas: na forma de gráficos nos quais as frações molares adsorvidas e a quantidade total adsorvida de cada mistura é apresentada em função da fração molar de um dos componentes na fase gasosa; e na forma de tabelas onde os desvios médios referentes a cada modelo são apresentados.

Dentre os sistemas testados quatro apresentam inversão de seletividade. Cabe ressaltar que em todos os casos existe uma significativa diferença de tamanho e caráter polar. No caso do primeiro sistema, os binários que apresentam azeotropismo são isobutano-etileno e etileno-CO₂. O isobutano apresenta um pequeno momento de dipolo (0,1D) e ocupa um espaço 60% maior que o etileno, o qual por sua vez é apolar e ocupa um volume 45% maior que o CO₂, que apresenta um significativo quadrupolo. Segundo BARTON (1983) as interações do CO₂ podem ser consideradas do tipo dipolo-dipolo. O Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios estendido a sólidos heterogêneos (HMSOM) proposto prevê a inversão de seletividade do binário isobutano-etileno de maneira qualitativa, similarmente ao modelo na sua forma homogênea (MSOM) e de forma superior ao modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo proposto por NITTA et al. (1991), HTDFM.

Com relação à predição da quantidade total adsorvida deste binário o modelo é bastante satisfatório. Ambos resultados, da fração molar adsorvida e da quantidade total adsorvida, podem ser vistos na Figura V.4

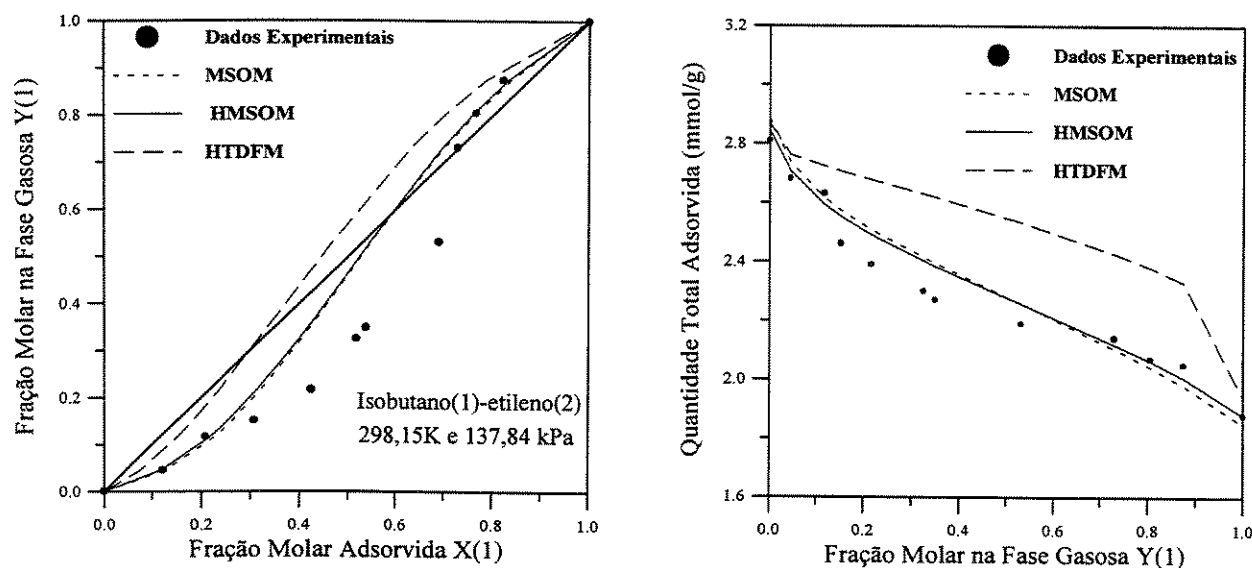


Figura V.4. Diagramas de equilíbrio na adsorção de isobutano(1)-etileno(2) em zeólita 13X a 298,15K e 137,84 KPa. Dados experimentais (HYUN e DANNER, 1982) e resultados preditos pelos modelos MSOM, HMSOM e HTDFM.

Apesar do modelo proposto não prever a inversão de seletividade apresentada pelo binário etileno- CO_2 , a qual ocorre na região de baixa concentração de etileno, o mesmo descreve qualitativamente toda a região restante, de maneira superior ao equivalente modelo homogêneo. Os modelos de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM) e de Ocupação de Múltiplos Sítios para superfícies homogêneas (MSOM) predizem a inversão de seletividade de maneira satisfatória. Todos os modelos predizem qualitativamente a quantidade total adsorvida desta mistura. Os resultados da predição do equilíbrio de fases desta mistura podem ser vistos na Figura V.5.

O binário constituído de etano-etileno, tem seu comportamento descrito satisfatoriamente pelo modelo Ocupação de Múltiplos Sítios na forma heterogênea (HMSOM), proposto neste trabalho, de forma similar ao equivalente modelo homogêneo (MSOM) e de modo superior ao modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM), como pode ser observado na Figura V.6, a qual apresenta os resultados da predição de adsorção desta mistura com os três modelos testados.

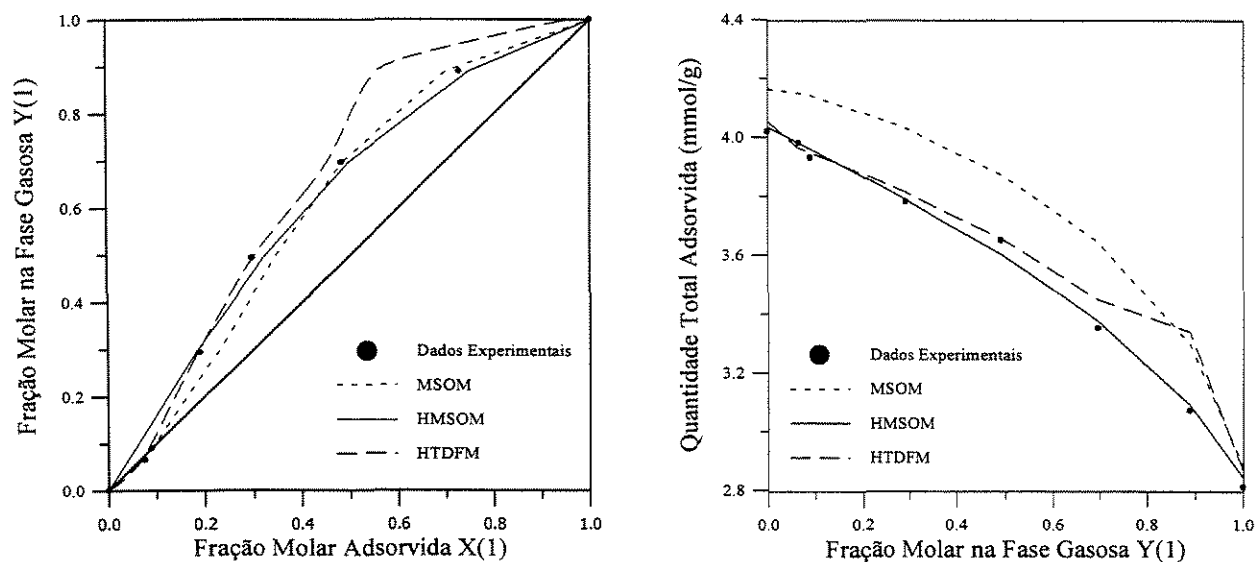


Figura V.5. Equilíbrio de fases na adsorção de etileno(1)-CO₂(2), em zeólita 13X, a 298,15 K e 137,84 kPa.

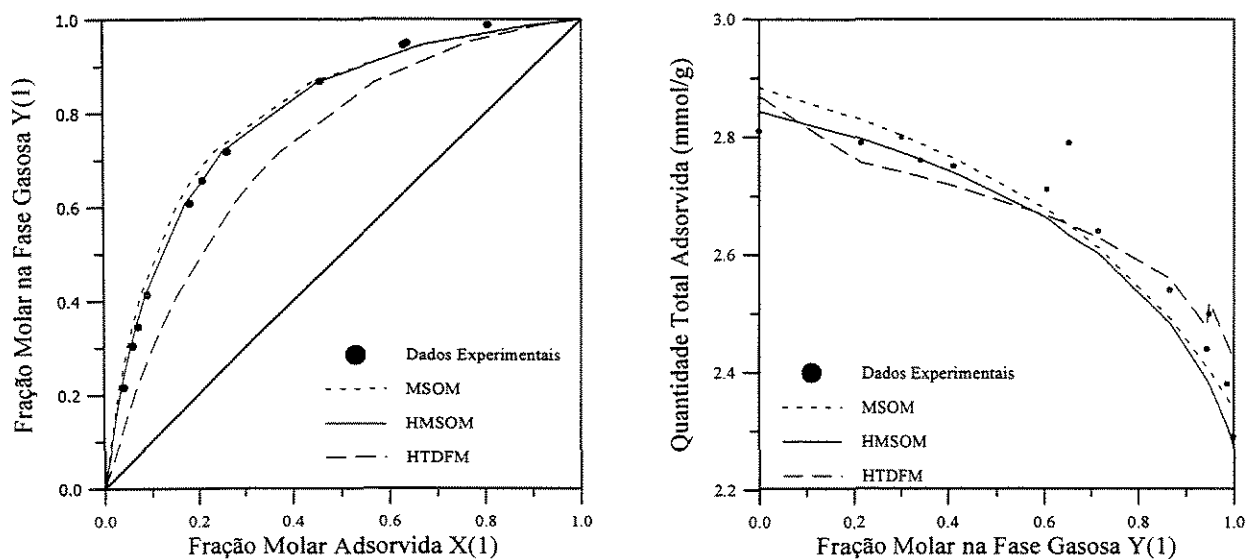


Figura V.6. Resultados da predição da adsorção de etano(1)-etileno(2), a 298,15K e 137,84 kPa, em zeólita 13X. Dados de DANNER e CHOI (1978).

No caso do outro binário deste sistema, constituído de isobutano e etano, o modelo heterogêneo proposto (HSMOM) apresenta uma ligeira melhoria na predição da fração molar adsorvida, em relação ao equivalente modelo homogêneo. No entanto, no que tange à quantidade

total adsorvida a capacidade preditiva do modelo é fortemente favorecida pela inclusão do efeito de heterogeneidade energética do sólido.

Na Figura V.7 apresenta-se os resultados da predição na forma gráfica, enquanto na Tabela V.11 são mostrados os desvios relativos médios verificados na predição dos diversos binários testados, em zeólita 13X, pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios, nas forma homogênea (MSOM) e heterogênea(HMSOM), e também pelo modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo de Nitta (HTDFM).

Cabe ressaltar que o modelo de ocupação de Múltiplos Sítios estendido a superfícies heterogêneas (HMSOM) apresenta desvios médios relativos na predição da quantidade total adsorvida, para todos os sistemas estudados, inferiores a 5%. Assim pode-se dizer que o modelo proposto apresenta uma ótima performance, superando os modelos homogêneo (MSOM) e heterogêneo de Nitta (HTDFM) comparados neste trabalho.

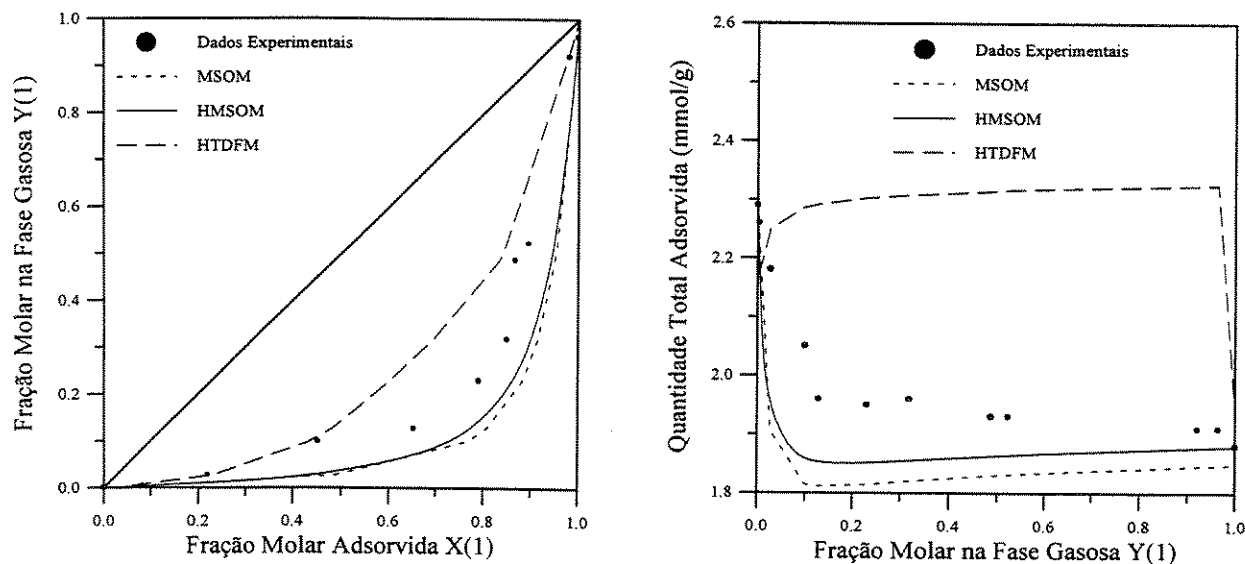


Figura V.7. Dados experimentais e valores preditos para a adsorção de isobutano(1)-etano(2), em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa.

A Tabela V.11 apresenta os resultados, em termos dos erros relativos médios observados na predição da fração molar adsorvida e da quantidade total adsorvida.

Tabela V.11. Desvios médios relativos apresentados pelos modelos na predição da fração molar adsorvida de binários em zeólita 13X a 298,15 K.

Binário	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} \text{ (%)}$			$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} \text{ (%)}$		
	MSOM	HMSOM	HTDFM	MSOM	HMSOM	HTDFM
iC ₄ H ₁₀ -C ₂ H ₄	12,1	12,7	28,5	3,7	2,6	11,6
iC ₄ H ₁₀ -C ₂ H ₆	25,9	21,8	12,6	6,4	4,8	17,1
C ₂ H ₄ -CO ₂	8,0	16,5	8,4	6,4	0,6	11,0
C ₂ H ₆ -C ₂ H ₄	13,7	6,6	44,4	1,6	2,1	1,7

Dentre os binários do Sistema 2, aqueles que contêm propano apresentam forma azeotrópica no diagrama de fases. Com relação à quantidade total adsorvida da mistura, observa-se um comportamento diferenciado, marcado por picos, caracterizando também nesta variável a inversão de seletividade.

Da mesma forma discutida para o sistema anterior nota-se que existe uma significativa diferença de tamanho (espaço ocupado no sólido) e caráter polar nestes binários. Enquanto a inversão de seletividade no binário propano-CO₂, se dá a concentrações moderadas de propano, a mesma ocorre a baixas concentrações deste componente no binário propano-H₂S. Se considerarmos que a ordem de tamanho crescente das moléculas é: CO₂ < H₂S < propano e que o de caráter polar é: propano < CO₂ < H₂S, provavelmente pode-se demonstrar que a interação adsorvente-adsorvato é dominante em sistemas com moléculas de tamanhos próximos e decresce de importância à medida que a diferença de tamanho aumenta. Neste caso, pode-se dizer que quando propano está presente em pequenas concentrações, o mesmo pode posicionar-se aleatoriamente pelo espaço do poro, provocando um pequeno impedimento da adsorção preferencial da menor molécula (CO₂ ou H₂S), resultando no aumento da quantidade total e da fração molar adsorvida deste componente. O comportamento destas misturas binárias pode ser visto nas Figuras V.8 e V.9.

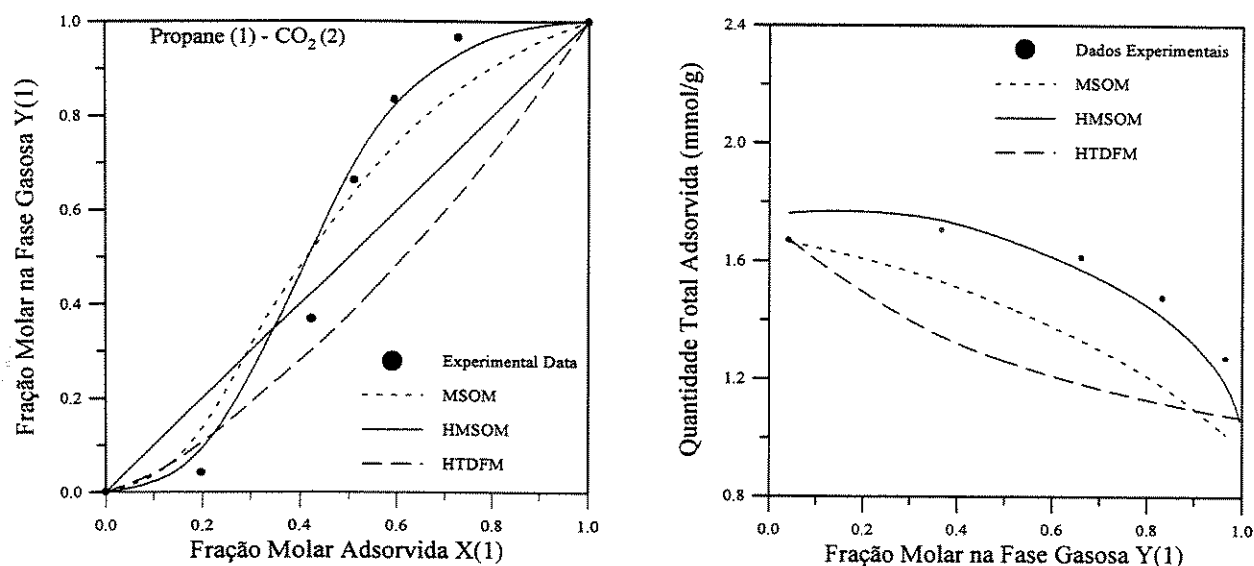


Figura V.8. Equilíbrio de fases na adsorção de propano(1) - CO₂(2) em H-modernita, a 303,15 K e 137,84 kPa. Dados experimentais (TALU e ZWIEBEL, 1986) e resultados preditos pelos modelos MSOM, HMSOM e HTDFM.

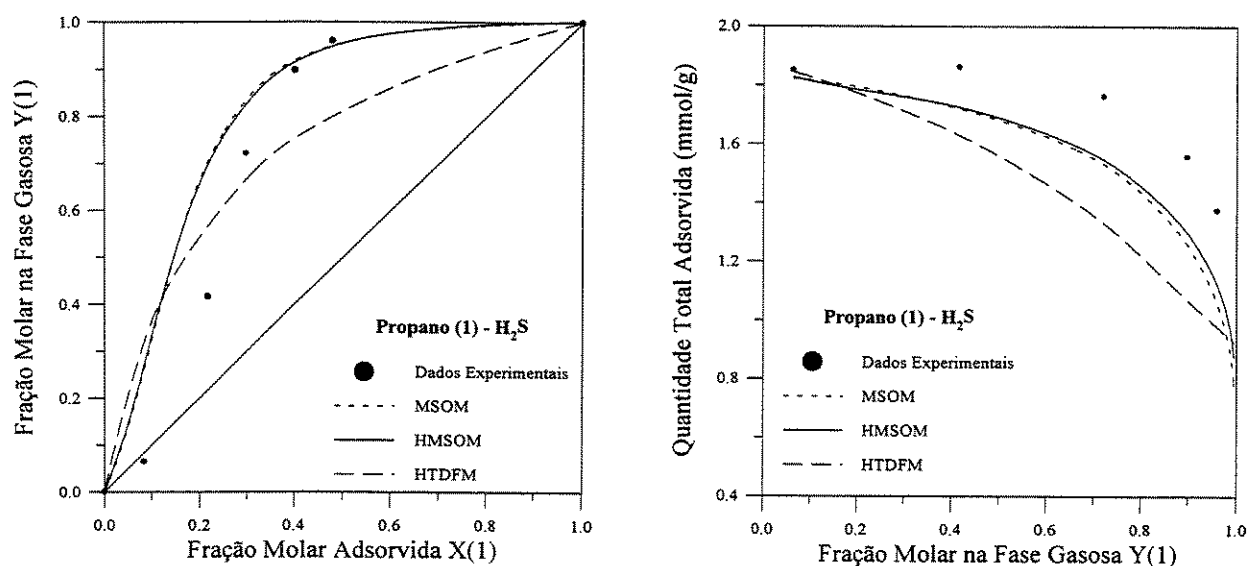


Figura V.9. Dados experimentais e curvas preditas na adsorção de propano(1)-H₂S(2) em H-modernita a 303,15 K e 40,93 kPa.

No caso do binário CO₂-H₂S, que contém moléculas de tamanho semelhante, embora apresentem caráter polar ou grande polarizabilidade, a seletividade do sólido pelo último componente é observada em toda a faixa de composição, Figura V.10. O modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios na forma homogênea (MSOM) apresenta um desempenho superior aos modelos

heterogêneos testados (HMSOM e HTDFM) na predição da fração molar e da quantidade total adsorvida.

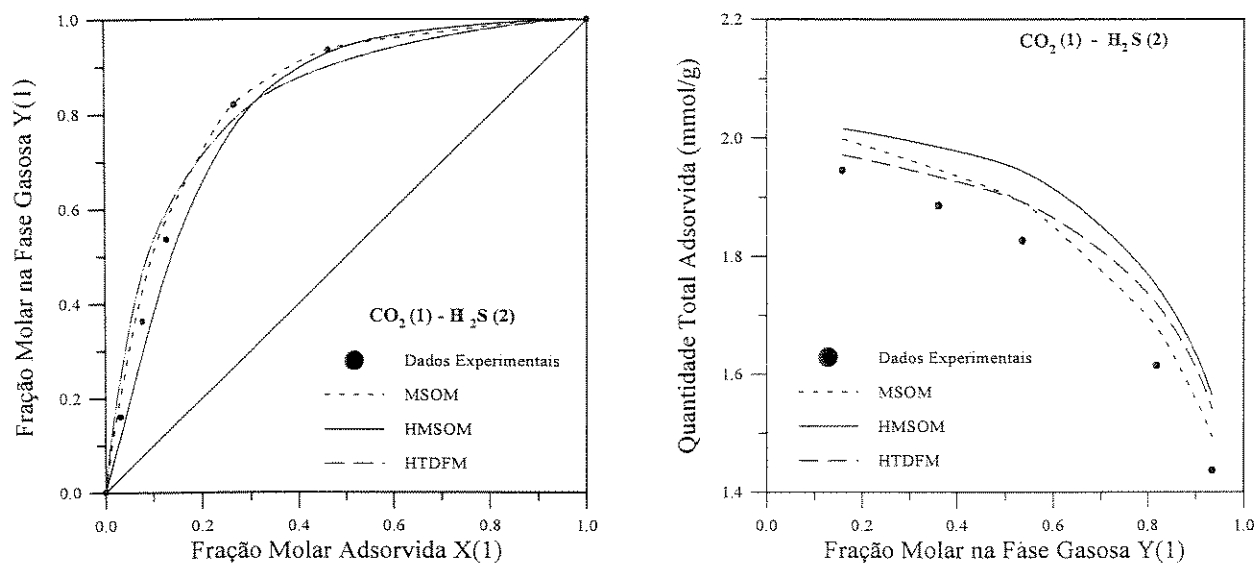


Figura V.10. Equilíbrio na adsorção de $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{S}$, em H-mordenita a 303,15 K e 15,55 kPa.

Os desvios relativos médios observados na predição dos diversos modelos testados na adsorção dos binários do Sistema 2 são apresentados na Tabelas V.9.

Tabela V.12. Erros relativos médios apresentados na predição da adsorção do sistema 2.

Binário	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} \text{ (%)}$			$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} \text{ (%)}$		
	MSOM	HMSOM	HTDFM	MSOM	HMSOM	HTDFM
$\text{CO}_2\text{--H}_2\text{S}$	12,7	17,9	26,1	3,5	6,5	4,3
$\text{C}_3\text{H}_6\text{--CO}_2$	22,8	12,1	39,1	12,6	4,2	17,5
$\text{C}_3\text{H}_6\text{--H}_2\text{S}$	30,9	31,0	59,7	13,7	11,1	19,2

Os desvios médios relativos apresentados pelo modelo proposto são, em geral, inferiores aos apresentados pelo modelo de NITTA et al. (1991), HTDFM, e ainda inferiores aos obtidos com os modelos IASM e HIASM, reportados por VALENZUELA et al. (1988).

V.3.3 - Predição de Mistura Ternária

O comportamento fortemente não ideal desta mistura é verificado experimentalmente na inversão de seletividade apresentada em diferentes regiões de composição. Os possíveis mecanismos deste comportamento são os mesmos discutidos para os respectivos binários: diferenças entre as forças intermoleculares sólido-adsorvente e tamanho relativo entre as moléculas. Os resultados experimentais são apresentados nos planos de composição do gás constante, e pressão total constante, modificando-se as relações entre as frações molares dos componentes na fase gasosa.

Na Figura V.11 apresenta-se a variação da composição molar da fase adsorvida em função da pressão. Observa-se que o modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM) inverte o comportamento das frações molares de propano e H_2S , enquanto o modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea (MSOM) e heterogênea, com distribuição de Gauss, (HMSOM) apresentam um bom resultado qualitativo, com ligeira superioridade do primeiro em relação à predição da fração molar de propano e do segundo em relação à predição de H_2S e CO_2 .

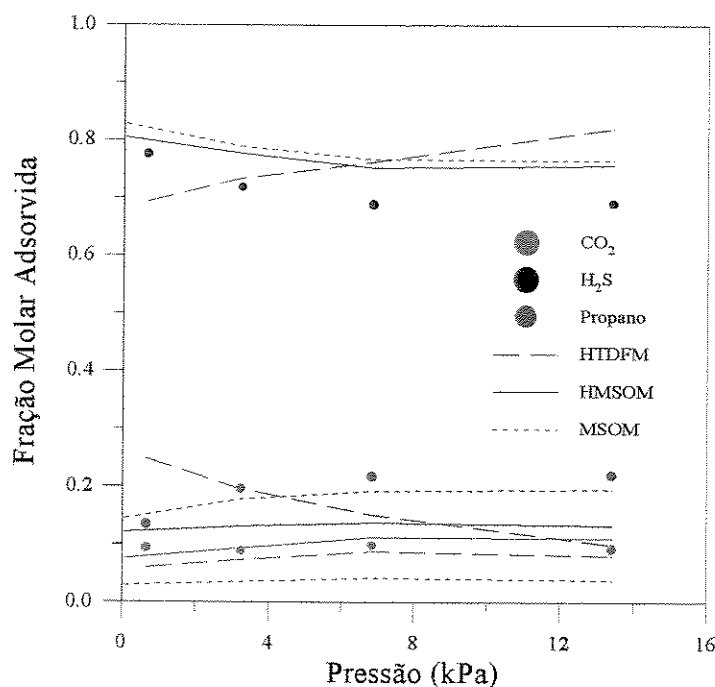


Figura V.11. Diagrama de composição da fase adsorvida *versus* pressão, na adsorção de CO_2 - H_2S -propano em H-modernita a 303,15 K e 13,35 kPa.

Os resultados no campo de pressão constante são apresentados ao longo de três caminhos de composição:

- **Caminho A:** variando-se a composição de CO_2 e mantendo-se a composição de propano/ H_2S ≈ 1.0621 , na fase gasosa.
- **Caminho B:** variando-se a composição H_2S na fase gasosa e mantendo-se a razão entre a composição de propano/ $\text{CO}_2 \approx 0.9635$.
- **Caminho C:** variando-se a composição de propano e mantendo-se a composição de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S} \approx 1.0630$, na fase gasosa.

A predição do comportamento da fração molar adsorvida de cada um dos componentes e da quantidade total adsorvida em função da composição da fase gasosa é apresentado na forma de gráficos.

Na Figura V.12 apresenta-se o desempenho dos modelos, HMSOM, HTDFM e MSOM, na predição da quantidade total adsorvida do ternário e da fração molar do componente CO_2 no caminho A,

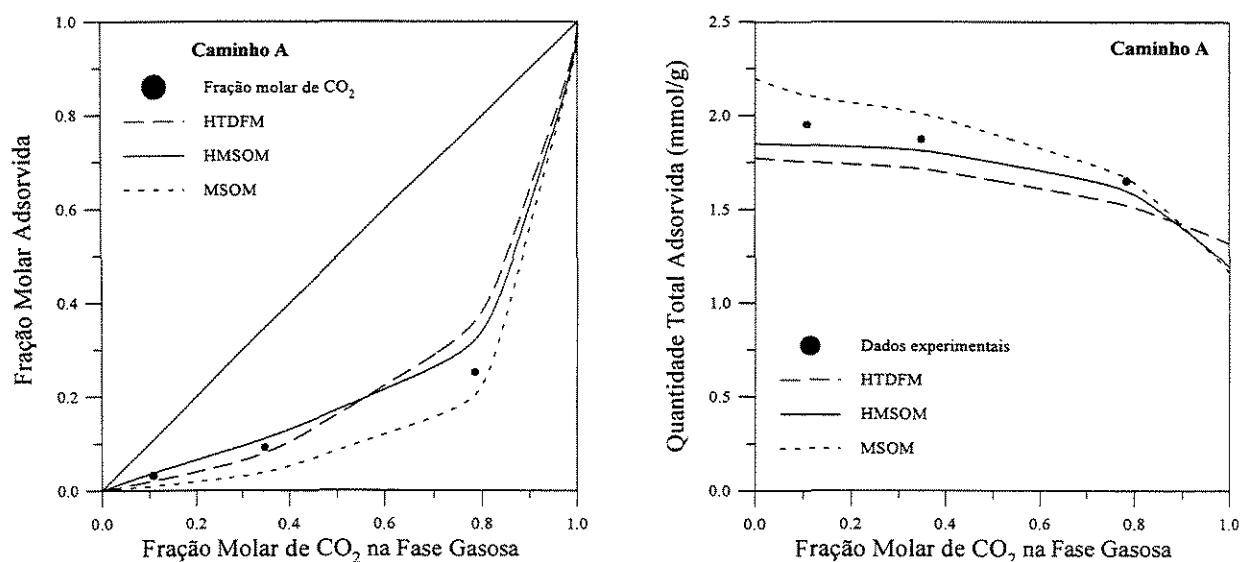


Figura V.12. Comportamento da Fração Molar adsorvida de CO_2 e da quantidade total adsorvida do ternário (CO_2 - H_2S -propano), em função do aumento da fração molar de CO_2 na fase gasosa.

Na Figura V.13, apresenta-se a fração molar adsorvida de CO_2 nos caminhos B e C.

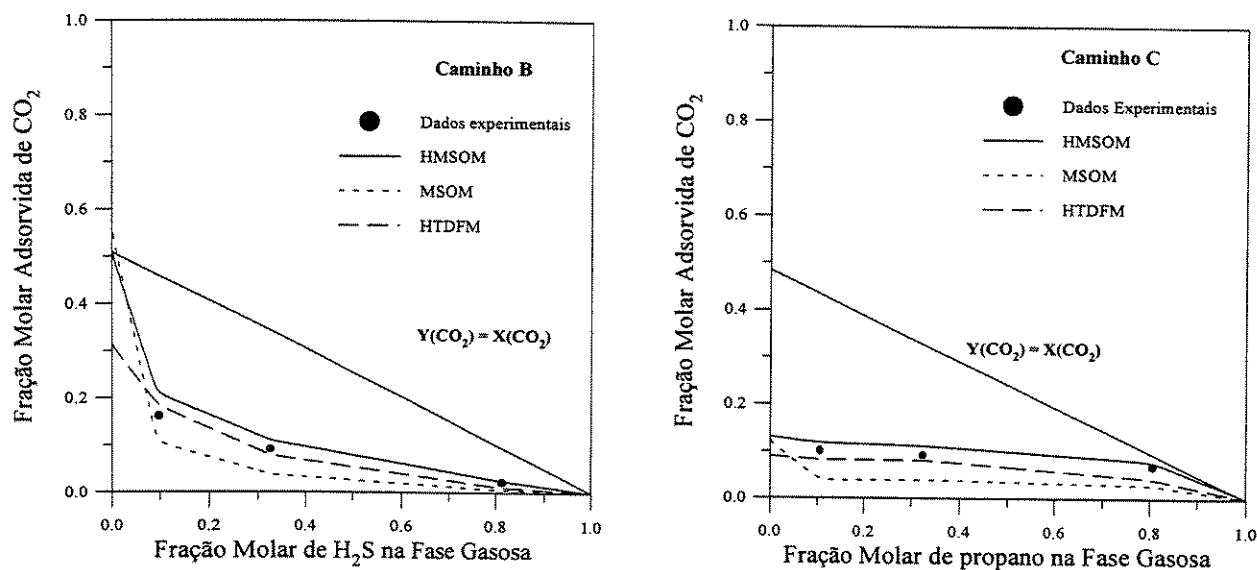


Figura V.13. Comportamento da Fração Molar adsorvida de CO_2 no ternário (CO_2 - H_2S -propano), em função do aumento das frações molares de H_2S e propano na fase gasosa.

Observa-se que o comportamento destas variáveis é predito qualitativamente por todos os modelos testados com ligeira superioridade do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios Heterogêneo (HMSOM).

A Figura V.14 apresenta a variação da fração molar adsorvida de H_2S com o aumento da composição de CO_2 e propano na fase gasosa, caminhos A e C.

Embora não apareça nos dados experimentais, TALU e ZWIEBEL (1986) consideram a existência de inversão de seletividade de H_2S na região de fração molar do componente na fase gasosa acima de 0,90, a qual esta verificada no diagrama de quantidade total adsorvida, pela ocorrência de um máximo nesta região.

Na Figura V.15, apresenta-se a variação da quantidade total adsorvida do ternário, bem como a fração molar adsorvida de H_2S , em função do aumento da fração molar do mesmo na fase gasosa (caminho B).

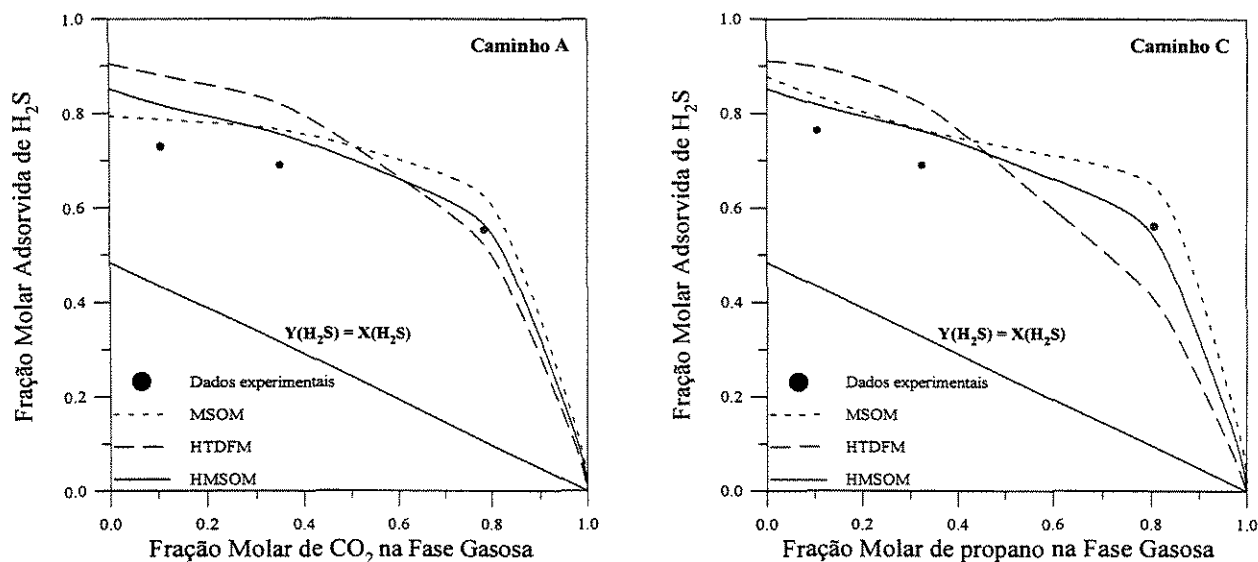


Figura V.14. Comportamento da Fração Molar adsorvida de H_2S no ternário (CO_2 - H_2S -propano), em função do aumento das frações molares de CO_2 e propano na fase gasosa.

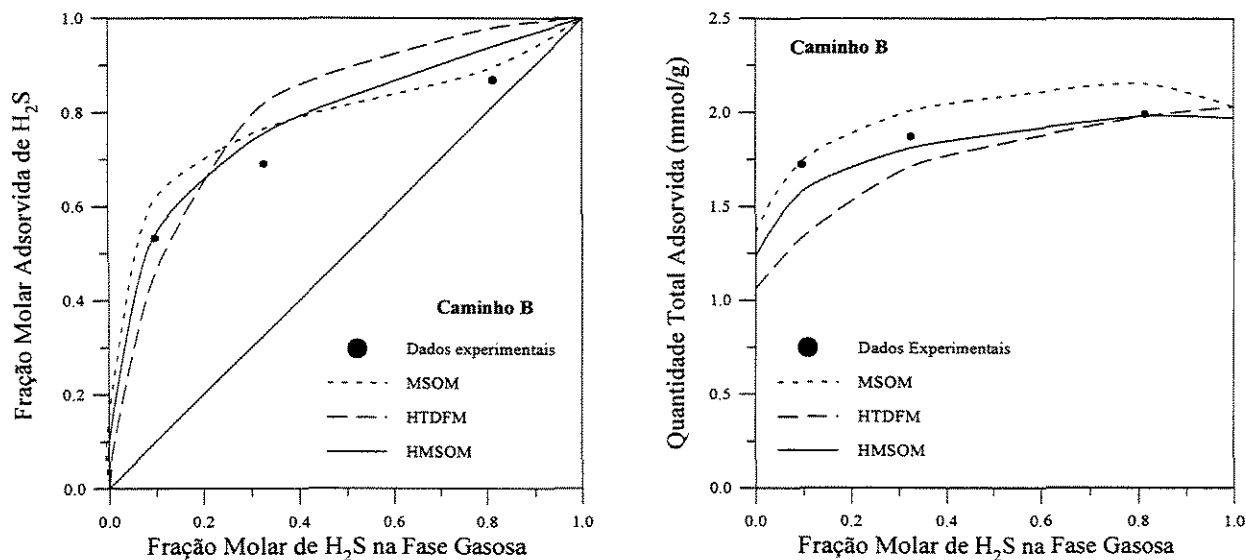


Figura V.15. Comportamento da Fração Molar adsorvida de H_2S e da quantidade total adsorvida do ternário (CO_2 - H_2S -propano), em função do aumento da fração molar de H_2S na fase gasosa.

Observa-se que o modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios, em ambas as formas, homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM) descrevem melhor que o modelo de Fluido

Bidimensional de Nitta (HTDFM) o comportamento da fração molar de H_2S , em função da composição.

A Figura V.16 apresenta o comportamento da fração molar adsorvida de propano em relação a um aumento das frações molares de CO_2 e H_2S na fase gasosa. Nota-se a ocorrência de inversão de seletividade em ambos os caminhos, A e B. No entanto, apenas o modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios na forma homogênea (MSOM) prevê ambos os casos. Os dois outros modelos heterogêneos testados, HMSOM e HTDFM, prevêem apenas a inversão de seletividade ocorrida em função do aumento da composição de CO_2 na fase gasosa (caminho A).

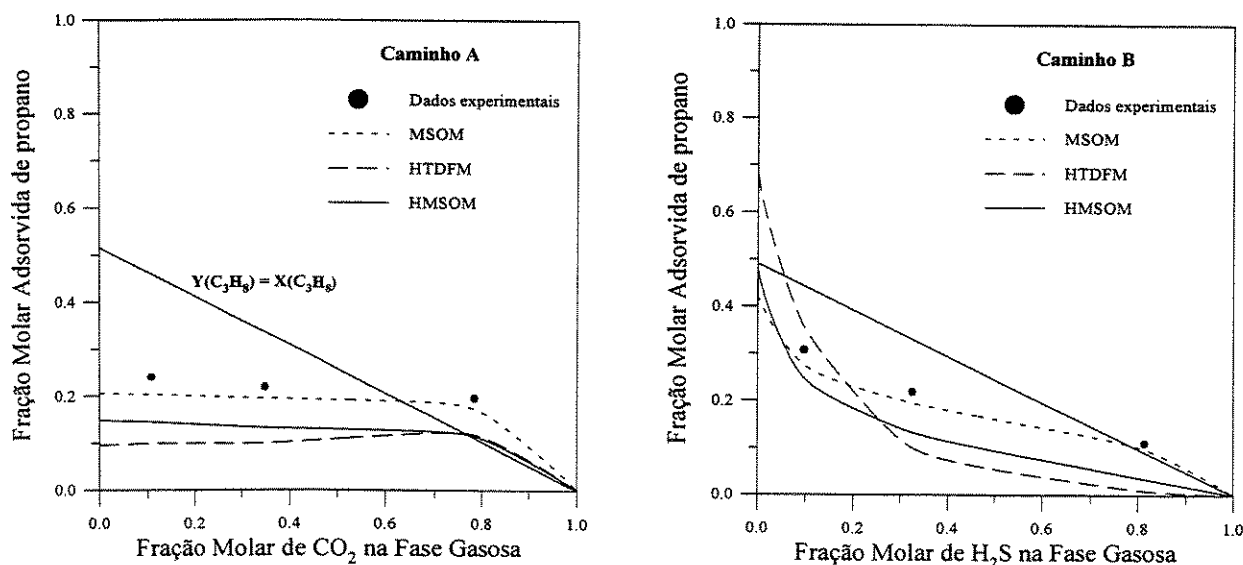


Figura V.16. Comportamento da fração molar adsorvida de propano no ternário formado por CO_2 , H_2S e propano, em função do aumento das frações molares de CO_2 e H_2S na fase gasosa. Dados de TALU e ZWIEBEL (1986).

A Figura V.17 mostra os dados experimentais e os resultados da predição da adsorção do ternário, em termos da fração molar adsorvida e da quantidade total adsorvida, em função do aumento da composição de propano na fase gasosa, caminho C. Como verificado nos outros dois caminhos, ocorre a inversão de seletividade na região de baixa concentração de propano, em analogia ao ocorrido com os binários propano- CO_2 e propano- H_2S . Mais uma vez, apenas o

modelo MSOM prevê adequadamente este comportamento. No entanto, pode-se dizer que o modelo equivalente heterogêneo apresenta também um desempenho superior ao modelo VSM utilizado por TALU e ZWIEBEL (1986) na predição do ternário.

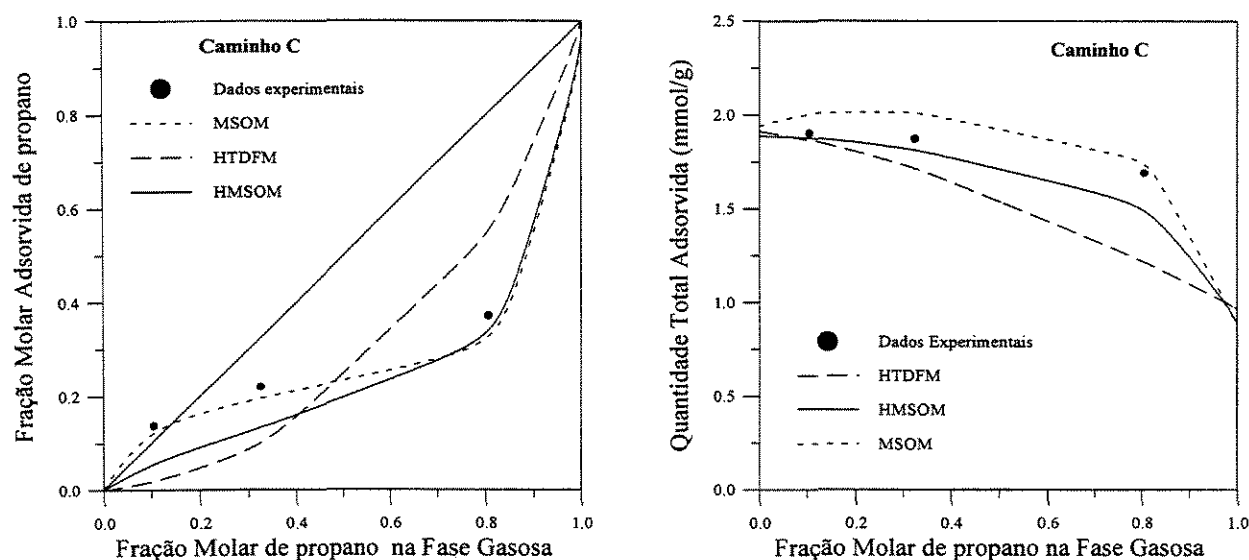


Figura V.17. Quantidade total e fração molar adsorvida de propano em função do aumento da concentração de C_3H_8 na fase gasosa, na adsorção de CO_2 - H_2S -propano.

Observa-se ainda, na Figura V.17, que a curva de quantidade total adsorvida possui um máximo na região de baixa concentração de propano. Este comportamento é descrito qualitativamente pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios, em ambas as formas testadas, homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM). O modelo de Nitta (HTDFM) apresenta um desempenho inferior a estes dois modelos.

Os desvios relativos, médios, verificados na predição do ternário pelos três modelos testados são apresentados na Tabela V.13.

De maneira geral, observa-se que o efeito da heterogeneidade energética, quando incorporada a modelos preditivos, gera além da complexidade matemática um número extra de parâmetros a se determinar. Neste caso, o modelo proposto tem dois parâmetros a mais quando comparado ao modelo similar para sólidos homogêneos. O aumento no número de parâmetros,

como esperado, favoreceu a correlação dos dados experimentais dos componentes puros levando, em geral, a uma melhoria na predição da quantidade total adsorvida. No entanto, não se verificou uma melhoria sistemática do modelo heterogêneo em relação ao modelo homogêneo quanto à capacidade de predição da distribuição dos componentes pelas fases, gasosa e adsorvida. Enquanto o modelo homogêneo descreve qualitativamente a maioria dos azeótropos testados, falha apenas no binário formado por propano- H_2S , o modelo heterogêneo equivalente prevê apenas dois dos sete comportamentos azeotrópicos. Contudo em alguns casos, como nos binários etano-etileno e propano- CO_2 , obteve-se uma melhoria na predição desta variável, fração molar adsorvida, em torno de 50%.

Tabela V.13. Desvios médios relativos apresentados pelos modelos na predição da adsorção do ternário CO_2 - H_2S -propano, em H-modernita a 303,15 K e 13,35 kPa.

Modelo	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} (\%)$			$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} (\%)$
	CO_2	H_2S	Propano	
MSOM	55,4	10,4	11,1	4,44
HMSOM	18,4	6,8	35,5	6,8
HTDFM	14,5	7,5	30,9	10,7

V.4 - UTILIZAÇÃO DA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE UNIFORME

Afim de avaliar melhor o desempenho do modelo proposto, bem como a influência da função de distribuição de probabilidade na capacidade preditiva do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios, o mesmo foi novamente estendido a superfícies heterogêneas utilizando-se uma outra função de distribuição de probabilidade: a distribuição uniforme. Os modelos heterogêneos gerados, com distribuição assimétrica de Gauss e distribuição uniforme, são comparados a uma gama maior de misturas com diferentes características no que tange ao tamanho e à polaridade

das moléculas bem como em diferentes tipos de sólido. Os Sistemas utilizados para comparação do desempenho dos modelos foram:

Sistema 1 -Etano-etileno (Dados de DANNER e CHOI, 1978); Isobutano-etileno; Isobutano-etano e Etileno-CO₂ (Dados de HYUN e DANNER, 1982), todos em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa.

Sistema 2 -Propano-CO₂ (40,93kPa); propano-H₂S (8,13 kPa), CO₂-H₂S (15,55 kPa) e CO₂-H₂S-propano (13,33kPa) em H-mordenita a 303,15 K. (Dados TALU e ZWIEBEL, 1986).

Sistema 3 -Metano-etano, metano-propano, metano-n.butano, etano-propano, e os ternários metano-etano-propano, metano-etano-n.butano e metano-propano-n.butano, em Silicalite S-115, a 300 K e pressões de 345 e 655 kPa. Dados experimentais por ABDUL-REHMAN et al. (1990).

Sistema 4 -Metano-etano, metano-etileno e etano-etileno em carvão ativado a 212,7 K e pressões variadas. Dados experimentais de REICH et al (1980).

Sistema 5 -Metil ciclo hexano-tolueno, metil ciclo hexano-i.butil metilcetona, tolueno-i.butil metilcetona e o respectivo ternário, em carvão ativado a 298,15 K e pressão subatmosférica (10⁻⁴ atm). Dados experimentais de YU e NERETNIEKS (1990).

RITTER e al. (1990) utilizaram a distribuição uniforme afim de estender a aplicação da isoterma de Fowler-Guggenheim a superfícies heterogêneas. No referido trabalho os autores aplicaram a distribuição uniforme considerando a distribuição de energia dos sítios nas formas randômica e “patchwise”. Os autores fazem uma simulação da sensibilidade paramétrica do modelo, no entanto, sem os testar em nenhum conjunto de dados experimentais.

Neste trabalho utilizou-se a hipótese de superfície “patchwise”, adotando-se apenas quatro pontos de discretização na função de distribuição uniforme, assim como realizado na distribuição de Gauss assimétrica. Neste caso, a constante de equilíbrio da adsorção em uma região k (Equação V.5) pode ser reescrita como seguindo a lei de Arrhenius:

$$K^{(k)} = j_s(T) \xi \frac{A^3}{j_g kT} \exp\left(\frac{\varepsilon^{(k)}}{kT}\right) = K_o \exp\left(\frac{\varepsilon^{(k)}}{kT}\right) \quad (\text{V.21})$$

Dada a probabilidade ou fração do sólido com energia ε^k , de acordo com a distribuição uniforme:

$$\begin{cases} p^k = \frac{1}{\Delta\varepsilon} & \varepsilon_{\min} < \varepsilon^{(k)} < \varepsilon_{\max} \\ p^k = 0 & \text{para qualquer outro valor de } \varepsilon \end{cases} \quad (\text{V.22})$$

na qual $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}$.

A média e o desvio padrão da energia são dados, respectivamente por: $\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{\max} + \varepsilon_{\min}}{2}$ e

$\sigma = \frac{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}}{2\sqrt{3}}$. Assim, a energia adsorptiva em um dado "patch" k pode ser escrita como:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{\min} + \frac{\Delta\varepsilon}{m}(k - 0,5) \quad (\text{V.23})$$

sendo os valores de energia mínimo e máximo relacionados aos parâmetros da função de distribuição uniforme, $\bar{\varepsilon}$ e σ , por:

$$\begin{cases} \varepsilon_{\min} = \bar{\varepsilon} - \sigma\sqrt{3} \\ \varepsilon_{\max} = \bar{\varepsilon} + \sigma\sqrt{3} \end{cases} \quad (\text{V.24})$$

Na Figura V.11 apresenta-se uma representação esquemática desta distribuição.

Desta forma, a constante de Henry em cada seção ou "patch" pode ser obtida através da equação:

$$K^{(m)} = K_o \exp\left(\varepsilon_{\min} + \frac{\Delta\varepsilon}{m}(k - 0,5)\right) \quad (\text{V.25})$$

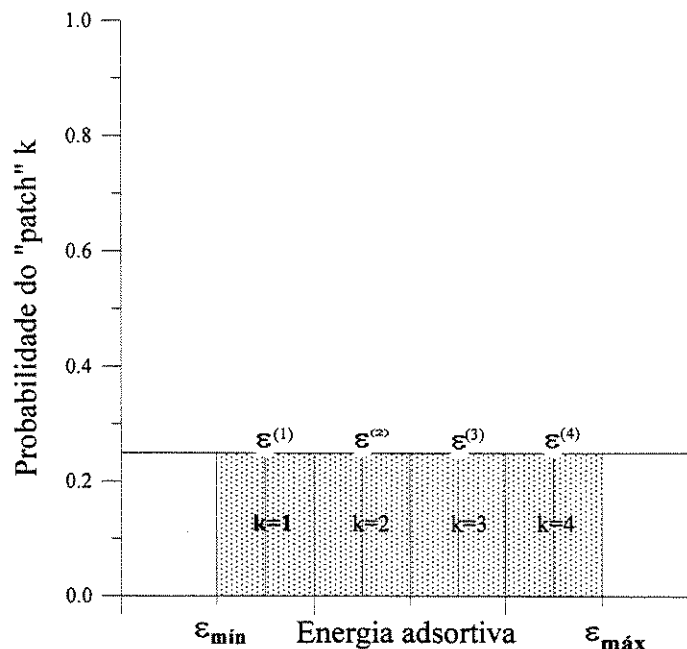


Figura V.18. Representação esquemática da função de distribuição uniforme discretizada em quatro pontos.

De forma similar ao apresentado para o modelo utilizando a função de Gauss, o modelo tem seis parâmetros a se determinar, M , r , $\bar{\epsilon}$, σ , K_o e u_{ii} , utilizando a distribuição uniforme. O procedimento para determinação dos parâmetros é o mesmo adotado no caso anterior: determina-se M através da regressão dos dados experimentais de adsorção da menor molécula do sistema, a qual arbitra-se o valor de r igual a unidade. Posteriormente, estende-se este valor aos demais componentes e estima-se os parâmetros r , $\bar{\epsilon}$, σ , K_o e u_{ii} .

Os cálculos são realizados de maneira similar ao apresentado para o modelo heterogêneo utilizando-se a distribuição assimétrica de Gauss, apenas adotando-se agora a Equação V.25 para descrever a constante de Henry ao invés da Equação V.15.

Os modelos heterogêneos, utilizando as funções distribuição de Gauss assimétrica e distribuição uniforme, são comparados quanto à sua capacidade preditiva ao modelo homogêneo equivalente na adsorção de misturas binárias e ternárias, já definidas.

Os resultados são apresentados em relação à capacidade preditiva dos modelos, discutindo-se uma a uma as misturas.

V.5 RESULTADOS DA DISTRIBUIÇÃO DE GAUSS *VERSUS* DISTRIBUIÇÃO UNIFORME

V.5.1 Correlação dos Dados Experimentais dos Componentes Puros

Pode-se dizer que a forma da função de distribuição de probabilidade usada não influencia a correlação dos dados experimentais dos componentes puros. Ambas as funções empregadas, distribuição assimétrica de Gauss e distribuição uniforme conferiram ao modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios uma boa capacidade de correlacionar os dados experimentais, vide Figura V.19.

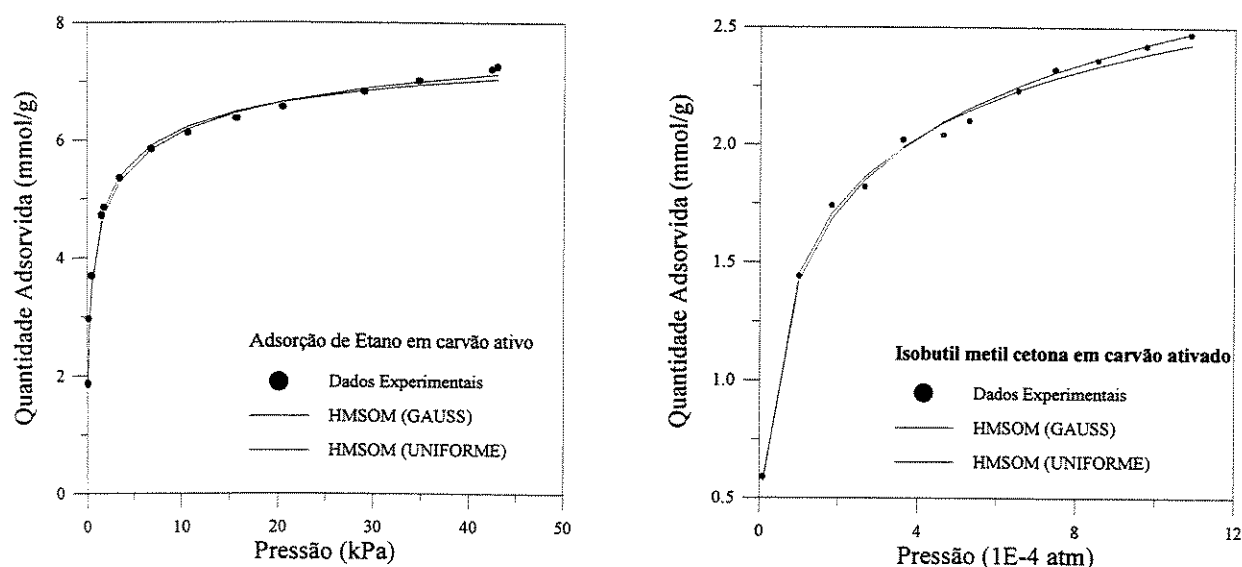


Figura V.19. Isotermas de adsorção de etano em carvão ativado (Dados de ROGERS et al., 1990) e isobutil metil cetona em carvão ativado (Dados de YU e NERETNIEKS, 1990).

Os parâmetros relativos aos dois modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios Heterogêneos gerados, utilizando as distribuições de probabilidade de Gauss assimétrica e distribuição uniforme são apresentados nas Tabelas V.14 a V.18, a seguir.

Pode-se dizer também que, como discutido no caso da adoção da distribuição de Gauss, a inclusão do efeito de heterogeneidade energética do sólido, através da distribuição uniforme, funciona como uma re-parametrização dos parâmetros, reduzindo a correlação dos mesmos, em relação ao modelo equivalente homogêneo.

Tabela V.14. Parâmetros do modelo HMSOM , na adsorção do Sistema 1 .

	HMSOM c/ distribuição de Gauss					HMSOM c/ distribuição uniforme				
	r	u/R	K^0	ε^0/k	σ	r	u/R	K_0	$\bar{\varepsilon}/k$	σ
	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]
C ₂ H ₆	1,71	371,88	0,014	940,3	94,66	1,76	391,57	0,002	565,6	23,01
C ₂ H ₄	1,45	-246,36	0,097	2146,9	471,1	1,47	-271,36	0,062	467,0	51,7
iC ₄ H ₁₀	2,27	-470,67	7,1	682,6	31,44	2,30	-402,21	0,267	941,5	113,8
CO ₂	1,00	-391,94	0,040	1192,5	680,1	1,00	-342,84	0,008	933,8	96,1

M = 4,63225 mmol/g (p/ distribuição de Gauss); M=4,67413 mmol/g (p/ distribuição uniforme)

Tabela V.15. Parâmetros obtidos do Sistema 2 para os modelos HMSOM .

	HMSOM c/ distribuição de Gauss					HMSOM c/ distribuição uniforme				
	r	u/R	K^0	ε^0/k	σ	r	u/R	K_0	$\bar{\varepsilon}/k$	σ
	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]
C ₃ H ₈	4,56	-179,7	0,066	1670,4	421,9	2,47	101,7	0,023	408,0	184,5
H ₂ S	1,70	-1733,9	0,161	2064,8	851,5	1,07	-977,6	0,011	1315,4	201,5
CO ₂	1,00	-1800,6	0,0008	2110,4	1181,	1,00	-716,9	0,002	939,9	135,6

M = 7,83367 mmol/g (p/ distribuição de Gauss); M=3,8166 mmol/g (p/ distribuição uniforme)

Tabela V.16. Parâmetros dos modelos HMSOM para o Sistema 4.

	HMSOM c/ distribuição de Gauss					HMSOM c/ distribuição uniforme				
	u	U/R	K^0	ε^0/k	σ	r	u/R	K_0	$\bar{\varepsilon}/k$	σ
	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]
CH ₄	1,0	-757,8	0,0164	1301,2	446,7	1,0	-965,7	0,0096	757,8	70,7
C ₂ H ₄	1,12	-1079,1	1,10	1469,5	369,6	1,03	-1203,9	0,178	879,6	126,3
C ₂ H ₆	1,21	-866,4	1,12	1377,4	497,6	1,13	-1164,7	0,263	1010,0	117,4

M = 9,4302 mmol/g (p/ distribuição de Gauss); M=9,4221 mmol/g (p/ distribuição uniforme)

Tabela V.17. Parâmetros dos modelos HMSOM para a adsorção dos componentes do Sistema 3

	HMSOM c/ distribuição de Gauss					HMSOM c/ distribuição uniforme				
	r	u/R	K^0	ε^0/k	σ	r	u/R	K_0	$\bar{\varepsilon}/k$	σ
	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]
CH ₄	1,0	67,96	0,0031	392,6	123,5	1,0	170,5	0,0006	502,7	49,2
C ₂ H ₆	1,10	-81,30	0,0726	828,4	205,1	1,06	-128,9	0,010	695,0	86,5
C ₃ H ₈	1,3	-50,0	0,4900	1050,0	190,0	1,33	130,54	0,042	808,0	86,6
C ₄ H ₁₀	1,55	258,99	3,12	466,3	172,5	1,55	144,85	2,278	249,1	26,5

M = 2,1034 mmol/g (p/ distribuição de Gauss); M=2,1352 mmol/g (p/ distribuição uniforme)

Tabela V.18- Parâmetros estimados pelos modelos HMSOM na adsorção do Sistema 5.

	HMSOM c/ distribuição de Gauss					HMSOM c/ distribuição uniforme				
	r	u/R	K^0	ε^0/k	σ	r	u/R	K_0	$\bar{\varepsilon}/k$	σ
	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]	[K]	[K]
C ₂ H ₆	1,20	-924,8	1,303	456,9	124,6	1,02	-1070,0	0,375	545,7	96,5
C ₇ H ₁₄	1,45	-1362,9	1,079	2926,7	257,8	1,16	-1408,4	0,554	334,2	194,2
C ₆ H ₁₄ O	1,00	-1653,4	1,494	1055,8	309,0	1,00	-1135,6	0,665	509,0	80,1

M = 4,2763 mmol/g (p/ distribuição de Gauss); M = 3,4131 mmol/g (p/ distribuição uniforme)

Os parâmetros estimados pelo modelos MSOM, na forma homogênea, para os sistemas 3, 4 e 5 são apresentados nas Tabelas V.19, V.20 e V.21. Vale relembrar que, os parâmetros do modelo para os sistemas 1 e 2 já foram apresentados (Tabelas V.6 e V.7).

Tabela V.19. Parâmetros do modelo MSOM, para a adsorção dos componentes do Sistema 3 .

Componente	r	u/R	K
	[—]	[K]	[k Pa ⁻¹]
CH ₄	1,0	3,13	0,0044
C ₂ H ₆	1,11	-97,73	0,1195
C ₃ H ₈	1,34	93,99	0,8104
C ₄ H ₁₀	1,56	166,95	5,1979

M = 2,1162 mmol/g, Z = 4.

Tabela V.20. Parâmetros do modelo MSOM na adsorção dos componentes do Sistema 4.

Componente	r [—]	u/R [K]	K [k Pa ⁻¹]
CH ₄	1,00	-736,17	0,1215
C ₂ H ₄	1,00	-1346,94	5,9565
C ₂ H ₆	1,08	-1183,77	10,8454
M = 8,4414 mmol/g, Z = 4.			

Tabela V.21. Parâmetros obtidos do Sistema 5 para os modelos HMSOM.

Componente	r [—]	u/R [K]	K [k Pa ⁻¹]
C ₇ H ₈	1,00	-2248,21	1,1117
C ₇ H ₁₄	1,00	-3556,25	0,6868
C ₆ H ₁₄ O	1,08	-3088,11	2,9185
M = 6,4585 mmol/g, Z = 4.			

V.5.2 Predição das Misturas Binárias

Os modelos heterogêneos propostos, utilizando as funções de distribuição de probabilidade de Gauss assimétrica e uniforme, foram testados em dezessete binários com variados tipos de comportamento, incluindo inversão de seletividade em sólidos distintos. Os modelos foram comparados entre si e com o modelo equivalente homogêneo (MSOM).

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos separadamente para os diversos sistemas estudados.

Sistema 1

As frações molares adsorvidas do binário isobutano-etano, em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa, são preditas de forma equivalente pelos modelos de ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM). No entanto, no que tange à predição da quantidade total adsorvida desta mistura, os modelos heterogêneos, em especial o modelo utilizando a distribuição de Gauss assimétrica, apresentam um melhor desempenho.

Na Figura V.20 apresenta-se os resultados, na forma gráfica, da predição do binário isobutano-etano pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios, nas formas homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM), utilizando as distribuições de probabilidade de Gauss assimétrica e uniforme.

Considerando-se que o binário etano-etileno é formado por moléculas similares o comportamento desta mistura não apresenta grande não idealidade e, como esperado, é descrito pelos modelos homogêneo (MSOM) e heterogêneos (HMSOM) de forma satisfatória. No entanto o modelo heterogêneo utilizando a distribuição de Gauss assimétrica para contabilizar a probabilidade de cada "patch", é superior ao modelo homogêneo. A Figura V.21 apresenta o desempenho dos modelos na predição do referido binário.

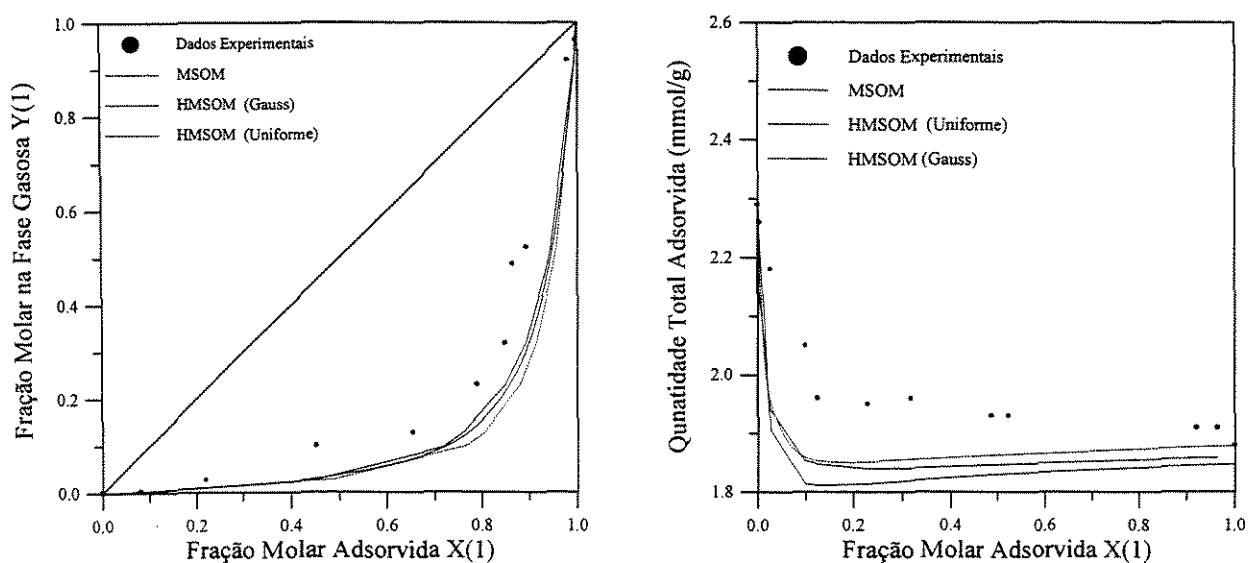


Figura V.20. Diagramas de equilíbrio da adsorção de isobutano-etano, em zeólita 13X.

Os outros dois binários deste sistema apresentam grande desvio da idealidade, notadamente marcado por comportamento azeotrópico. No caso do binário constituído por isobutano e etileno, a inversão da seletividade ocorre a relativamente alta fração molar de isobutano (0,73) na fase gasosa, a qual é predita qualitativamente pelos modelos testados, nas formas homogênea e heterogênea. No entanto, apenas o modelo heterogêneo (HMSOM) utilizando a distribuição uniforme prediz quantitativamente o ponto de inversão sem, no entanto, descrever da mesma forma toda a faixa restante de composição. O mesmo comportamento, similaridade de

desempenho dos modelos, é observado na predição da quantidade total adsorvida deste binário. Estes resultados são apresentados na Figura V.22.

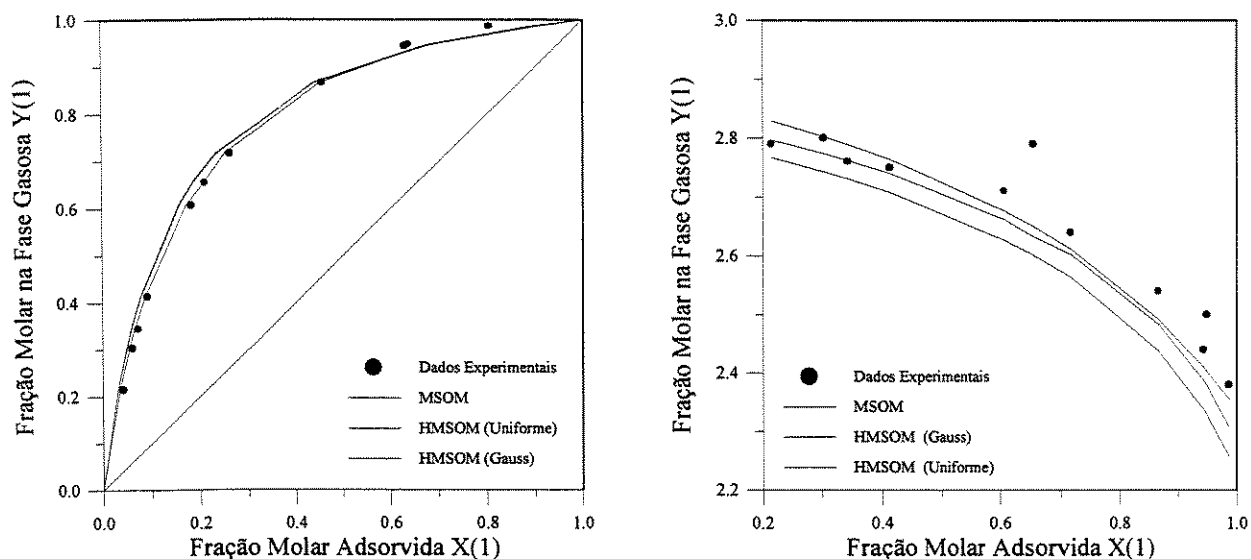


Figura V.21. Predição da adsorção de etano-etileno, em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa. (Dados experimentais de Danner e Choi (1978)).

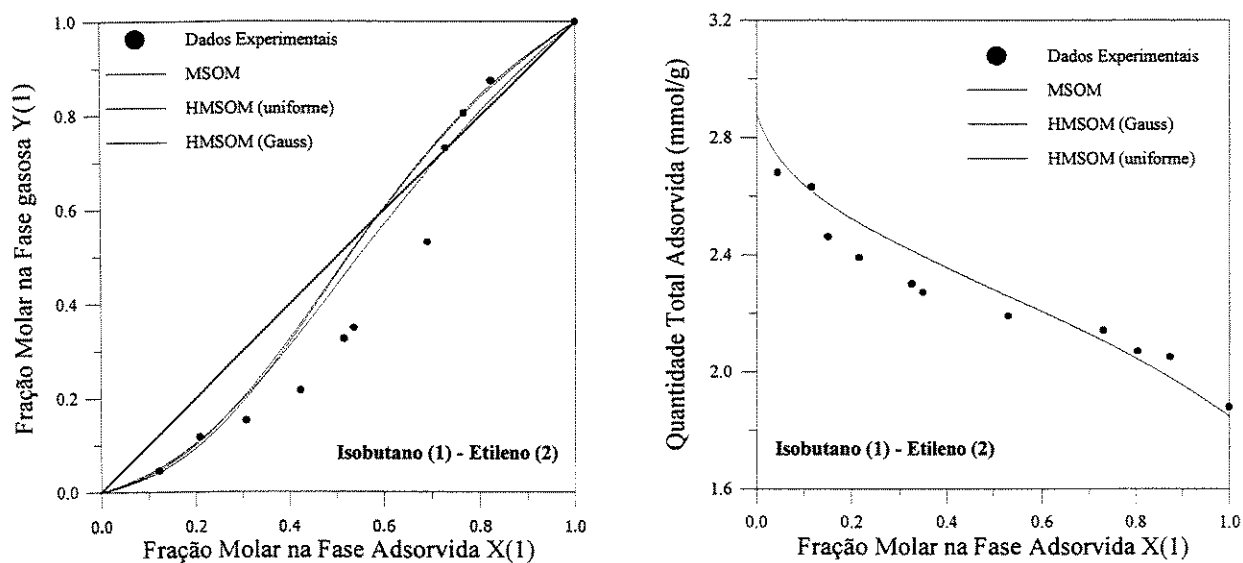


Figura V.22. Dados experimentais e resultados da predição da adsorção de isobutano-etileno, em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa.

No caso do binário etileno-CO₂, o azeotropismo é verificado a baixas frações molares do primeiro componente na fase gasosa ($Y = 0,09$). Apenas o modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios na forma homogênea (MSOM) prevê este comportamento, embora os modelos na forma heterogênea apresentem um boa predição no restante da faixa de composição. Os modelos também conseguem descrever bem a quantidade total adsorvida da mistura, em especial os modelos na forma heterogênea, com distribuição assimétrica de Gauss e distribuição uniforme.

Na Figura V.23 apresenta-se os resultados da predição da adsorção deste binário.

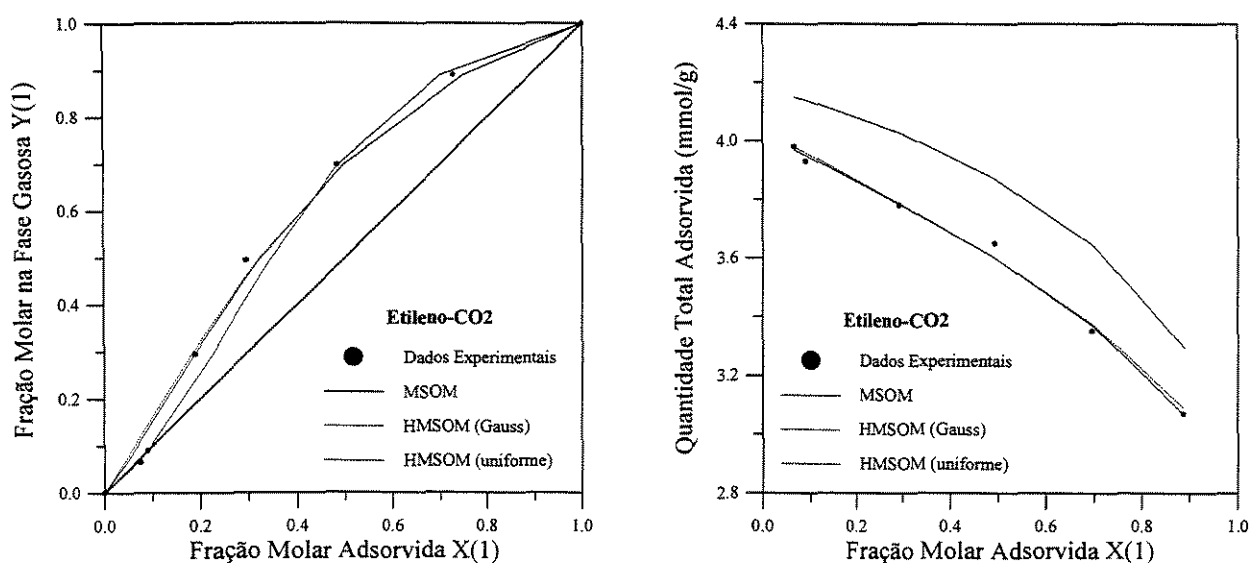


Figura V.23. Diagramas de equilíbrio da adsorção de etileno(1)-CO₂(2), em zeólita 13X a 298,15K de HYUN e DANNER (1982).

Sistema2

Como já discutido, neste mesmo Capítulo, observa-se a ocorrência de inversão de seletividade em todos os binários deste sistema onde existe uma grande diferença no tamanho entre as moléculas adsorvidas. Dentre eles, apenas o comportamento azeotrópico apresentado pelo binário formado por propano-CO₂ ($P = 40,93$ kPa) é predito pelo modelo de Ocupação de Múltiplo Sítios em todas as formas (MSOM e HMSOM). No entanto, observa-se uma superioridade do modelo heterogêneo, utilizando a distribuição de Gauss assimétrica, no que diz respeito à predição da quantidade total adsorvida desta mistura. O resultado das predições pelos modelos pode ser visualizada na Figura V.24.

Em relação à inversão de seletividade apresentada pela mistura propano- H_2S , adsorvida em H-mordenita a temperatura de 303,15 K e pressão de 8,13 kPa, a mesma não é prevista em nenhuma das formas testadas (vide Figura V.25). Com relação à predição da quantidade total adsorvida os modelos nas formas homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM), com distribuição de Gauss e uniforme, mostram desempenho equivalente.

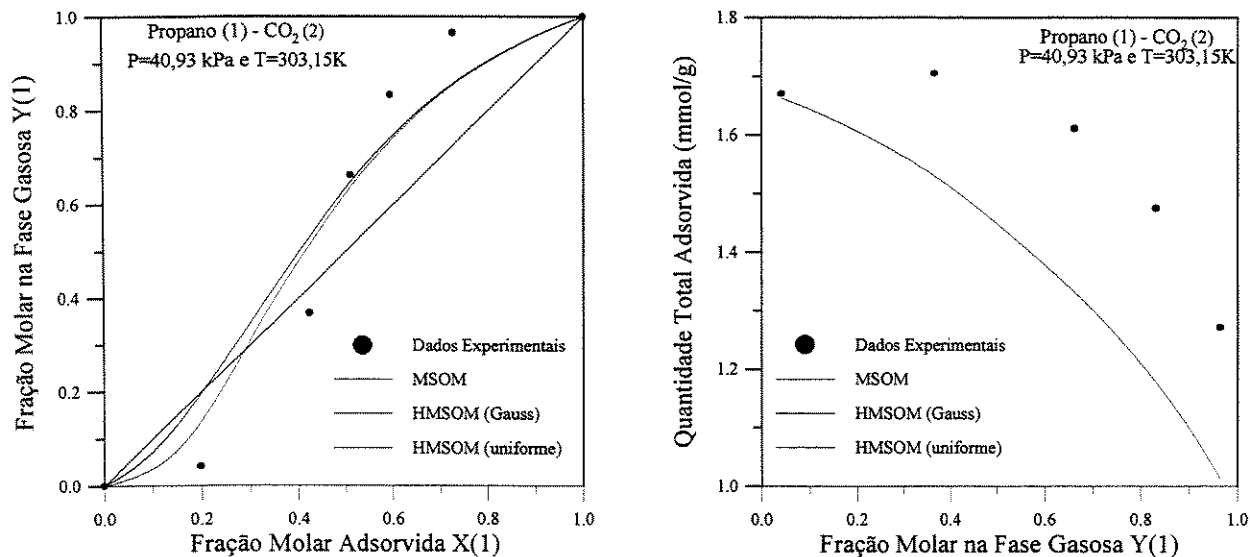


Figura V.24. Predição da adsorção de propano- CO_2 , em H-mordenita.

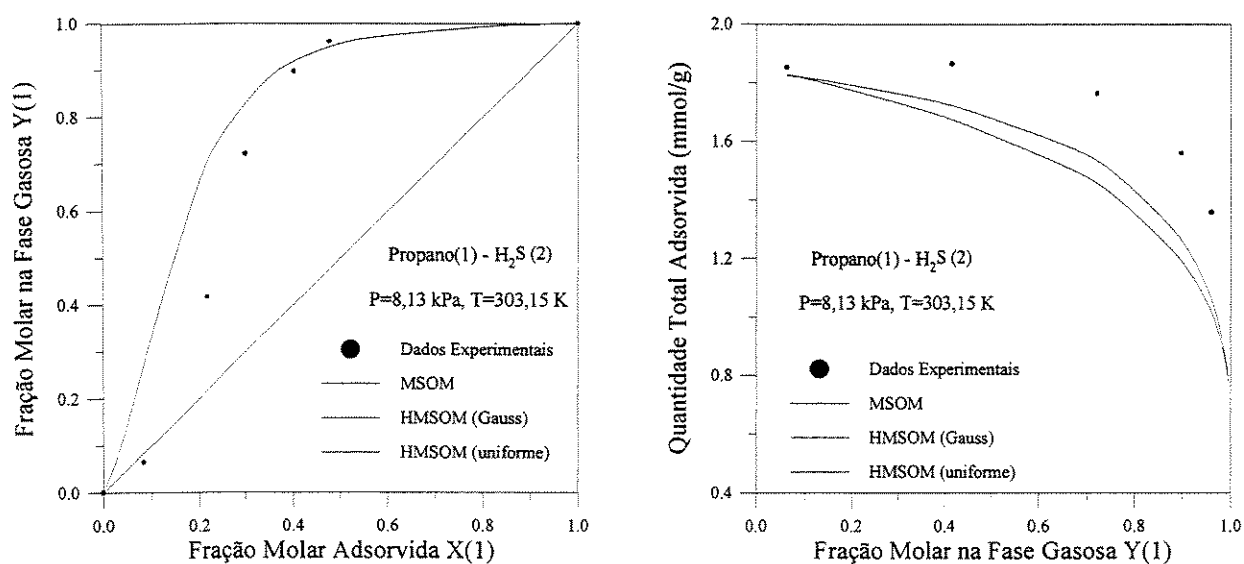


Figura V.25. Resultados da predição da adsorção de propano- H_2S , em H-mordenita.

O binário $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, cuja adsorção se dá à pressão de 15,55 kPa tem seu comportamento descrito satisfatoriamente pelos modelos utilizados. O desempenho do modelo com distribuição uniforme se mostra ligeiramente inferior àquele com distribuição de Gauss. Os resultados são apresentados na Figura V.26.

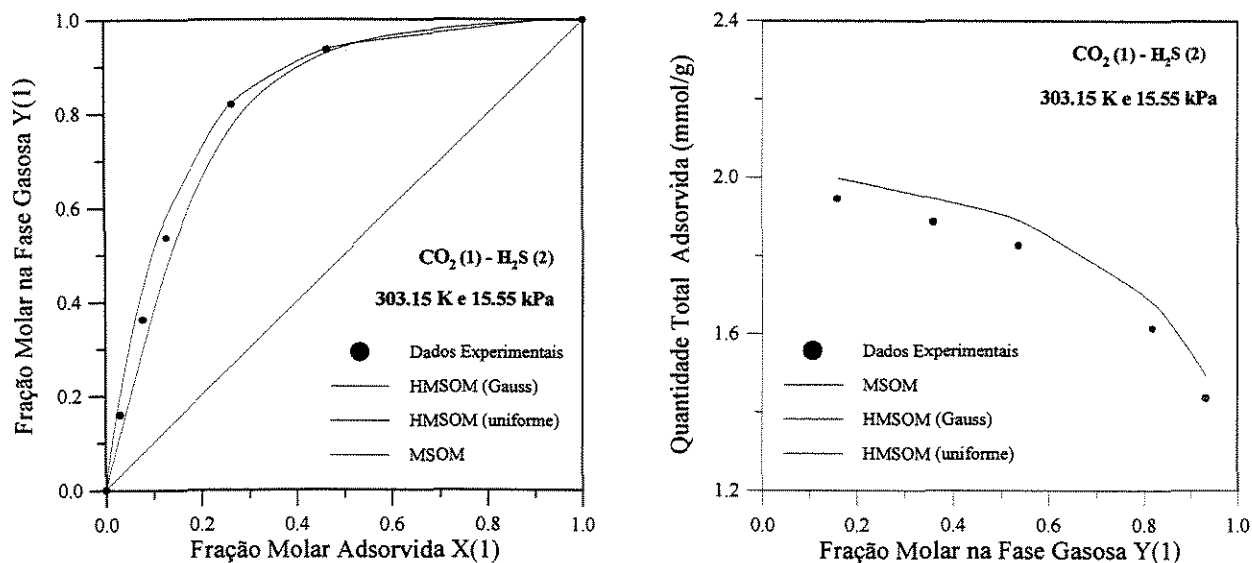


Figura V.26. Equilíbrio de fases na predição da adsorção de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, em H-mordenita.

Consta deste sistema o ternário formado por $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ -propano. Os resultados obtidos na predição desta mistura pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM), utilizando as funções de probabilidade de Gauss assimétrica e uniforme, são apresentados de forma similar àquela realizada, neste mesmo Capítulo, na comparação do modelo HMSOM, utilizando a distribuição de Gauss, com o modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM) proposto por NITTA et al. (1991).

Na Figura V.27 apresenta-se a variação das frações molares adsorvidas dos três componentes, em função da pressão, mantida a composição da fase gasosa constante na proporção equimolar. Observa-se que o modelo heterogêneo utilizando a distribuição de Gauss descreve melhor as frações adsorvidas de H_2S e CO_2 , enquanto que o modelo homogêneo

apresenta um ótimo desempenho na predição da fração adsorvida de propano. O modelo heterogêneo utilizando a distribuição uniforme tem desempenho inferior aos outros dois modelos.

Em relação à predição das frações molares adsorvidas de CO_2 em função da adição de cada um dos componentes constituintes do ternário na fase gasosa, caminhos A, B e C, descritos anteriormente, pode-se verificar uma ligeira superioridade dos modelos heterogêneos (HMSOM) em relação ao equivalente modelo homogêneo, onde o modelo utilizando a distribuição uniforme apresenta nestes casos uma predição intermediária aos outros dois modelos. Estes resultados podem ser visualizados nas Figura V.28 e V.29

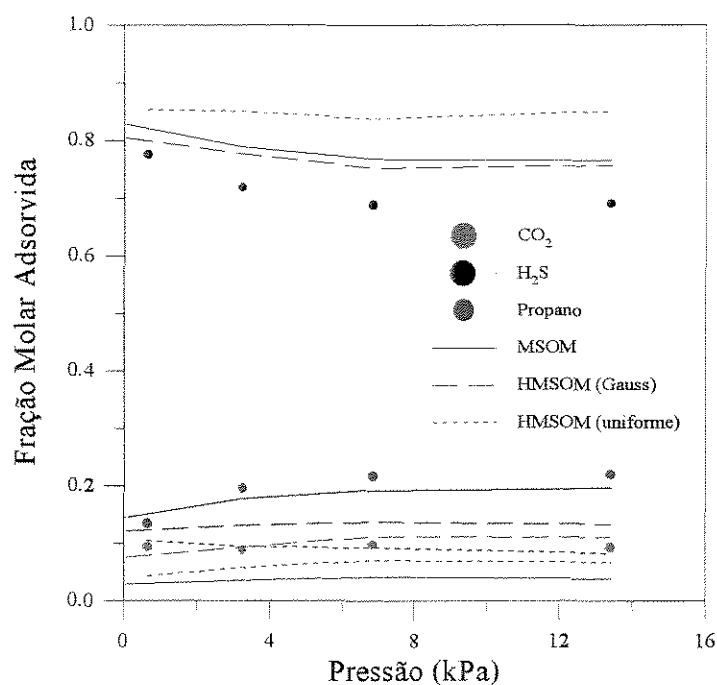


Figura V.27. Fração molar adsorvida *versus* Pressão na adsorção do ternário CO_2 - H_2S -propano.

A quantidade total adsorvida do ternário, quando se adiciona CO_2 à mistura na fase gasosa, Figura V.2, é predita qualitativamente, com uma superestimação do valor da variável pelo modelo homogêneo (MSOM) e subestimação pelos modelos heterogêneos (HMSOM). O modelo heterogêneo utilizando a distribuição de Gauss apresenta o menor erro relativo médio entre os modelos testados, na predição da quantidade total adsorvida.

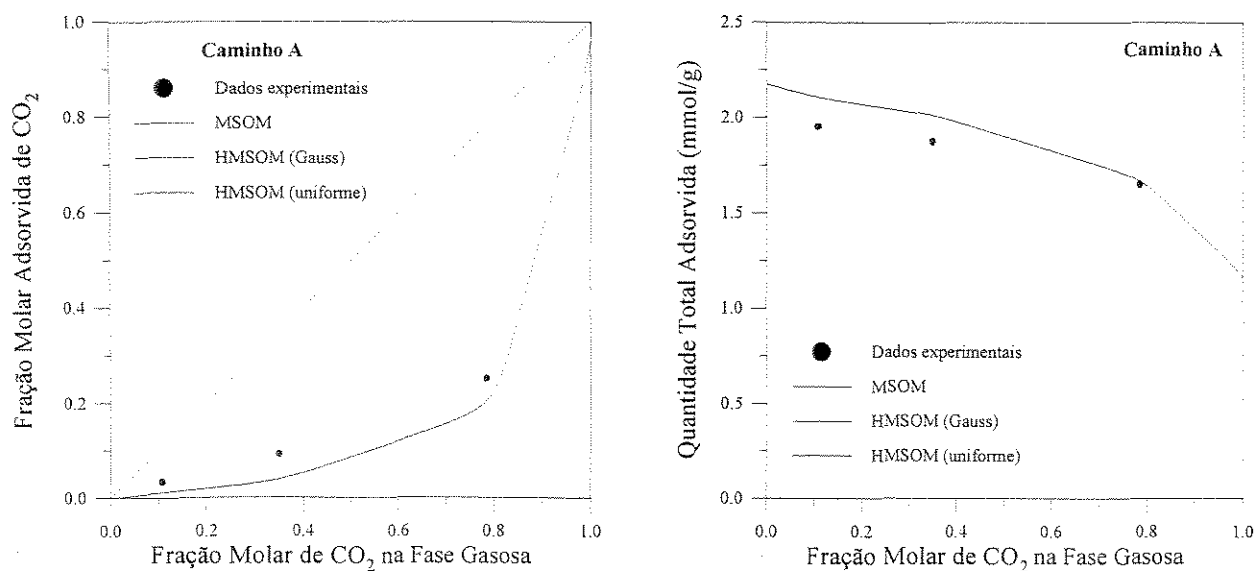


Figura V.28 Fração molar e quantidade total adsorvida em função da fração molar de CO_2 na fase gasosa.

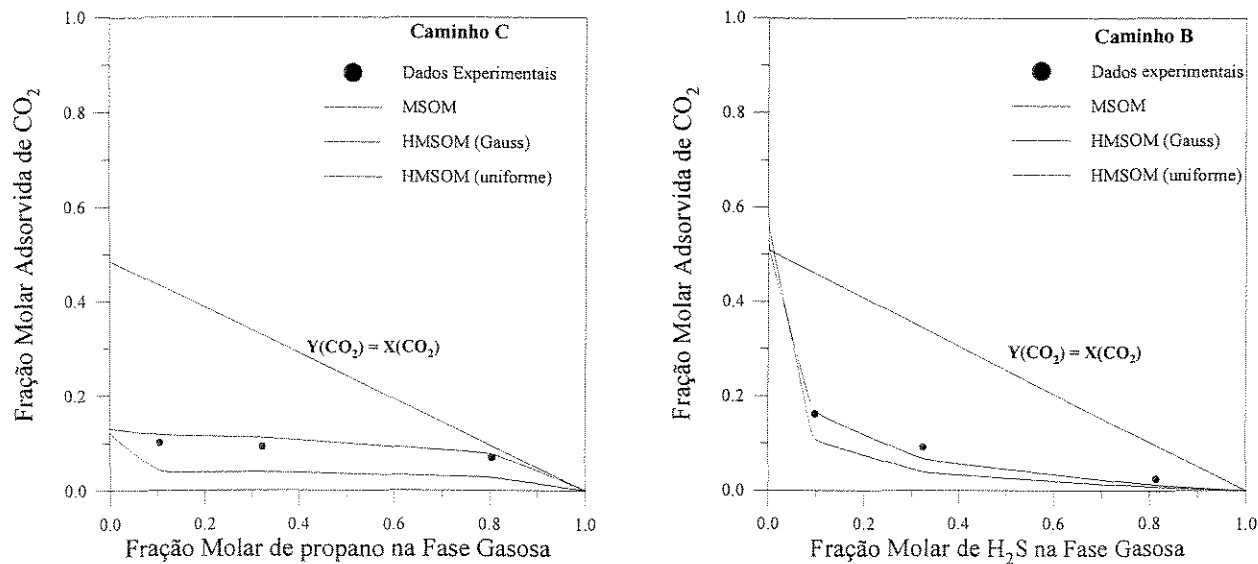


Figura V.29. Fração molar de CO_2 adsorvido em função da adição de propano e H_2S na fase gasosa.

O mesmo comportamento da quantidade total adsorvida, observado no caminho A (adição de CO_2) é observado no caminho B (adição de H_2S), ou seja superestimação deste valor pelo modelo homogêneo e subestimação pelos modelos heterogêneos.

Cabe ressaltar, que apenas o modelo homogêneo descreve o pico observado na região de grande concentração de H_2S na fase gasosa, como pode ser visto na Figura V.30.

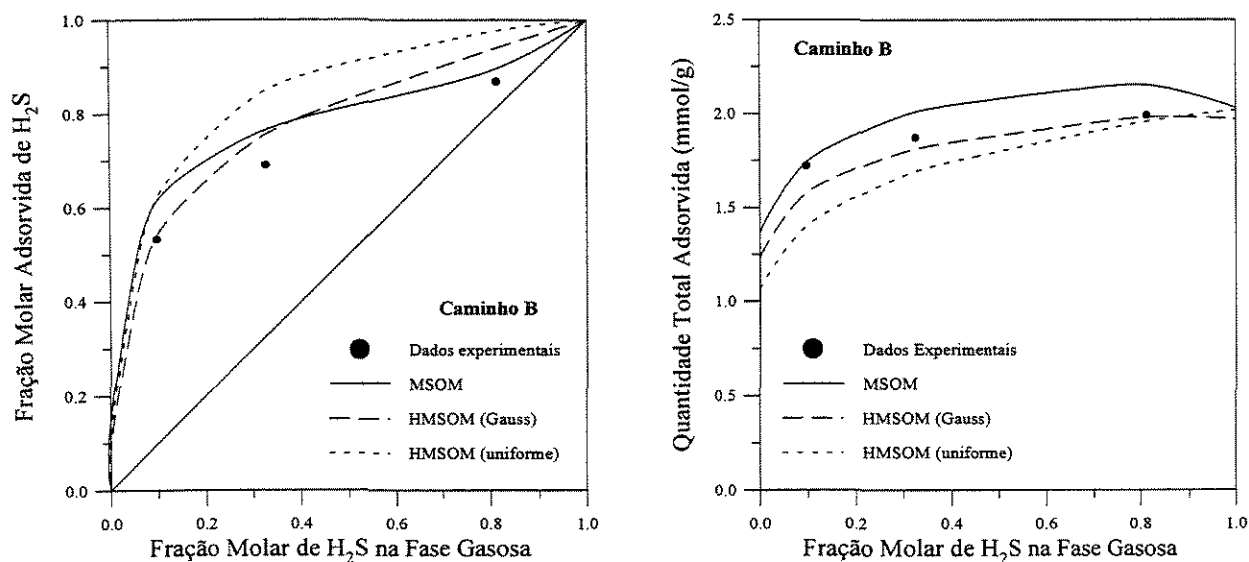


Figura V.30. Dados experimentais e resultados preditos na adsorção de CO_2 - H_2S -propano em H-mordenita a 303,15 K e 13,35 kPa.

Em relação à predição da fração adsorvida de H_2S é interessante notar que o desempenho do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios na forma homogênea (MSOM) se aproxima daquele obtido pelo modelo heterogêneo equivalente utilizando a distribuição de Gauss nas regiões de baixa fração molar de H_2S , CO_2 e propano, Figuras V.30 e V.31, da mesma forma que se equívale ao modelo heterogêneo utilizando a distribuição uniforme nas regiões de alta fração molar dos respectivos componentes.

No entanto no que tange à predição da fração molar adsorvida de propano o modelo homogêneo (MSOM) apresenta um desempenho bastante superior aos respectivos modelos heterogêneos (HMSOM), sendo ainda o único modelo a predizer o comportamento azeotrópico

(cruzamento da região de $X=Y$) verificado em todas os caminhos estudados: adição de CO_2 ao binário H_2S -propano (caminho A), adição de H_2S ao binário CO_2 -propano (caminho B) e adição de propano ao binário CO_2 - H_2S (caminho C). Vide Figuras V.32 e V.33.

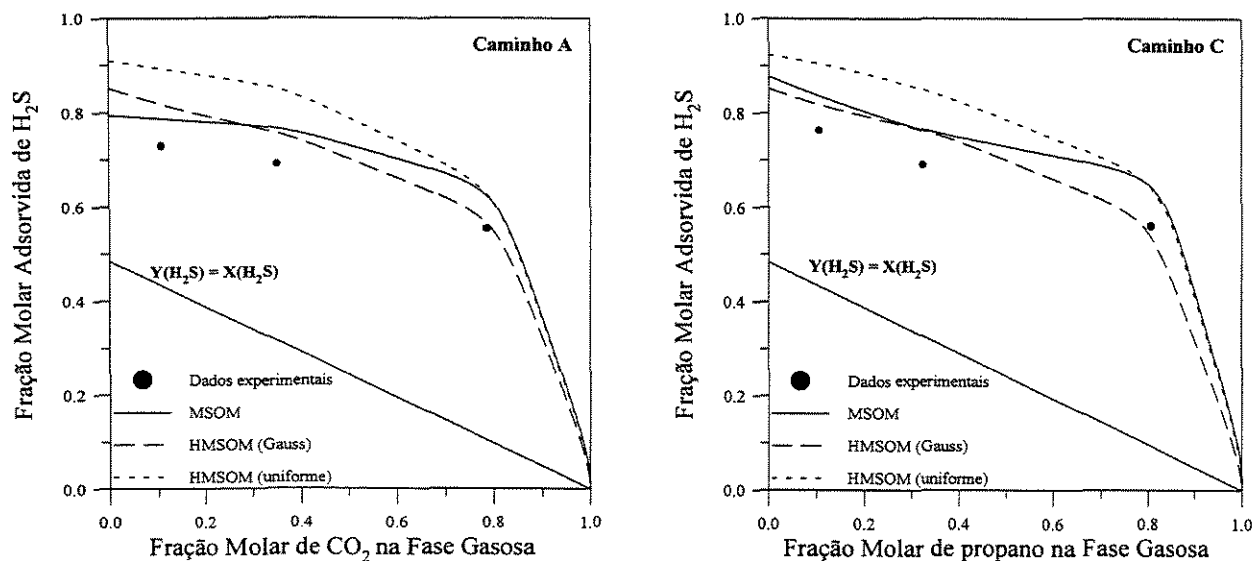


Figura V.31. Fração molar adsorvida de H_2S em função da composição da fase gasosa.

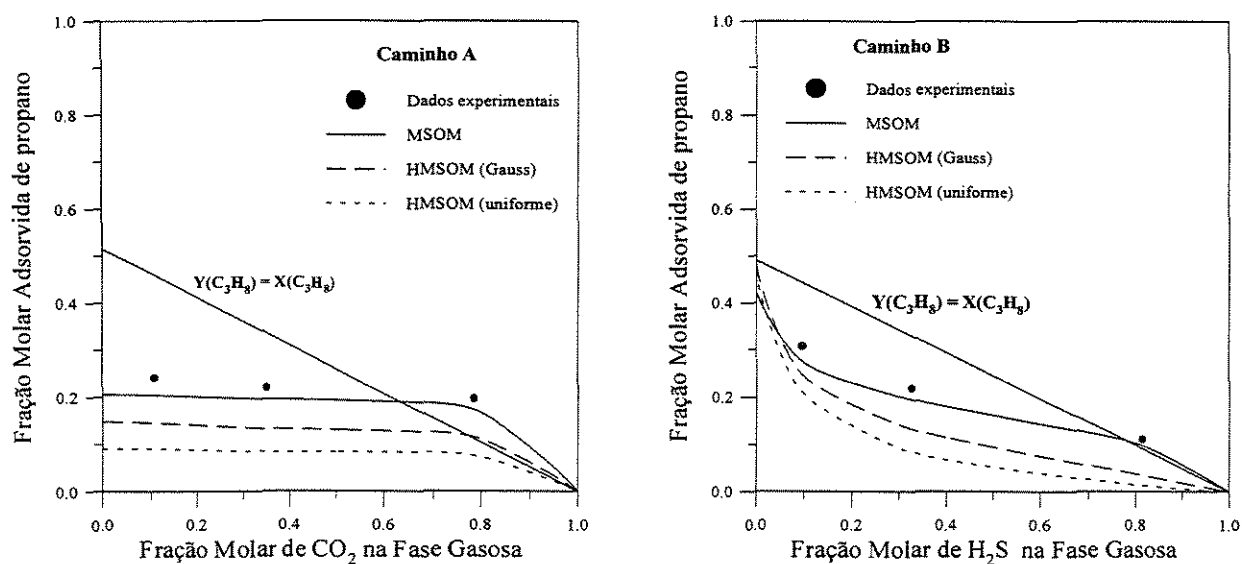


Figura V.32. Fração molar adsorvida de propano em função da composição da fase gasosa.

Também é o modelo homogêneo o único a predizer o pico apresentado pela quantidade total adsorvida do ternário quando se adiciona propano (caminho C) à fase gasosa, como pode ser observado na Figura V.33.

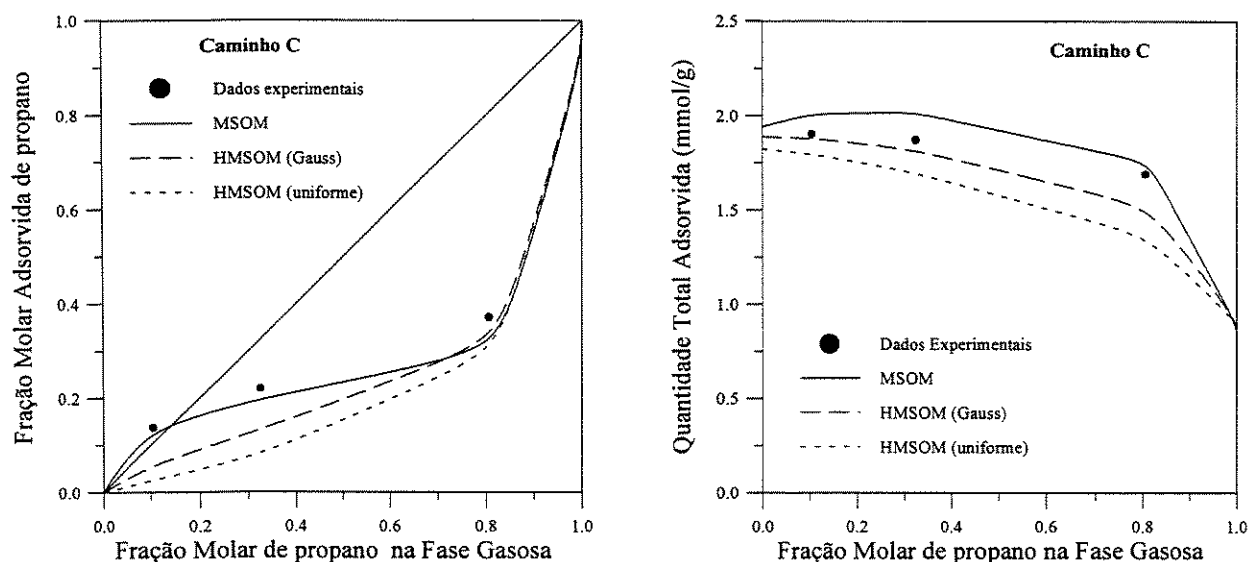


Figura V.33. Quantidade total e fração molar adsorvida de propano em função da fração molar de propano na fase gasosa, na adsorção de CO₂-H₂S-propano em H-mordenita.

Os erros médios obtidos pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea (MSOM) e heterogêneas (HMSOM), utilizando as distribuições de Gauss assimétrica e uniforme, na predição da adsorção deste ternário são apresentados na Tabela V.22.

Tabela V.22. Desvios médios relativos na predição da adsorção do ternário CO₂-H₂S-propano.

Modelo	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} \text{ (%)}$			$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} \text{ (%)}$
	CO ₂	H ₂ S	Propano	
MSOM	55,4	10,4	11,1	4,44
HMSOM (Gauss)	18,4	6,8	35,5	6,8
MSOM (uniforme)	33,26	17,2	53,3	12,8

Sistema3

Uma vez que os componentes das misturas deste sistema não são polares, não apresentam uma polarizabilidade muito significativa, ou grande diferença de tamanho o comportamento desta mistura, como esperado, não apresenta inversão de seletividade.

Um dos binários deste sistema é constituído por metano-etano, cujos dados experimentais estão disponíveis a duas pressões, 345 e 645 kPa. Como pode-se observar nas Figuras V.34 e V.35, os modelos testados, MSOM e HMSOM com distribuição de Gauss assimétrica e distribuição uniforme, apresentam um desempenho equivalente na predição da fração molar adsorvida, em ambas as pressões.

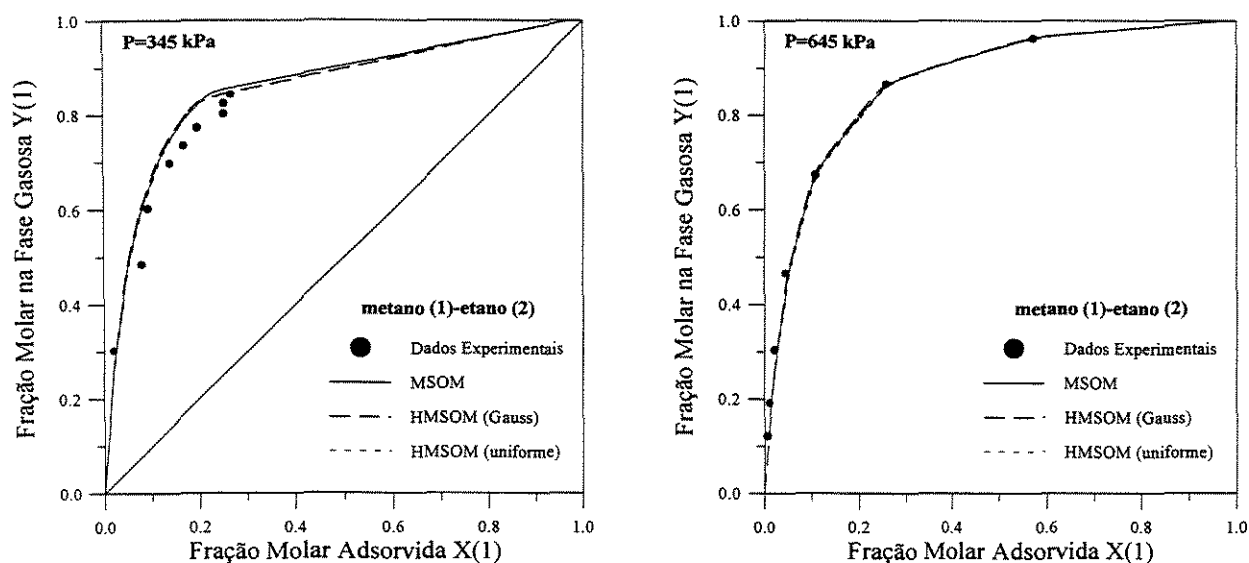


Figura V.34. Diagrama de equilíbrio de fases da adsorção de metano-etano, em S-115 a 300 K e pressões de 345 e 645 kPa. Dados de ABDUL-REHMAN et al. (1990).

Um comportamento inesperado é observado nos dados de quantidade total adsorvida. Neles não se verifica um aumento desta variável em função do aumento da pressão, o que seria esperado e é predito pelo modelos. No caso da menor pressão (345 kPa) os dados experimentais reportam uma capacidade adsortiva maior que aquela observada, nas mesmas condições, pelos componentes puros, indicando um forte efeito de mistura, o qual não é esperado, uma vez que os componentes da mistura são apolares e membros adjacentes de uma série homóloga. Ainda

assim, os modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios testados, MSOM e HMSOM com distribuição de Gauss e uniforme, apresentam um bom desempenho na predição da adsorção deste binário.

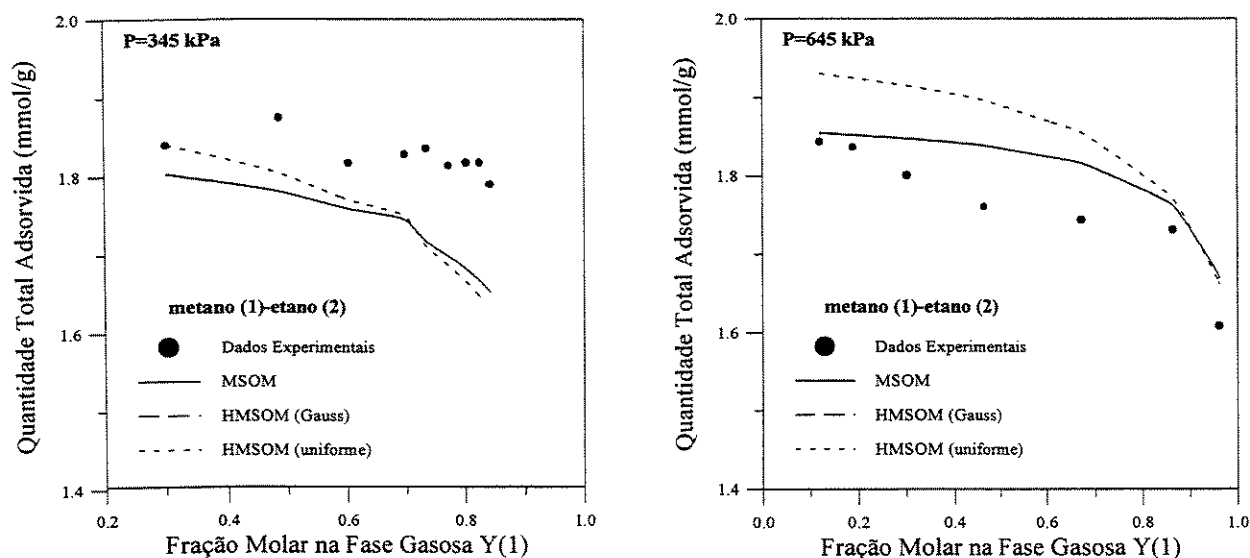


Figura V.35. Quantidade total adsorvida *versus* fração molar na fase gasosa na adsorção de metano-etano, a 345 e 645 kPa e 300 K em S-115.

No caso do binário metano-propano, apesar da moderada polarizabilidade do propano, o que se observa é a confirmação da forte preferência do sólido por este componente verificada nos dados experimentais de puro. Da mesma forma, como observado para o binário metano-etano, os dados experimentais desta mistura indicam que há um aumento na capacidade de adsorção do sólido em relação à sua capacidade adsorviva observada nos dados experimentais dos componentes quando puros. A capacidade de adsorção de metano quando puro nesta pressão (345 kPa), reportada nos dados experimentais, é de aproximadamente 1,3 mmol/g, e a de propano, nas mesmas condições, de 1,6 mmol/g. No entanto, o que se verifica dos dados experimentais de mistura é que a quantidade total adsorvida em toda a faixa de composição é superior a 1,75 mmol/g, e aumenta com o aumento da fração molar de metano na fase gasosa. Este comportamento inesperado não é predito pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios em nenhuma das formas testadas, homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM), os quais têm um

desempenho satisfatório e comparáveis àquele obtido pelo modelo IASM com isoterma de Toth, utilizada por ABDUL-REHMAN et al. (1990). Apresenta-se na Figura V.36 os dados experimentais de adsorção deste binário bem como os resultados obtidos na predição pelos modelos.

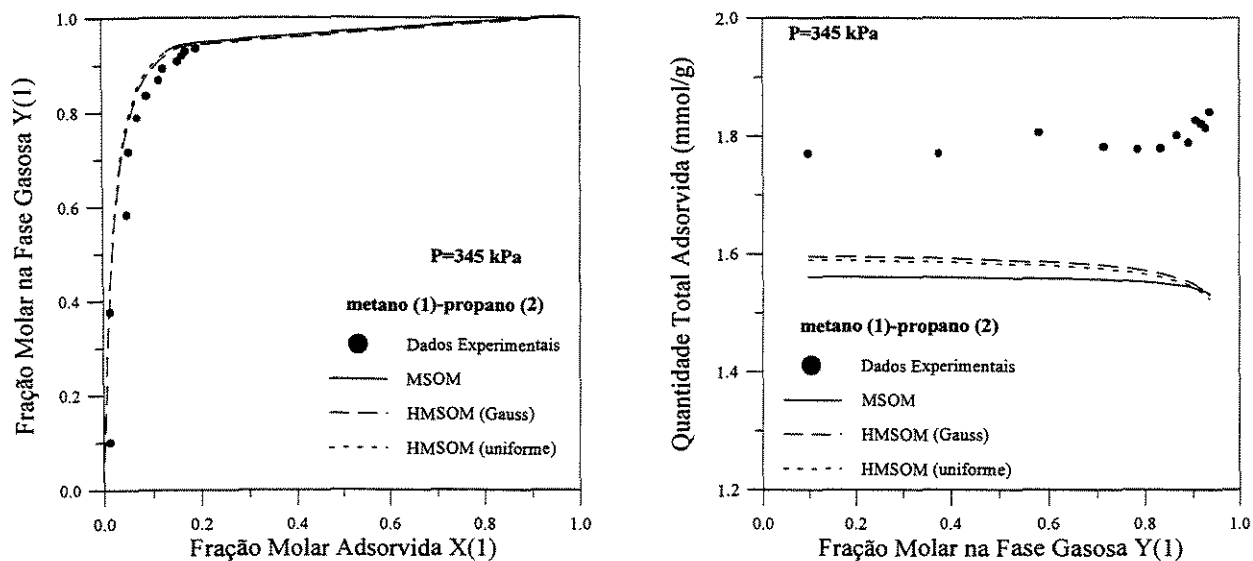


Figura V.36. Resultados da predição da adsorção de metano-propano, em S-115 pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea e heterogênea, a temperatura de 300 K.

Outro binário estudado neste sistema é aquele formado por metano e normal butano. Como verificado nos casos anteriores, metano-etano e metano-propano, observa-se um aumento na capacidade adsorviva do sólido. Os modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios utilizados (MSOM, HMSOM com distribuição de Gauss e HMSOM com distribuição uniforme) descrevem qualitativamente o comportamento observado na adsorção desta mistura. No entanto, os modelos subestimam as frações molares adsorvidas de metano, bem como a quantidade total adsorvida. Embora os desvios relativos à predição da fração molar adsorvida de metano sejam elevados (em torno de 35%), como pode ser visto na Tabela V. 23, vale salientar que a maioria dos pontos experimentais esta na região de grande diluição ($X < 0.08$).

Os resultados na forma gráfica, da predição da adsorção de metano-n.butano, são apresentados na Figura V.37, a seguir.

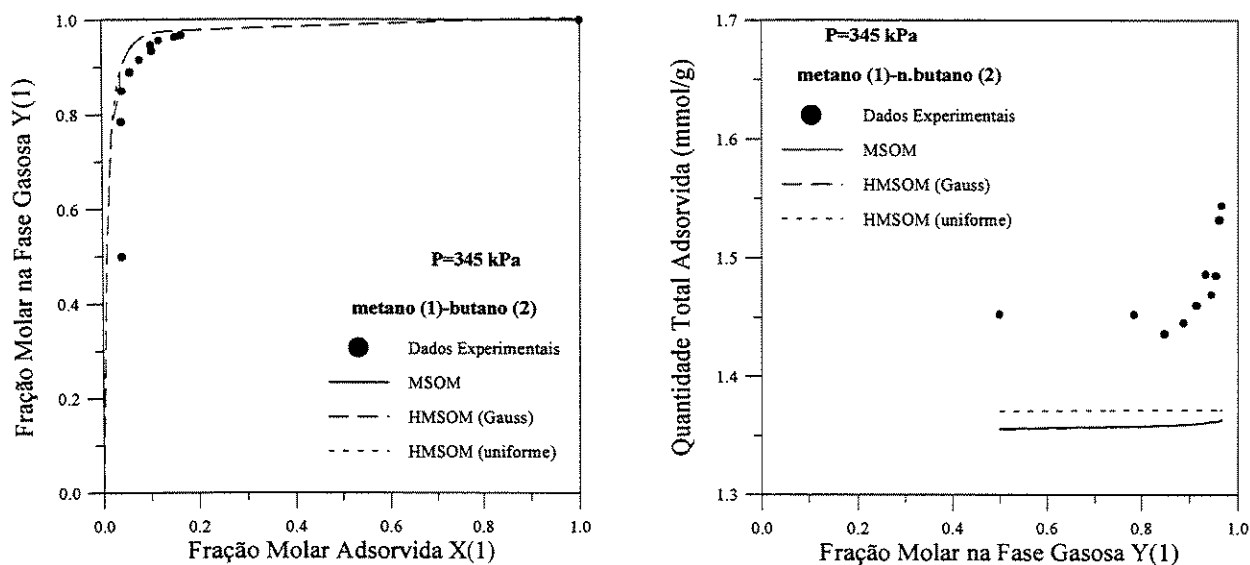


Figura V.37. Dados Experimentais (ABDUL-REHMAN et al., 1990) e resultados da predição da adsorção de metano-n-butano em S-115, a 300 K e 345 kPa.

No caso do binário etano-propano, observa-se uma ligeira superioridade do modelo homogêneo (MSOM), em relação aos modelos heterogêneos (HMSOM) tanto no que tange à predição da fração molar adsorvida quanto da quantidade total adsorvida, enquanto que os modelos heterogêneos mostram desempenhos equivalentes entre si. Porém, de forma contrária àquela observada nos outros binários, metano-etano, metano-propano e metano-butano, onde a quantidade total adsorvida é aumentada com o efeito da mistura, neste caso a quantidade total adsorvida é diminuída em relação à capacidade observada na adsorção dos puros, ocorrendo ainda um ponto de máximo, o que indicaria um forte desvio da idealidade, porém não observado no diagrama XY.

A Figura V.38 apresenta o desempenho dos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios, nas formas homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM), com distribuição de Gauss assimétrica e com distribuição uniforme, na predição da fração molar e da quantidade adsorvida da mistura etano-propano.

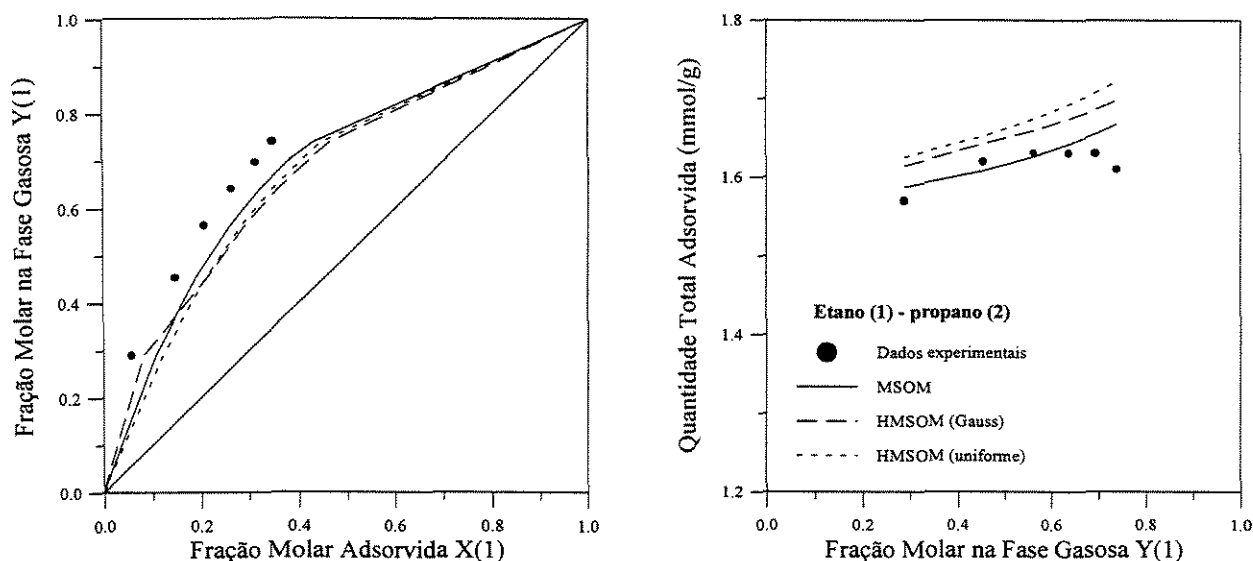


Figura V.38. Diagrama de equilíbrio de adsorção do binário etano-propano, em S-115 a 300K e 345 kPa. Dados de ABDUL-REHMAN et. al. (1990).

O sistema 3 contém ainda três ternários. O primeiro deles, formado por metano-etano-propano, é apresentado na forma gráfica, onde as frações molares e a quantidade total adsorvida são dispostas em função do aumento da fração molar de metano na fase gasosa mantendo-se a relação entre as frações molares de etano e propano ($Y_{\text{etano}}/Y_{\text{propano}}$) igual a 2,77.

Observa-se que a fração molar adsorvida de etano cruza a região $X = Y$, indicando que a seletividade do sólido é alterada com a composição da mistura, caracterizando grande desvio da idealidade, numa mistura formado por componentes adjacentes de uma série homóloga, para a qual se espera um caráter ideal. Na região de baixa diluição de metano ($Y_{\text{metano}} < 0.5$) as frações de etano adsorvida são menores que a sua fração na fase gasosa, invertendo-se com o aumento da fração de metano. Curioso perceber que os modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios, nas formas homogênea e heterogênea, os quais subestimavam as frações adsorvidas de metano, nos respectivos binários, neste ternário superestima a fração molar do mesmo componente. Em relação à quantidade total adsorvida observa-se que a capacidade adsorptiva do sólido é reduzida em relação à capacidade apresentada nos respectivos binários. As Figuras V.39 e V.40 apresentam o desempenho dos modelos na predição do referido ternário.

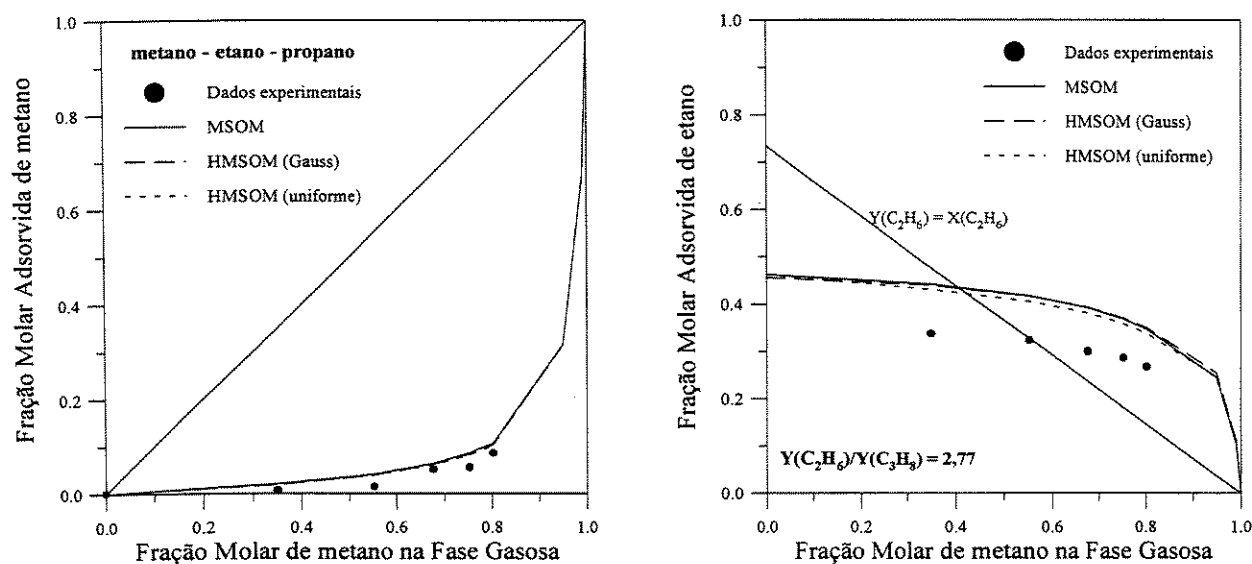


Figura V.39. Variação da fração molar adsorvida de metano e etano em função da fração molar de metano na fase gasosa na adsorção do ternário metano-etano-propano em S-115 a 345 kPa.

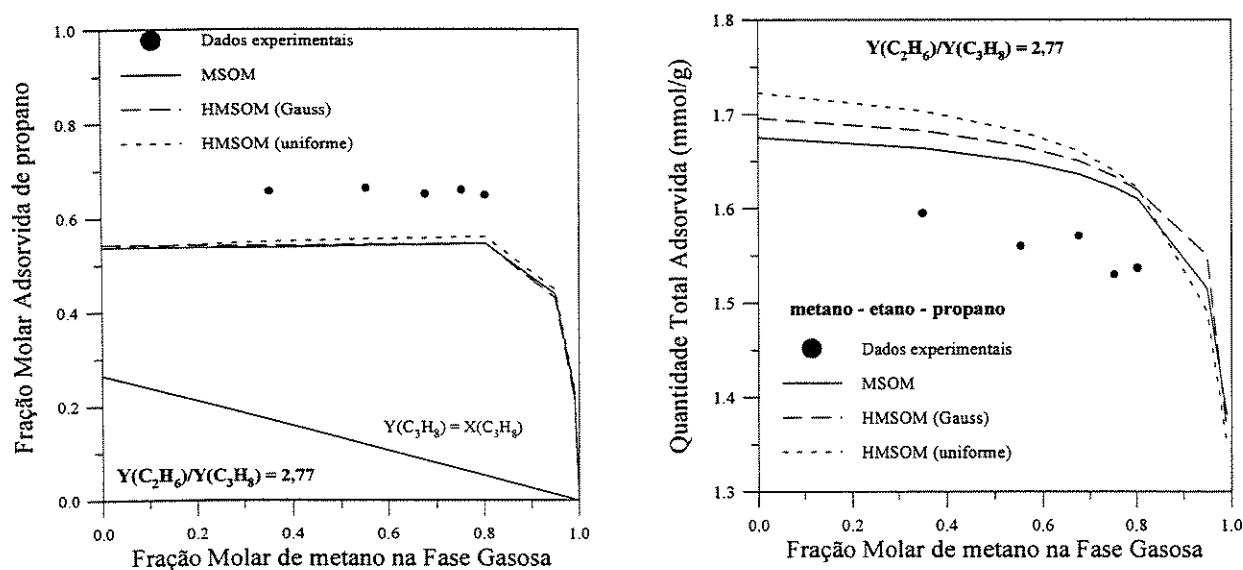


Figura V.40. Fração molar de propano e quantidade total adsorvida em função da composição da fase gasosa, na adsorção de metano-etano-propano em S-115 a 300 K e 345 kPa.

Os desvios relativos médios observados na predição do ternário formado por metano-etano-propano são apresentados na Tabela V.23.

Tabela V.23. Desvios médios relativos apresentados pelos modelos na predição da adsorção do ternário metano-etano-propano, em S-115 a 300 e 345 kPa.

Modelo	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} \text{ (%)}$			$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} \text{ (%)}$
	metano	etano	propano	
MSOM	105,5	30,0	17,2	5,0
HMSOM (Gauss)	94,7	30,3	16,9	5,9
MSOM (uniforme)	91,6	26,6	15,0	6,6

Os resultados da predição do ternário formado por metano-etano-n.butano são representados nas Figuras V.41 e V.42, onde as frações molares de cada um dos componentes na fase adsorvida bem como a quantidade total adsorvida do ternário são expressas em função do aumento da quantidade de metano na fase gasosa, mantendo-se a relação entre etano-n.butano em 3,76.

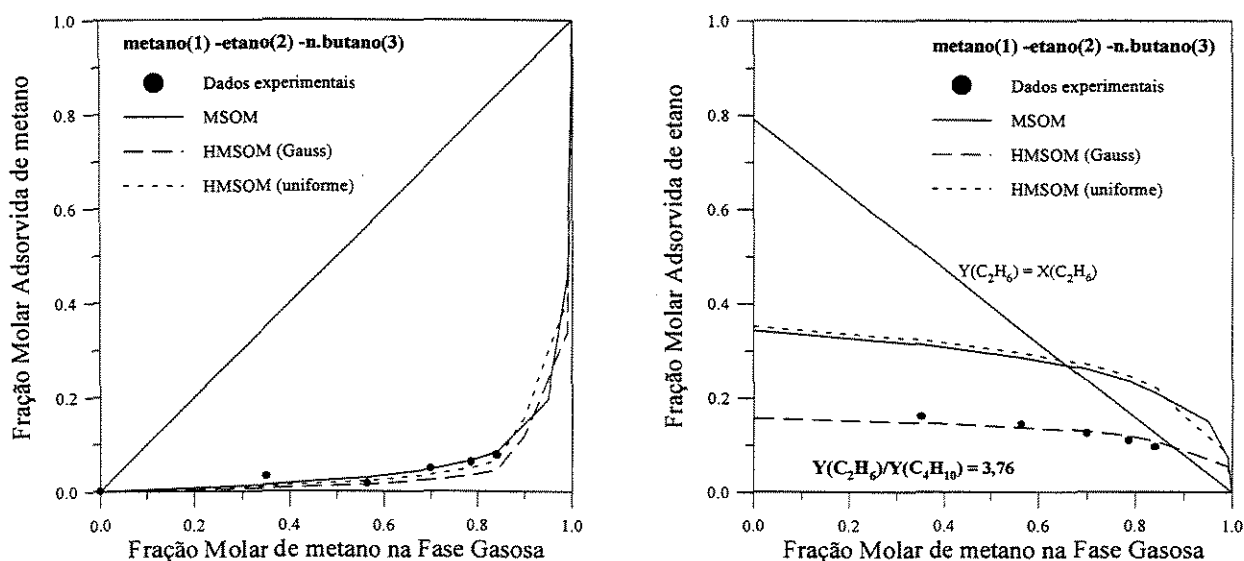


Figura V.41. Fração molar adsorvida de metano e etano no ternário formado por metano-etano-n.butano, em S-115 a 300 K e 345 kPa. Dados de ABDUL-REHMAN et al. (1990).

Observa-se que o modelo heterogêneo utilizando a distribuição de Gauss assimétrica apresenta um desempenho superior aos modelos na forma homogênea e heterogênea utilizando a

distribuição uniforme na predição da fração molar adsorvida dos componentes. Em relação à predição da quantidade total adsorvida, a qual é menor que àquela observada pelos respectivos binários, o modelo heterogêneo com distribuição de Gauss tem desempenho inferior aos outros dois modelos testados. Os desvios relativos médios, são apresentados na Tabela V.24.

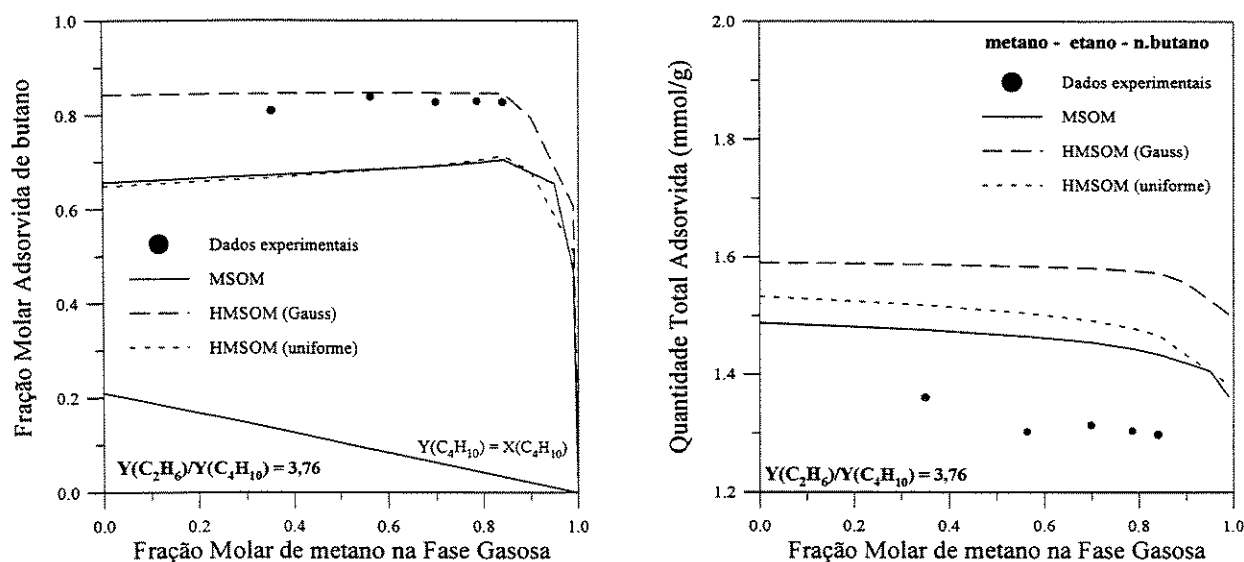


Figura V.42. Diagramas de equilíbrio na adsorção de metano-etano-n.butano em S-115.

Tabela V.24. Desvios médios relativos apresentados pelos modelos na predição da adsorção do ternário metano-etano-propano, em S-115 a 300 e 345 kPa.

Modelo	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} (\%)$			$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} (\%)$
	metano	etano	n.butano	
MSOM	29,4	108,4	16,4	10,6
HMSOM (Gauss)	45,7	7,7	2,5	20,2
MSOM (uniforme)	32,3	116,9	16,2	13,5

No caso do ternário metano-propano-n.butano observa-se que metano praticamente não é adsorvido em toda a faixa de composição.

O comportamento da quantidade total adsorvida do ternário, bem como da fração molar de metano, são apresentados na Figura V.43.

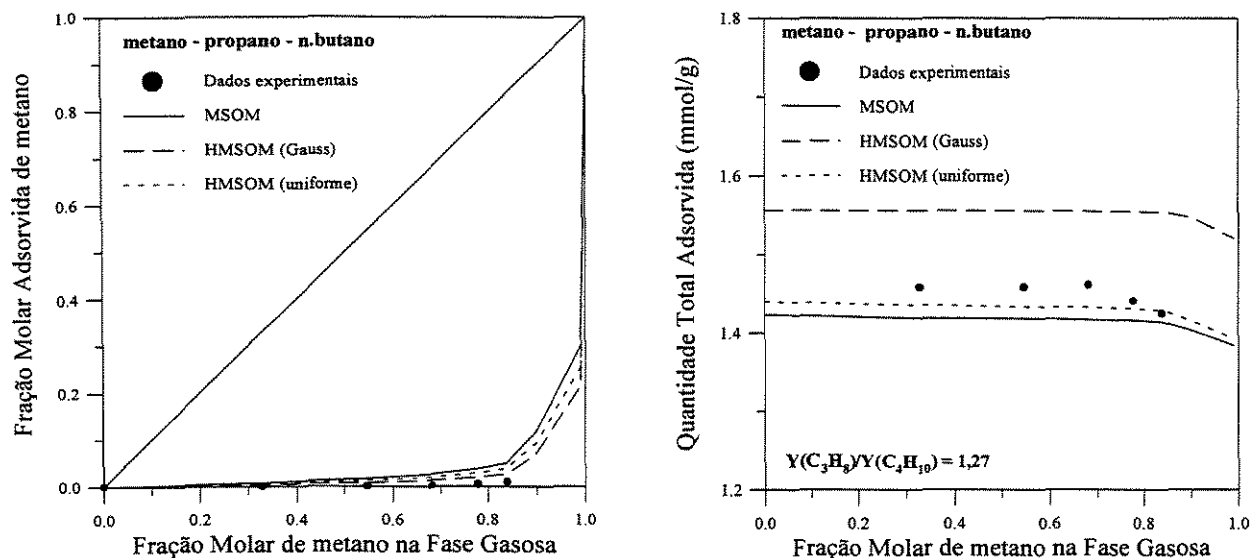


Figura V.43. Adsorção de metano-propano-n.butano em S-115 a 300 K e 345 kPa. Dados experimentais (ABDUL-REHMAN et al., 1990) e resultados da predição pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea e heterogênea.

Fortes efeitos de mistura também são observados na fração molar adsorvida de propano. Como pode-se observar na Figura V.44, a fração molar adsorvida de propano é menor que sua fração molar na fase gasosa, na região de baixa fração molar de metano na fase gasosa, invertendo-se com o aumento de metano na fase gasosa. O comportamento qualitativo da mistura é predito pelos modelos testados. A Figura V.44 apresenta o desempenho dos modelos na predição das frações molares adsorvidas de propano e n.butano.

A Tabela V.25 apresenta os desvios relativos médios observados na predição do referido ternário.

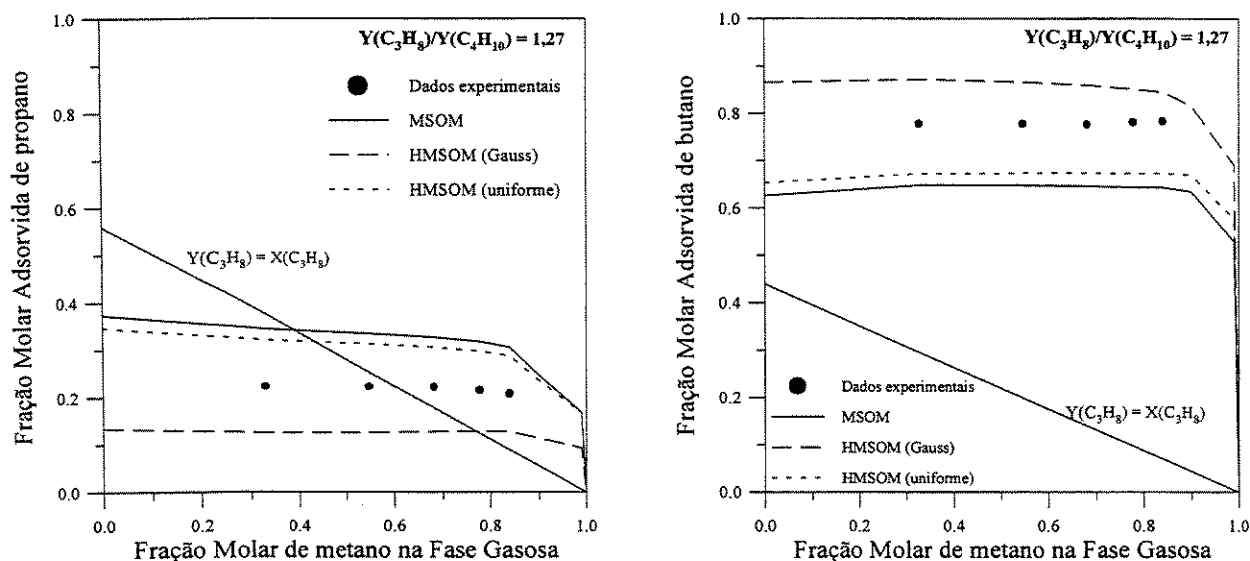


Figura V.44 Diagramas de equilíbrio XY na adsorção do ternário metano-propano-n.butano.

Tabela V.25. Desvios médios relativos apresentados pelos modelos na predição da adsorção do ternário metano-etano-propano, em S-115 a 300 e 345 kPa.

Modelo	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} (\%)$			$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} (\%)$
	metano	Propano	n.butano	
MSOM	>751	49,8	17,1	2,2
HMSOM (Gauss)	>342	41,5	10,2	7,4
MSOM (uniforme)	>553	40,2	13,5	1,2

Sistema 4

A Figura V.45 apresenta os resultados obtidos, bem como os dados experimentais reportados por REICH et al. (1980), relativos à fração molar adsorvida de metano observada na adsorção do binário metano-etano em carvão ativado a temperatura de 212 K e diferentes condições de pressão.

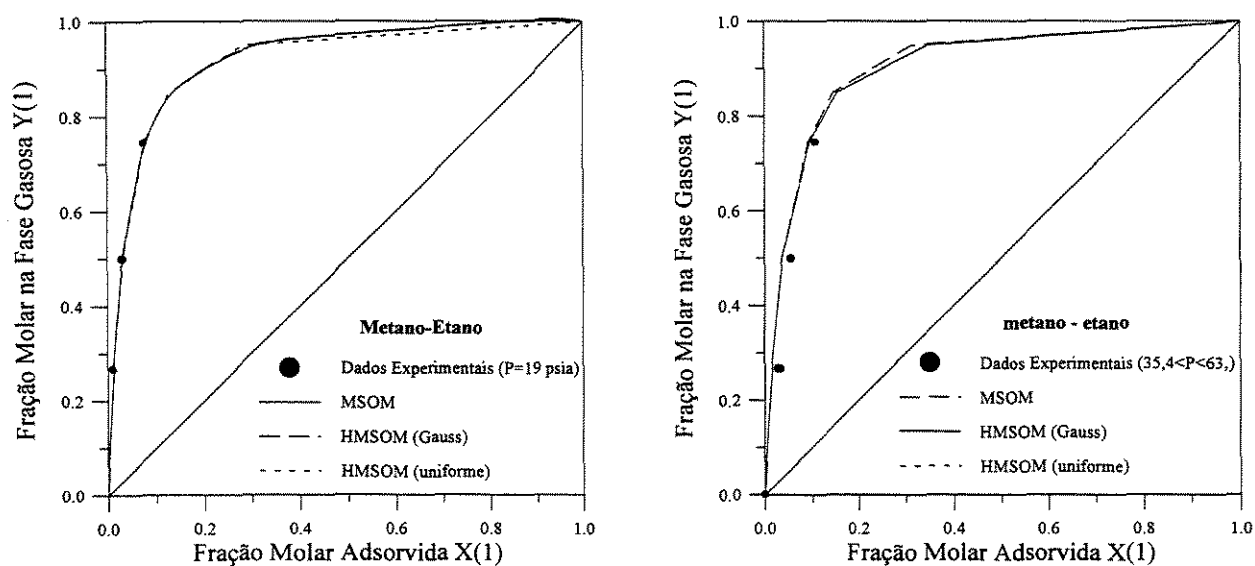


Figura V.45. Diagrama de equilíbrio da adsorção de metano-etano, em carvão ativado a temperatura de 212 K.

O incremento da capacidade adsorviva do sólido com o aumento da pressão do sistema, o qual é esperado, foi observada experimentalmente e previsto pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea e heterogênea testadas, como pode ser observado na Figura V. 46.

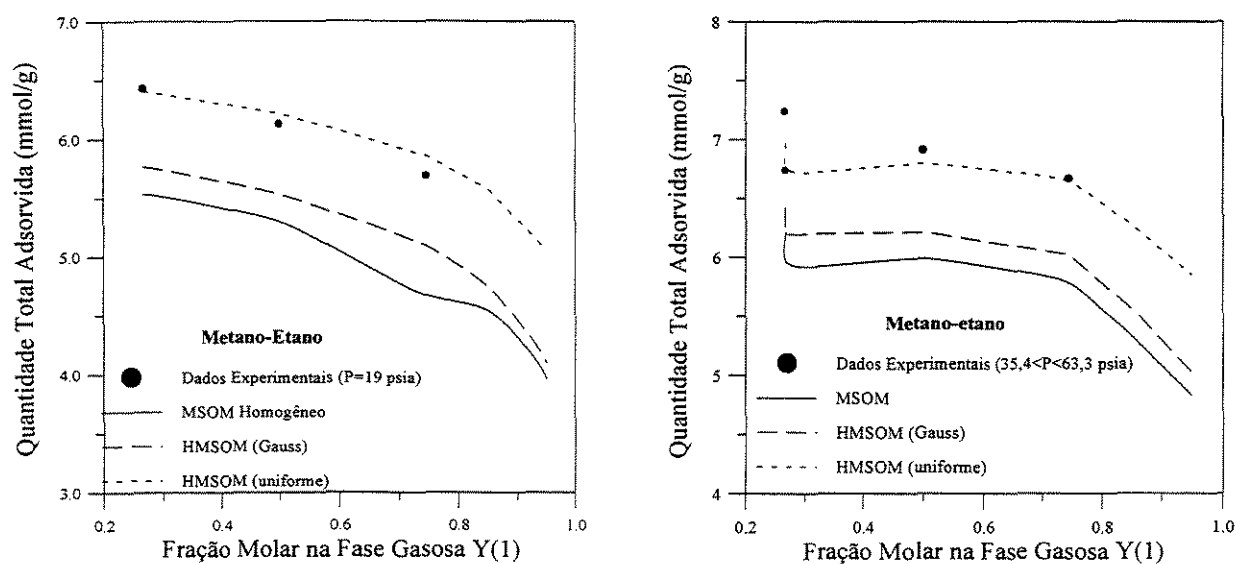


Figura V.46. Quantidade total adsorvida do binário metano-etano a 212 K em carvão ativado.

Apesar de etileno possuir um quadrupolo, não se observa um acentuado efeito de mistura. O que observa nas Figuras V.47 e V.48, apresentadas a seguir, é o ótimo desempenho dos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios em ambas as formas testadas, homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM) na predição da adsorção da mistura metano(1)-etileno(2), em carvão ativado a temperatura de 212 K.

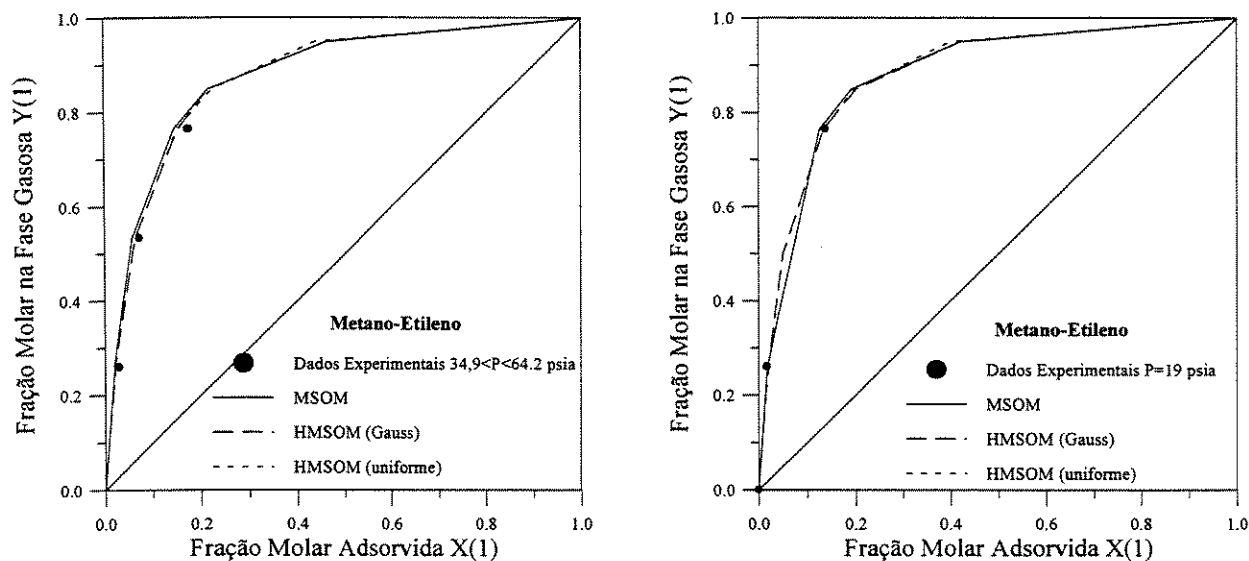


Figura V.47. Fração molar adsorvida *versus* fração molar na fase gasosa.

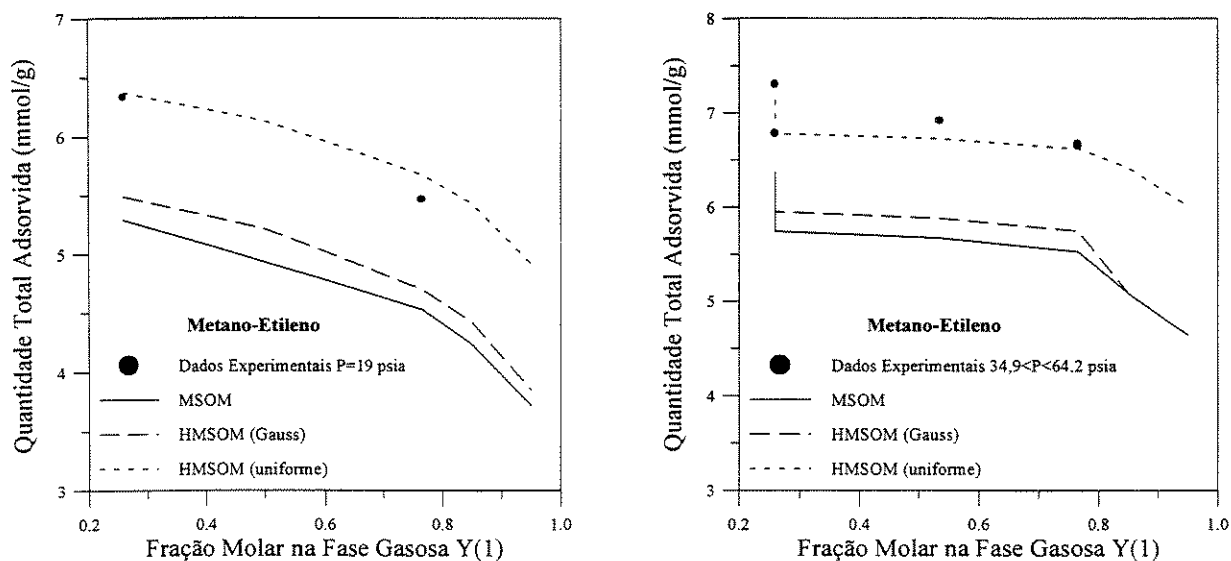


Figura V.48. Quantidade total adsorvida em função da composição do gás.

O outro binário estudado neste sistema é constituído por etano e etileno. Ao contrário do que se observa na adsorção desta mistura em zeólita 13X, Sistema 1 discutido anteriormente, a adsorção de etano é privilegiada em relação ao etileno. Os dados experimentais utilizados estão disponíveis em diferentes pressões.

Observa-se uma equivalência entre os modelos na predição da fração molar adsorvida e uma superioridade do modelo heterogêneo (HMSOM) utilizando a distribuição uniforme, na predição da quantidade total adsorvida, em todas as pressões reportadas.

Os dados experimentais bem como os resultados da simulação pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea (MSOM), e heterogênea (HMSOM) utilizando as distribuições de Gauss assimétrica e uniforme, para avaliar a probabilidade de cada região do sólido ("patch"), podem ser visualizados nas Figuras V.49 V.50. e V.51.

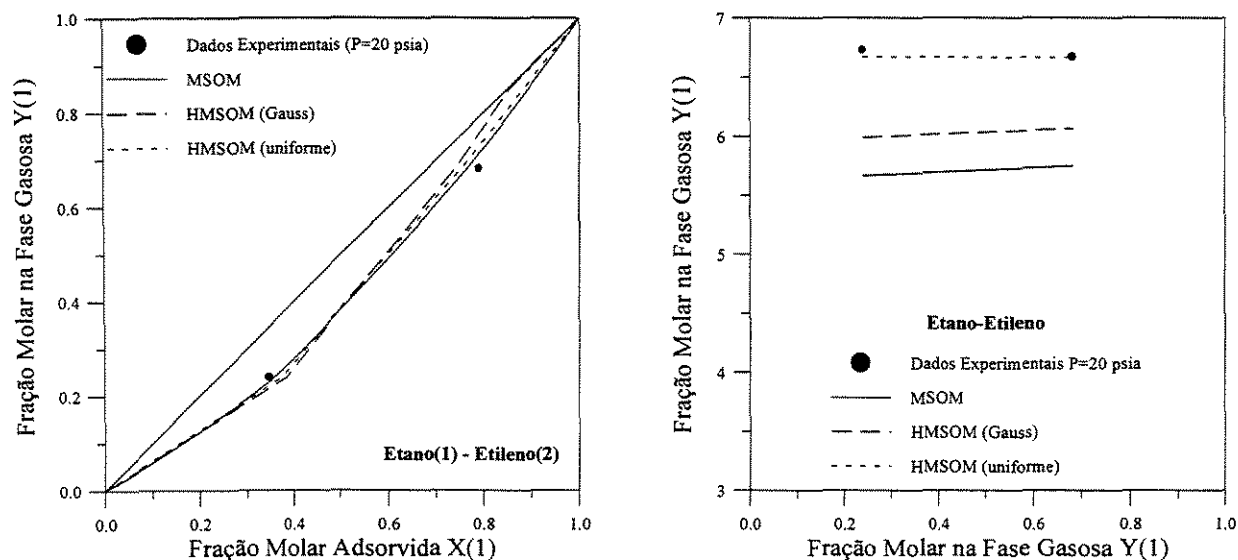


Figura V.49. Diagramas de equilíbrio da adsorção de etano-etileno, em carvão ativado a pressão de 20 psia e 212,7 K. Dados de REICH et al. (1980).

De maneira geral, observa-se um bom desempenho de todos os modelos na predição da fração molar adsorvida da misturas constituintes deste sistema, metano-etano, metano-etileno e etano-etileno, nas pressões reportadas. No entanto, o desempenho do modelo heterogêneo

utilizando a distribuição uniforme sobressaiu-se na predição da quantidade total adsorvida, em relação aos equivalentes modelos homogêneo (MSOM) e heterogêneo utilizando a distribuição uniforme.

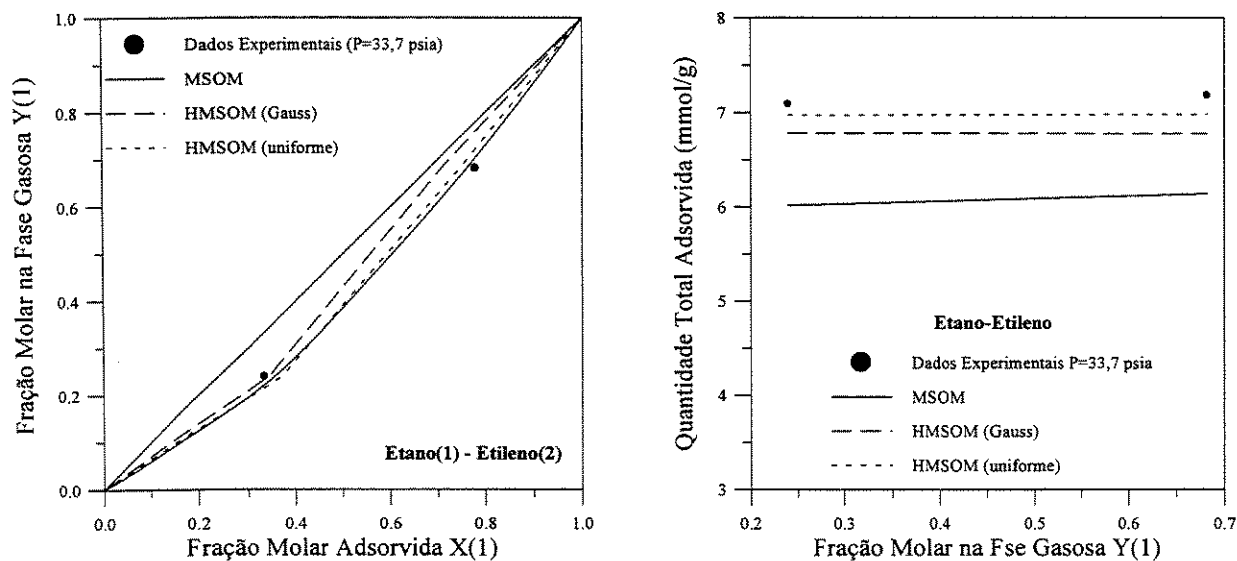


Figura V.50. Fração molar e quantidade adsorvida do binário etano-etileno a 33,7 psia.

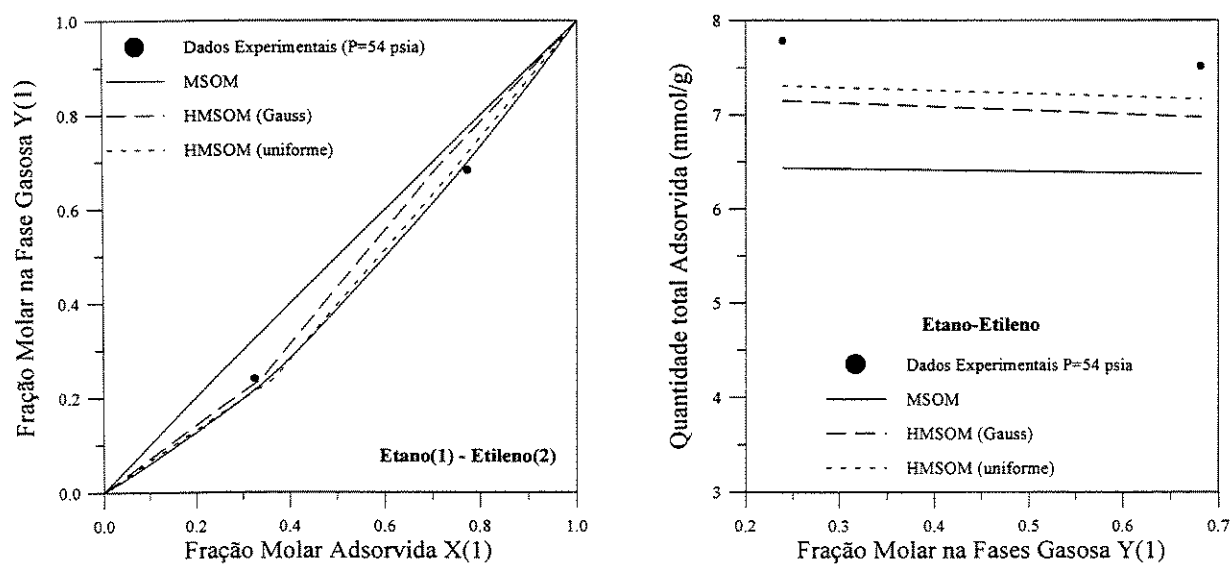


Figura V.51. Dados experimentais e resultados da predição da adsorção de etano-etileno, em carvão ativado a temperatura de 212,7 K e pressão de 54 psia.

Sistema 5

Este sistema é composto por binários constituídos de moléculas bastante diferentes entre si, um alceno cíclico, um aromático e uma cetona, os quais podem ser caracterizados por apolar, fracamente polar e muito polar, respectivamente.

No caso do binário constituído por metilciclohexano-tolueno verifica-se o efeito da mistura na redução da capacidade adsorptiva da mistura em especial na região de baixa concentração de metilciclohexano. No entanto, a preferência adsorptiva do sólido pela molécula de tolueno é verificada em toda a faixa de composição. A Figura V.52 apresenta os dados experimentais, bem como os resultados da predição da adsorção desta mistura, ocorrida em carvão a 298,15 K e pressão subatmosférica ($P=10^{-4}$ atm), pelos modelos testados.

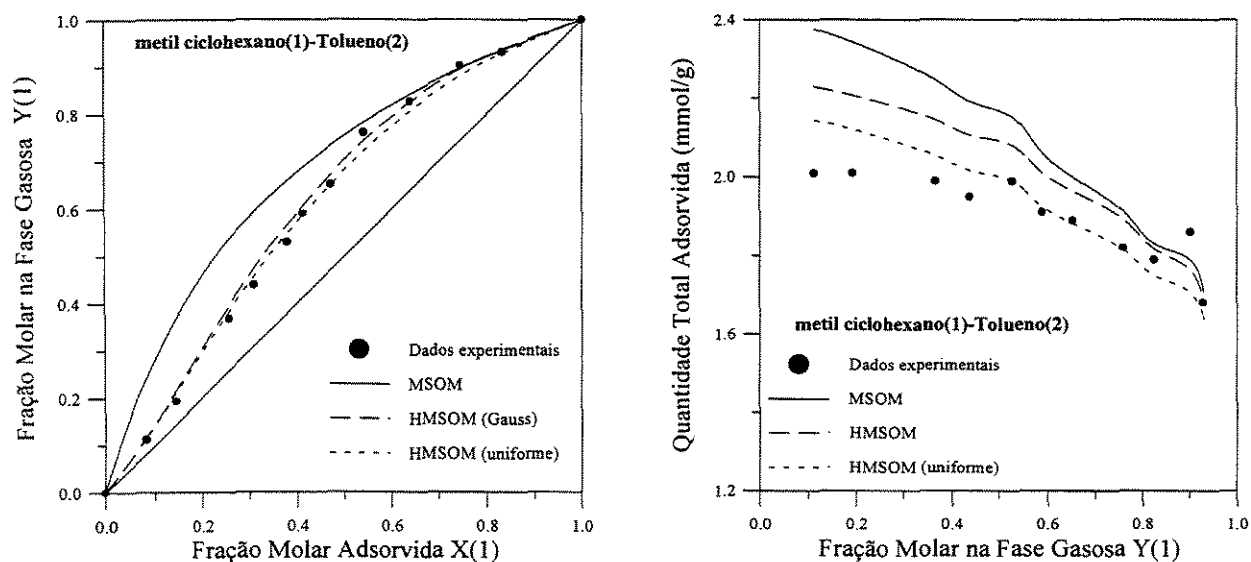


Figura V.52. Diagrama de equilíbrio na adsorção de metilciclohexano-tolueno, em carvão ativado a 298,15 K e pressão de 10^{-4} atm. (Dados experimentais YU e NERETNIEKS, 1990)

Pode-se observar ainda, na Figura V.52, que ambos os modelos heterogêneos, utilizando as distribuições de Gauss assimétrica e uniforme, apresentam um desempenho superior ao equivalente modelo homogêneo (MSOM).

Em relação ao binário que contém metilciclohexano e isobutilmetilcetona observa-se o mesmo efeito de redução da capacidade adsorviva do sólido, porém em praticamente toda a faixa de composição da fase gasosa, observa-se uma forte seletividade do sólido pela última molécula, em especial na região de diluição de metilciclohexano. No entanto, ao contrário do que observa-se na mistura anterior, neste caso os modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios, nas formas homogênea e heterogênea, apresentam desempenhos equivalentes, em especial no que tange à predição da quantidade total adsorvida.

Na Figura V.53 apresenta-se os resultados obtidos na predição da adsorção deste binário.

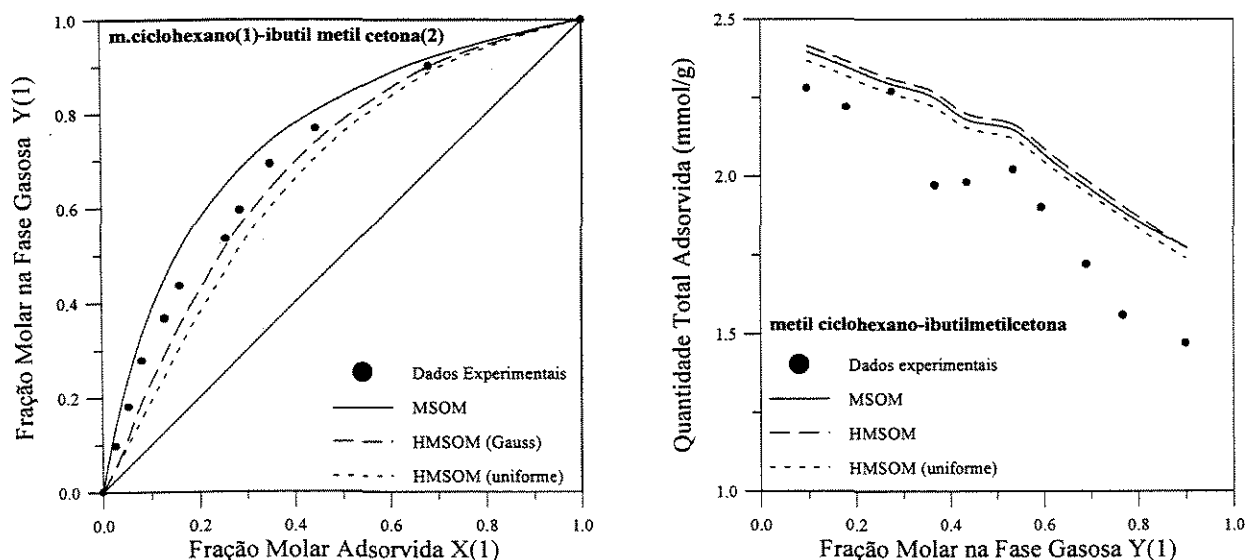


Figura V.53. Fração molar e quantidade total adsorvida da mistura metilciclohexano-isobutilmetilcetona, em carvão ativado a 298,15 K e 10^{-4} atm. Dados de YU e NERETNIEKS (1990).

Em relação ao binário formado pelas duas moléculas polares, tolueno e isobutilmetilcetona, observa-se através da Figura V.54 um grande desvio da idealidade marcado por azeotropismo na região de baixa fração molar de tolueno na fase gasosa, o qual não é predito por nenhum dos modelos testados. Também na variável quantidade total adsorvida pode-se verificar o forte desvio da idealidade, o qual no entanto é observado na região de alta fração molar de tolueno na fase gasosa. De maneira similar ao observado no binário metilciclohexano-tolueno, os modelos de

Ocupação de Múltiplos Sítios com inclusão do efeito de heterogeneidade energética do sólido (HMSOM) apresentam desempenho superior ao equivalente modelo homogêneo (MSOM).

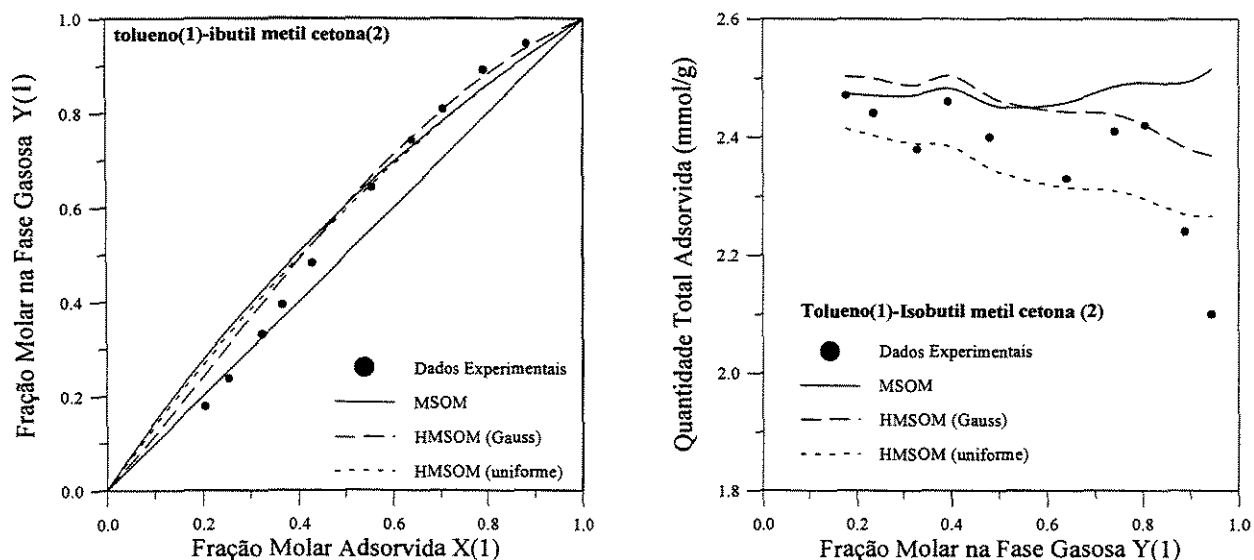


Figura V.54 Dados da adsorção de tolueno-isobutilmetilcetona a temperatura de 298,15 K e pressão de 10^{-4} atm, em carvão ativado.

O sistema 5 contém ainda um ternário formado por metilciclohexano, tolueno e isobutil metilcetona, cujos resultados são apresentados de forma parcial nos gráficos de fração molar adsorvida *versus* fração molar de metilciclohexano na fase gasosa mantendo-se a relação $Y(3)/Y(2) \cong 1,18$, e na totalidade dos dados na forma de tabela, com os respectivos erros relativos.

As Figuras V.55 e V.56, apresentam os resultados da predição da adsorção do ternário pelos modelos testados.

O comportamento fortemente não ideal esperado para esta mistura pode ser percebido pela indicação de uma possível inversão de seletividade ocorrida para o componente 2 (tolueno), na região de baixa fração molar de metil ciclohexano na fase gasosa, Figura V.56. Esta inversão de seletividade está evidenciada nos dados completos, os quais estão contidos no cálculo dos desvios médios relativos, apresentados na Tabela V.26. Também observa-se o efeito de mistura na

redução da quantidade total adsorvida, como já discutido no caso dos binários. Da mesma forma verificada nos respectivos binários, o modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios utilizando a distribuição uniforme para descrever a probabilidade de cada região do sólido (“patch”) apresenta um desempenho superior aos outros dois modelos na predição da quantidade total adsorvida, como pode ser observado na Figura V.55, apresentada a seguir.

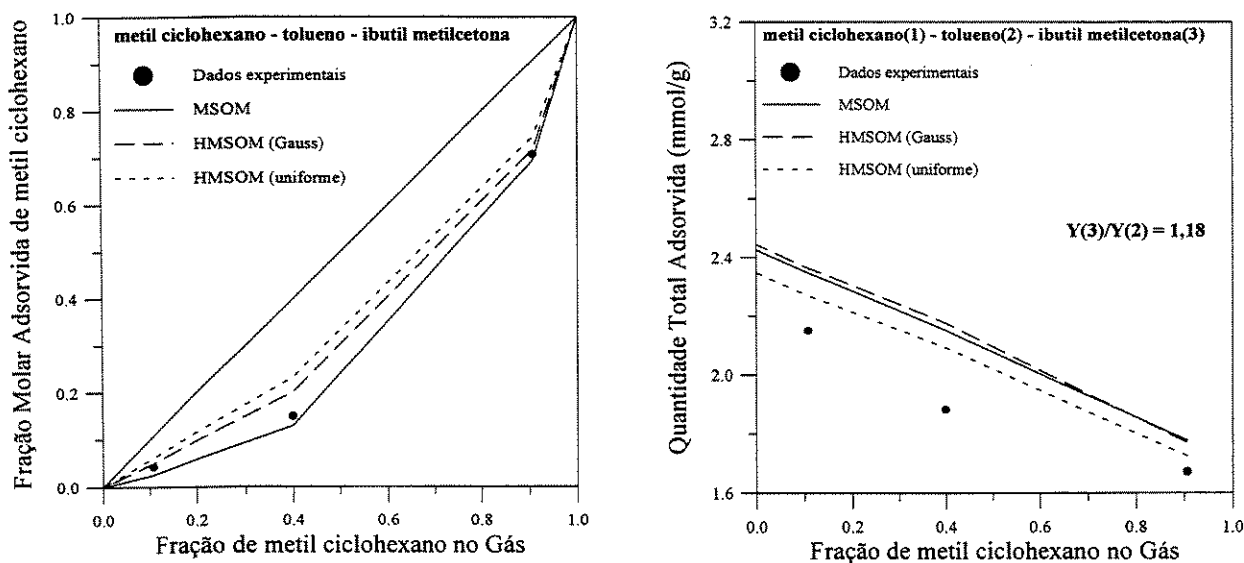


Figura V.55. Diagrama de equilíbrio na adsorção do ternário do sistema 5.

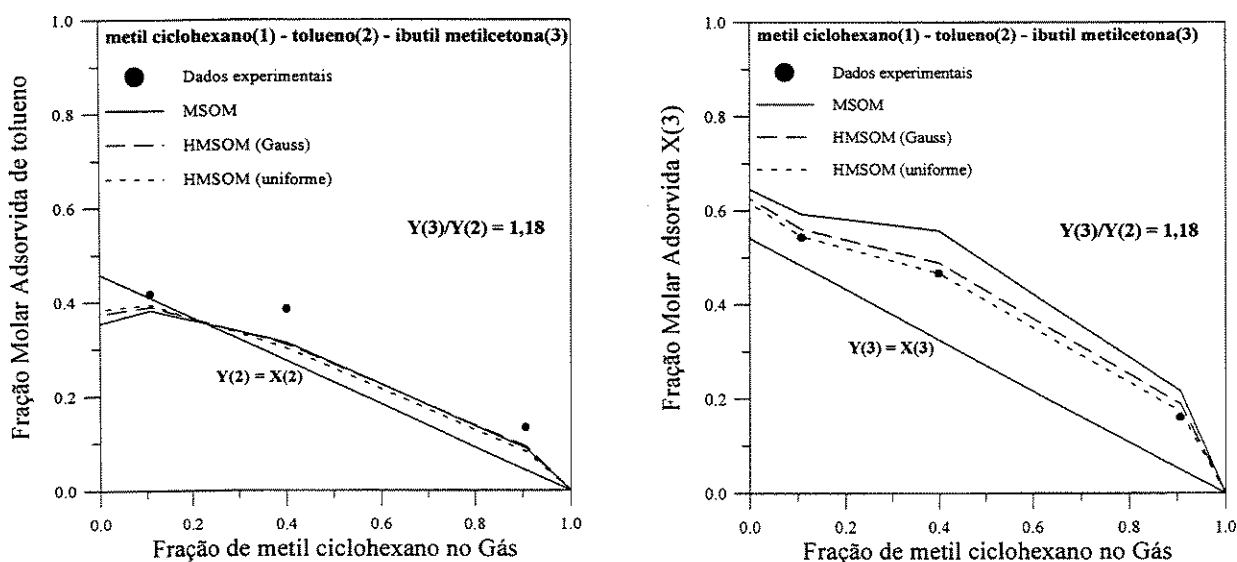


Figura V.56. Dados experimentais e resultados preditos na adsorção do ternário do sistema 5.

Tabela V.26. Desvios médios relativos apresentados pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios, nas formas homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM), na predição da adsorção do ternário metilciclohexano(1)-tolueno(2)-isobutilmetilcetona(3). (13 pontos experimentais).

Modelo	$\frac{X_{exp} - X_{cal}}{X_{exp}}$ (%)			$\frac{n_{exp} - n_{cal}}{n_{exp}}$ (%)
	1	2	3	
MSOM	32,0	22,4	19,4	11,5
HMSOM (Gauss)	35,2	19,6	4,9	15,8
MSOM (uniforme)	26,8	19,7	7,7	7,6

Vale ressaltar que as oscilações da quantidade total adsorvida, nos binários deste sistema, apresentadas nos gráficos V.52, V.53 e V.54, são referentes à variação de pressão ocorrida nos dados experimentais.

A seguir apresenta-se, na Tabela V.27, os desvios relativos médios resultantes da predição das diversas misturas binárias testadas, pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM), utilizando as funções de distribuição de probabilidade de Gauss assimétrica e uniforme .

De maneira geral, pode-se observar pela Tabela V.24, que a inclusão do efeito de heterogeneidade energética no modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios melhora a predição da quantidade total adsorvida. Tal fato pode ser explicado pela inclusão de dois parâmetros no modelo, os quais, como já mencionado, melhoraram a correlação dos dados experimentais e funcionam como uma reparametrização, diminuindo a covariância entre os parâmetros e favorecendo em especial a correlação dos dados na região de saturação, responsável pela boa predição da capacidade total adsorvida das misturas.

Por outro lado observa-se que os modelos heterogêneos obtiveram um desempenho destacado, em relação ao modelo equivalente homogêneo na predição do comportamento das misturas, na adsorção onde o sólido era carvão ativado. Tal fato é bastante representativo uma vez que, dentre os sólidos estudados, o carvão ativado é o único que apresenta uma ampla distribuição de tamanho de poro, caracterizando heterogeneidade da superfície.

Tabela V.27. Desvios médios ocorridos na predição da adsorção, dos diversos binários testados, pelos modelos de ocupação de múltiplos sítios nas formas homogênea e heterogênea.

Binário (Sistema)	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} \text{ (%)}$			$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} \text{ (%)}$		
	MSOM	HMSOM (Gauss)	HMSOM (uniforme)	MSOM	HMSOM (Gauss)	HMSOM (uniforme)
i.C ₄ H ₁₀ -C ₂ H ₄ (1)	12,1	12,7	12,2	3,7	2,6	2,4
iC ₄ H ₁₀ -C ₂ H ₆ (1)	25,9	21,8	24,8	6,4	4,8	5,9
C ₂ H ₄ -CO ₂ (1)	8,0	16,5	14,1	6,4	0,6	0,4
C ₂ H ₆ -C ₂ H ₄ (1)	13,7	6,6	12,5	1,6	2,1	3,5
CO ₂ -H ₂ S (2)	12,7	17,9	27,1	3,5	6,5	2,4
C ₃ H ₈ -CO ₂ (2)	22,8	12,1	27,6	13,7	6,4	12,8
C ₃ H ₈ -H ₂ S (2)	30,9	31,0	44,8	12,6	13,9	15,5
CH ₄ -C ₂ H ₆ (3)	16,7	16,7	19,9	2,6	2,6	5,1
CH ₄ -C ₃ H ₈ (3)	28,9	24,8	29,2	14,1	13,3	13,6
CH ₄ -C ₄ H ₁₀ (3)	36,6	38,2	41,3	7,9	7,9	7,2
C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ (3)	34,2	38,0	46,3	1,3	2,9	3,9
CH ₄ -C ₂ H ₆ (4)	3,2	5,5	2,6	15,1	10,2	1,6
CH ₄ -C ₂ H ₄ (4)	23,7	17,6	17,6	16,6	13,5	1,3
C ₂ H ₆ -C ₂ H ₄ (4)	16,2	7,6	5,3	5,3	6,7	8,1
C ₇ H ₁₄ -C ₇ H ₈ (5)	26,7	6,7	3,8	8,6	5,6	3,0
C ₇ H ₁₄ -C ₆ H ₁₄ O (5)	22,8	25,5	41,7	10,8	11,6	9,4
C ₇ H ₈ -C ₆ H ₁₄ O (5)	14,8	9,4	13,2	5,1	3,9	2,9

Com relação à forma da função de distribuição de probabilidade, pode-se dizer que a capacidade preditiva do modelo não é fortemente afetada pela mesma, como já havia sugerido SIRCAR e MYERS (1984).

Devido à falta de dados experimentais dos componentes puros dentro da região de saturação, verificada na maioria dos sistemas estudados, a predição dos modelos foi prejudicada, uma vez que os parâmetros dos modelos são fortemente afetados pelos dados experimentais nesta região. Em alguns casos, em especial dos binários do sistema 3, os dados experimentais dos componentes puros não cobrem a faixa de pressão utilizada na adsorção dos binários.

CAPÍTULO VI

EFEITO DO TAMANHO DA MOLÉCULA NA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE

VI.1 - INTRODUÇÃO

É indiscutível a importância do tamanho das moléculas na adsorção de misturas. O tamanho da molécula é a variável responsável pela capacidade de saturação do sólido. Uma vez que, mesmo sólidos com grande regularidade de poros, como as zeólitas, possuem cavidades com diferentes diâmetros, o tamanho da molécula dita a capacidade da mesma se adsorver ou não na totalidade dos poros. Dependendo do tamanho, as moléculas podem também obstruir a adsorção de outras moléculas em sítios vizinhos.

Na teoria de soluções vários modelos como, por exemplo, o modelo Flory-Huggins, o qual foi proposto para sistemas nos quais as moléculas envolvidas diferem substancialmente no tamanho, predizem bem o comportamento do equilíbrio líquido-vapor (VLE) para uma ampla gama de sistemas. No entanto, a teoria e correlações equivalentes ainda não estão desenvolvidas para o equilíbrio de gases na adsorção (VAE).

O efeito do tamanho na adsorção de misturas é especialmente aparente em condições de alta fração de cobertura. Tal fato é esperado uma vez que a densidade do fluido adsorvido aproxima-se da densidade de líquido em condições de altas frações de cobertura, e misturas líquidas de moléculas dissimilares apresentam comportamento não ideal. As mesmas causas da não idealidade nas misturas líquidas, tais como diferenças de polaridade e/ou diferenças no tamanho e forma das moléculas, são aplicadas à fase adsorvida, com um complicador: o efeito do campo gerado pelo sólido, o qual apresenta, como já discutido anteriormente, caráter heterogêneo, quer seja na distribuição de tamanho de poros, quer seja na distribuição de energia dos sítios.

DUNE e MYERS (1994) apresentam um interessante estudo do efeito da diferença no tamanho das moléculas na adsorção de binários. Os autores comparam os modelos de Solução

Ideal (IASM), o modelo denominado Langmuir de Múltiplos Sítios (MSL) e também um modelo baseado na teoria de exclusão parcial. O modelo MSL é obtido do Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios proposto por NITTA et al. (1984a), desconsiderando-se a existência de interação adsorvato-adsorvato, e também pode ser obtido do modelo MSOM apresentado por ROMANIELO, TAVARES E RAJAGOPAL (1992) simplesmente pela consideração de não existência de interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos em conjunto com a utilização de um número de coordenação muito elevado. Os resultados da simulação indicam que misturas de moléculas de tamanho diferente (razão de capacidade de saturação = 2,42), adsorvidas em sólidos porosos homogêneos apresentam desvio negativo da idealidade.

O efeito do tamanho da molécula sobre a capacidade preditiva do modelo de solução ideal (IAST), foi estudo por Sircar (1995).

Neste trabalho apresenta-se um estudo da importância relativa destes parâmetros, através da comparação dos modelos de Fowler-Guggenheim (MFG) e de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), nas formas homogênea e heterogênea, em sistemas onde a relação entre as capacidades adsorptivas das moléculas é superior a 1,55.

VI.2 - RELAÇÃO ENTRE OS MODELOS MFG E MSOM

Relembrando, o modelo de Fowler-Guggenheim, apresentado no Capítulo III, é um modelo estatístico o qual é caracterizado pela seguinte isoterma de adsorção de componente puro:

$$PK\phi^g = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(-\theta \frac{u}{RT}\right) \quad (\text{VI.1})$$

sendo K a constante de Henry, u o parâmetro de interação intermolecular e θ a fração de cobertura, calculada pela equação a seguir:

$$\theta = \frac{N}{M} = bn \quad (\text{VI.2})$$

na qual b é um parâmetro do modelo, similar ao co-volume e n é a quantidade adsorvida.

O modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) apresenta uma formulação semelhante ao modelo de Fowler-Guggenheim (MFG). No entanto, prevê que as moléculas, em função de seu tamanho e/ou orientação, ocupem mais de um único sítio. A isoterma deste modelo é expressa por:

$$PK\phi = \frac{\theta(1-\beta\theta)^{(r-1)}}{(1-\theta)^r} \exp\left(-\bar{a}\theta\frac{u}{RT}\right) \quad (\text{VI.3})$$

na qual K e u , têm o mesmo significado descrito para o modelo MFG, respectivamente a constante de Henry e o parâmetro de interação adsorvato-adsorvato, e β , θ e $\bar{a}$ são calculados como:

$$\beta = 2 \frac{(r-1)}{Zr} \quad (\text{VI.4})$$

$$\theta = \frac{rn}{M} \quad (\text{VI.5})$$

$$\bar{a} = \frac{r(Z-2)+2}{Z} \quad (\text{VI.6})$$

Em ambos os casos ϕ = coeficiente de fugacidade da fase gasosa.

Pode-se observar que quando $r = 1$, ou seja todas as moléculas ocupam apenas um único sítio do sólido, β se torna nulo e $\bar{a}$ fica igual a unidade. Neste caso, o modelo MSOM é idêntico ao modelo de Fowler-Guggenheim. Portanto, a característica que diferencia os dois modelos diz respeito apenas à inclusão do efeito de tamanho no modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios.

VI.3 - COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DOS MODELOS

A comparação dos dois modelos em relação à sua capacidade preditiva é realizada nas seguintes misturas:

- Isobutano-etileno e etileno-CO₂, isobutano-etano e etileno-etano, ambos zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa.
- Propano-CO₂ e propano-H₂S, ambos em H-mordenita a 303,15 K e pressões de 40,93 kPa e 8,13 kPa, respectivamente, mais o respectivo ternário na pressão de 13,35 kPa.

Os modelos são comparados nas suas formas homogênea e heterogênea a qual utiliza a função de distribuição de Gauss assimétrica.

VI.3.1 - Correlação dos Dados dos Componentes Puros

Apresenta-se, a seguir, os resultados da correlação dos dados experimentais pelo modelo de Fowler-Guggenheim nas formas homogênea (MFG) e heterogênea (HMFG), na forma gráfica.

Cabe ressaltar que, os resultados da correlação destes dados experimentais dos componentes puros, pelos modelos MSOM e HMSOM podem ser vistos nos Capítulos IV e V, respectivamente

Como pode-se observar pela Figura VI.1, o modelo de Fowler-Guggenheim na forma homogênea (MFG) apresenta uma boa correlação dos dados experimentais dos componentes puros.

Em relação ao modelo de Fowler-Guggenheim na forma heterogênea (HMFG), o procedimento adotado para estender o modelo à superfícies heterogêneas é o mesmo daquele já apresentado e discutido no capítulo anterior, quando utiliza-se a função de distribuição de Gauss assimétrica para contabilizar a probabilidade dos “patches”. A Figura VI.2 apresenta a desempenho apresentado pelo modelo na forma heterogênea (HMFG) na correlação dos dados experimentais dos componentes puros testados.

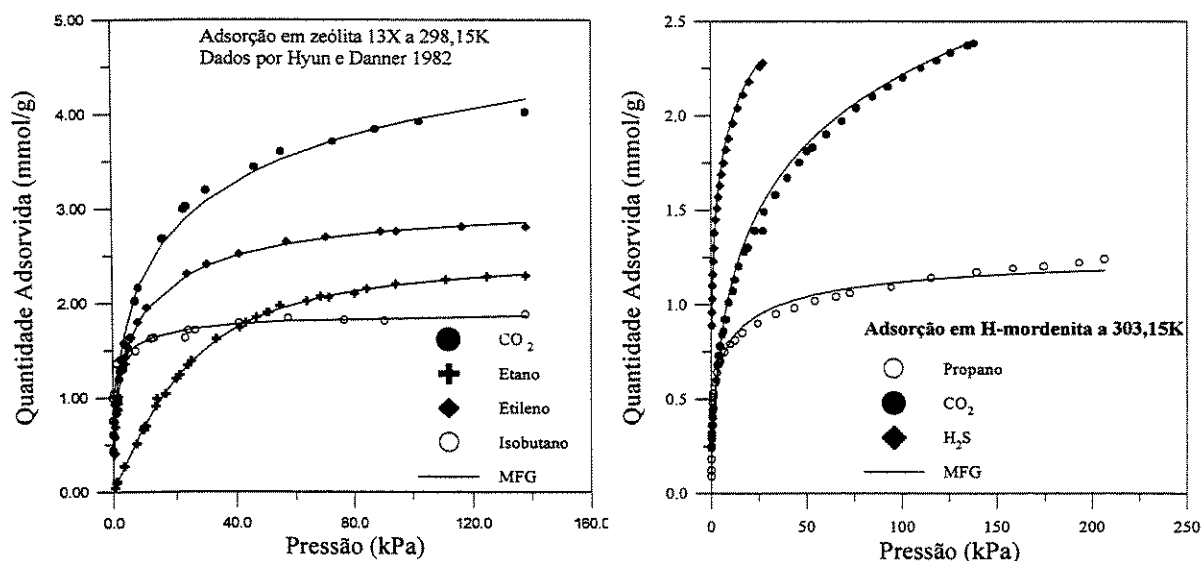


Figura VI.1. Correlação da adsorção de diversos componentes pelo modelo MFG.

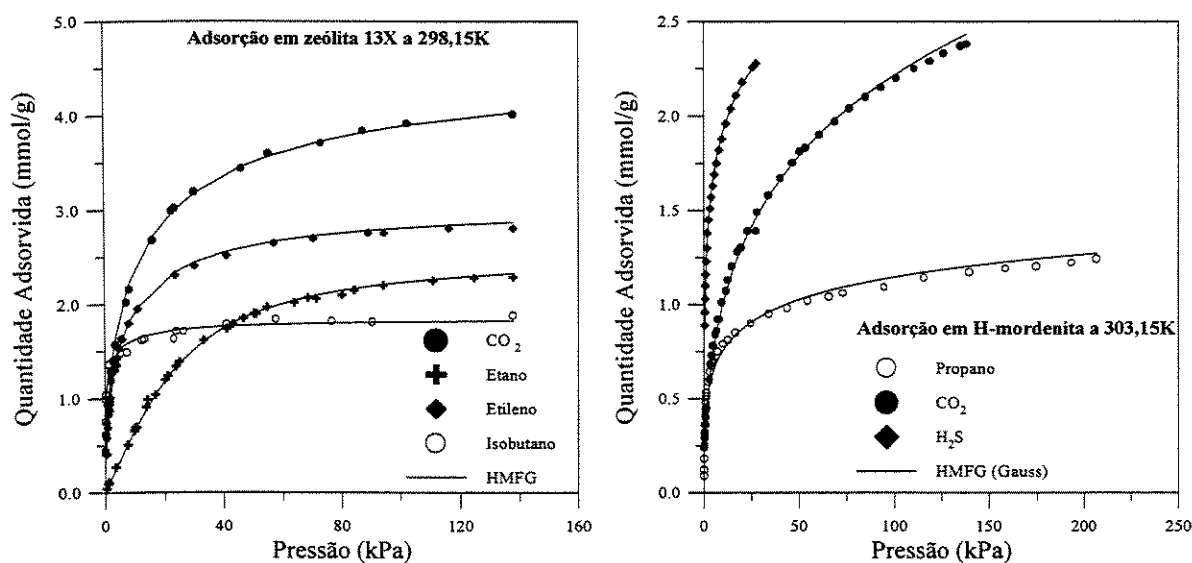


Figura VI.2 . Resultados da correlação dos dados experimentais de componentes puros pelo modelo de Fowler-Guggenheim na forma heterogênea (HMFG).

Os parâmetros relativos ao modelo de Fowler-Guggenheim, na forma homogênea (MFG), são apresentados nas Tabelas VI.1 e VI.2 .

Tabela VI.1. Parâmetros estimados da adsorção de etano, etileno, isobutano e CO₂, em zeólita 13X a 298,15 K, pelo modelo de Fowler-Guggenheim na forma homogênea (MFG).

Componente	K [kPa ⁻¹]	b [g/mmol]	u/R [K]
Etano	0,0295	0,3893	256,57
Etileno	0,5370	0,3222	-603,24
Isobutano	44,8503	0,5193	-1619,48
CO ₂	0,3339	0,1608	-1392,36

Tabela VI.2. Parâmetros estimados pelo modelo MFG na adsorção em H-mordenita a 303,15 K.

Componente	K [kPa ⁻¹]	b [g/mmol]	u/R [K]
Propano	1,5683	0,7824	-1069,40
H ₂ S	0,6064	0,1000	-6508,65
CO ₂	0,025	0,0550	-7253,41

Um resultado típico da análise estatística, incluindo desvio padrão e matriz de covariância entre s parâmetros, obtido na correlação dos dados experimentais de adsorção, utilizando-se este modelo, é apresentado na Tabela VI.6

Tabela VI.3. Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de CO₂, em zeólita 13X a 303,15 K, pelo modelo de Fowler-Guggenheim homogêneo(MFG).

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância dos parâmetros		
		K [k Pa ⁻¹]	b [g/mmol]	u/R [K]
K [kPa ⁻¹]	0,0648	1	0,906	0,862
b [g/mmol]	0,043	0,906	1	0,995
u/R [K]	601,61	0,862	0,995	1

A seguir são apresentados, nas Tabelas VI.4 e VI.5, os parâmetros obtidos da correlação dos dados experimentais pelo modelo de Fowler Guggenheim na forma heterogênea.

Tabela VI.4. Parâmetros do Modelo de Fowler-Guggenheim para Superfícies heterogêneas (HMFG), na adsorção em zeólita 13X a 298,15 K.

Espécie	b [g/mmol]	u/R [K]	K^0 [k Pa ⁻¹]	ε^0/k [K]	σ [K]
C ₂ H ₆	0,387	309,89	0,020	1462,82	111,06
C ₂ H ₄	0,326	-252,33	0,071	1150,25	623,42
i-C ₄ H ₁₀	0,539	-893,42	1,579	1088,29	975,41
CO ₂	0,216	-405,03	0,040	1220,3	708,32

Tabela VI.5. Parâmetros estimados da adsorção em H-modernita a 303,15 K pelo Modelo HMFG, utilizando a distribuição de Gauss assimétrica.

Espécie	b [b/mmol]	u/R [K]	K^0 [k Pa ⁻¹]	ε^0/k [K]	σ [K]
C ₃ H ₈	0,331	-3910,9	0,221	1083,2	574,15
H ₂ S	0,238	-2105,0	0,143	1457,5	1089,21
CO ₂	0,122	-1801,2	0,0008	2099,4	1178,3

A análise da regressão, dos parâmetros do modelo heterogêneo, mostra, como observado com os demais modelos heterogêneos, que a inclusão do efeito de heterogeneidade do sólido reduz a covariância entre os parâmetros. Um resultado típico é apresentado na Tabela VI.6.

Tabela VI.6. Análise da regressão dos dados experimentais da adsorção de H₂S, em H-mordenita a 303,15 K, pelo modelo HMFG.

Parâmetro	Desvio Padrão	Covariância entre os parâmetros				
		K^0 [k Pa ⁻¹]	ε^0/k [K]	σ [K]	b [g/mmol]	u/R [K]
K^0	0,003	1	0,081	-0,015	0,647	0,118
ε^0/k	11,82	0,081	1	-0,084	0,153	0,084
σ	2,87	-0,015	-0,084	1	-0,00006	-0,134
b	0,002	0,647	0,153	-0,00006	1	0,702
u/R	16,34	0,118	0,084	-0,134	0,702	1

VI.3.2 - Predição de Misturas Binárias

Com relação à predição das misturas estudadas, os resultados são apresentados, na forma de gráficos e discutidos um a um. Os gráficos apresentam as frações molares adsorvidas e a quantidade total adsorvida de cada uma das misturas em função da composição da fase gasosa, expressa pela fração molar de um dos componentes.

É importante lembrar que uma vez que o intuito deste estudo é avaliar a importância do parâmetro relativo ao tamanho molecular, utilizou-se a seguinte regra de mistura para quantificar o parâmetro de interação intermolecular cruzado adsorvato-adsorvato para o cálculo da adsorção de misturas pelo modelo de Fowler-Guggenheim :

$$u_{ij} = \frac{u_i + u_j}{2} \quad (\text{VI.7})$$

pois como o modelo MFG considera que todas as moléculas ocupam apenas um único sítio, $r_i = 1$, esta regra corresponde àquela utilizada pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), apresentada nos Capítulos IV e V.

isobutano-etileno

Como já discutido em capítulos anteriores, este binário apresenta forte desvio da idealidade marcado pela inversão da seletividade em função da composição da fase gasosa.

O modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios, o qual inclui o efeito de tamanho relativo das moléculas através do parâmetro número de sítios ocupados, em ambas as formas testadas, homogênea e heterogênea, tem um desempenho muito superior ao modelo de Fowler-Guggenheim.

Apresenta-se na Figura VI.3 os resultados da predição deste binários pelos modelos de Fowler Guggenheim e de Ocupação de Múltiplos Sítios, nas formas homogênea e heterogênea, testadas.

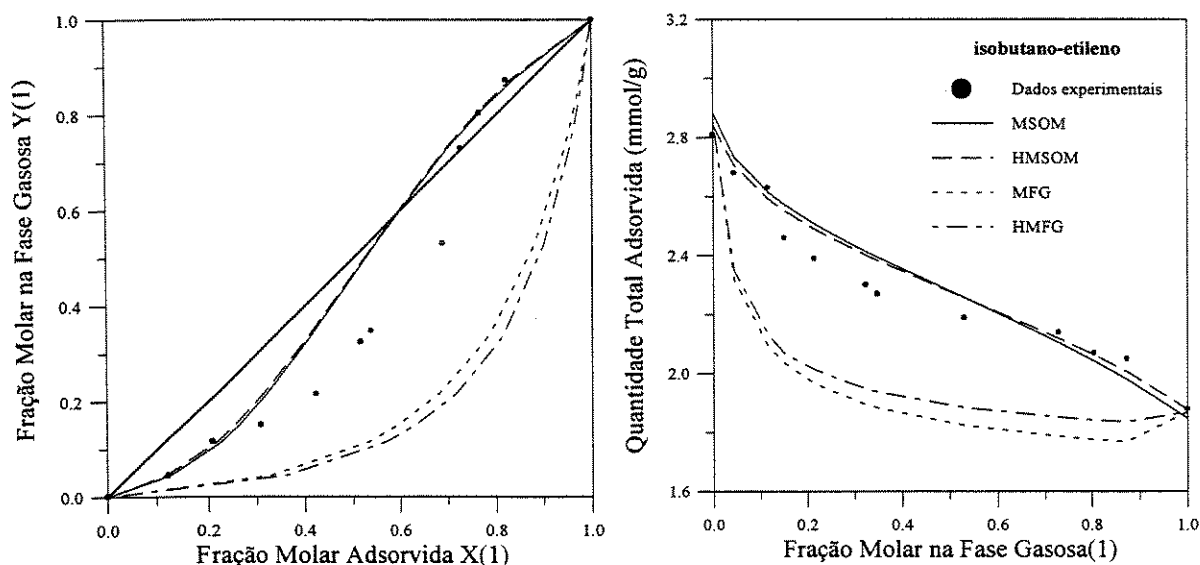


Figura VI.3 Diagramas de equilíbrio da adsorção de isobutano-etileno.

Isobutano-etano

isobutano-etano também constitui um binário caracterizado por uma razoável diferença de tamanho. No entanto, ao contrário do binário isobutano-etileno, neste caso, a forte seletividade do sólido pelo primeiro componente é observada em todo o campo de composição, o qual pode ser visualizado na Figura VI.4.

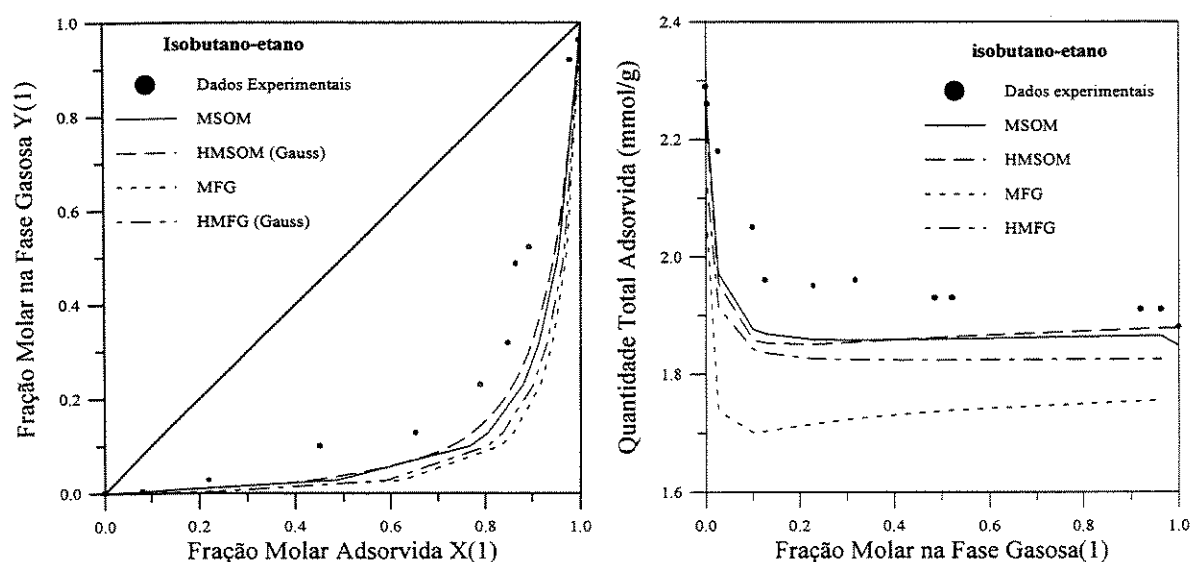


Figura VI.4 Fração molar adsorvida e quantidade total adsorvida do binário isobutano-etano em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa.

Também neste caso, observa-se que o modelo MSOM apresenta um desempenho destacado em relação àquele apresentado pelo modelo MFG, em ambas as formas testadas, homogênea e heterogênea.

Etileno-CO₂

O binário etileno-CO₂ apresenta uma significativa diferença de tamanho entre suas moléculas. O forte efeito de mistura é observado na inversão de seletividade apresentada na região de baixa fração molar de etileno na fase gasosa. Também neste caso, como àquele ocorrido no binário isobutano-etileno, apenas o modelo MSOM prevê a inversão de seletividade. O modelo MFG, nas formas homogênea e heterogênea apresenta um fraco desempenho na predição deste mistura inclusive prevendo a seletividade do sólido de forma invertida para Y(etileno) maior que 0,1.

O desempenho dos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios e de Fowler-Guggenheim na predição da adsorção de etileno-CO₂ em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa pode ser visualizado na Figura VI.5.

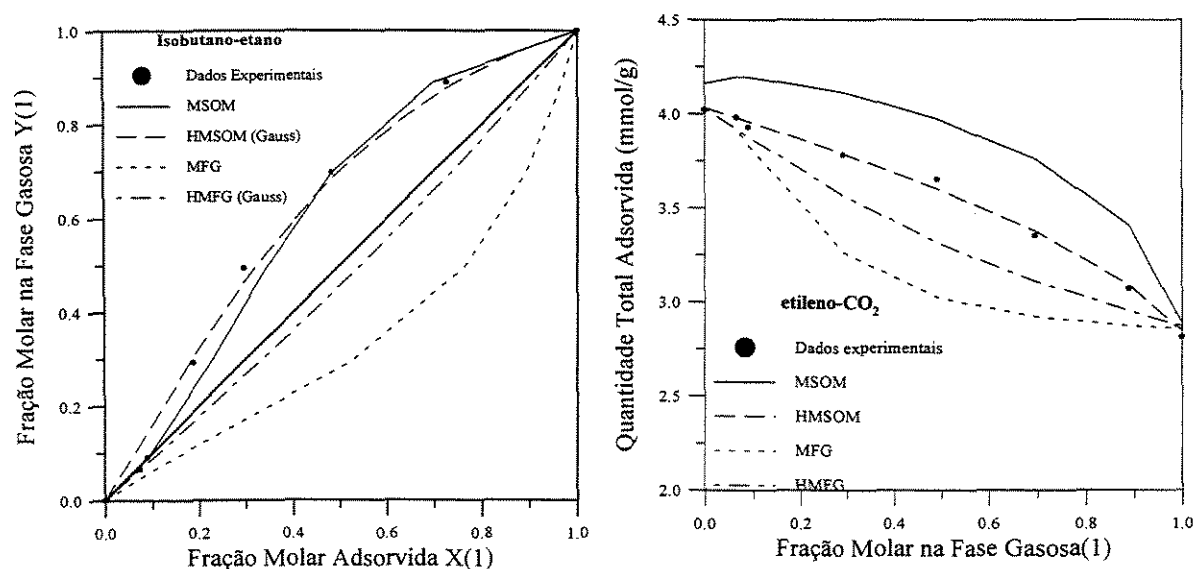


Figura VI.5 Diagramas de equilíbrio de etileno-CO₂ na adsorção em zeólita 13X.

Propano- H_2S

O tamanho das moléculas de propano e H_2S , quando adsorvidas, o qual caracteriza a máxima capacidade adsorvida de cada espécie na saturação, é bastante diferente. Assim espera-se que o parâmetro relativo ao tamanho tenha grande influência no efeito de mistura. Tal efeito, como pode-se observar na Figura VI.6, é realmente fundamental na predição do comportamento da adsorção deste binário, pois o modelo MFG, apresenta grande desvios em relação aos dados experimentais e também em relação ao modelo MSOM. No entanto observa-se que o modelo de Fowler-Guggenheim estendido à superfícies heterogêneas (HMFG) melhora substancialmente o desempenho preditivo do equivalente modelo homogêneo.

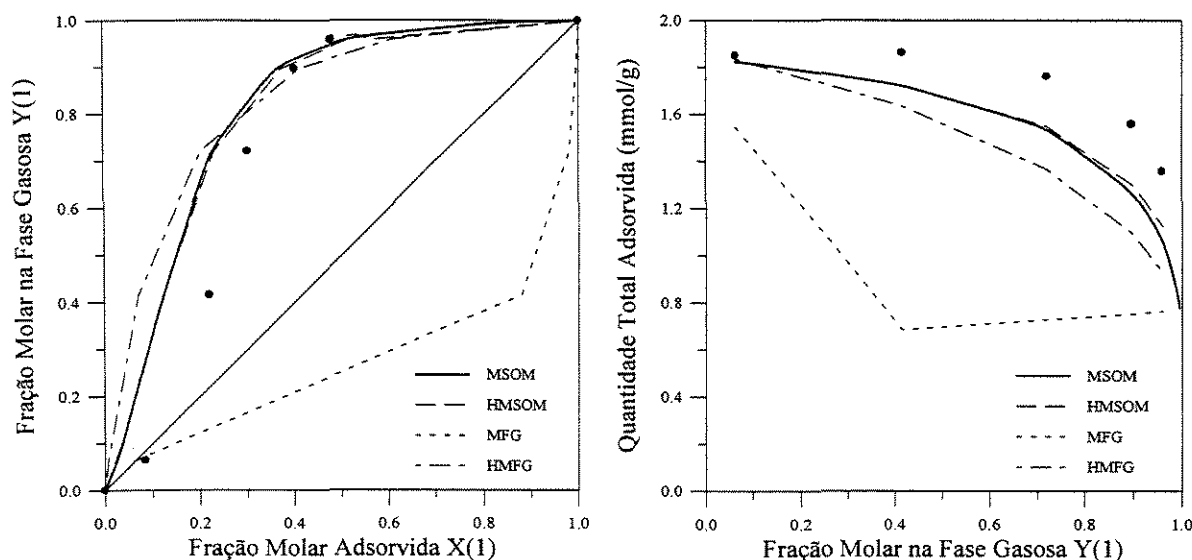


Figura VI.6. Dados experimentais e resultados preditos pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios e de Fowler Guggenheim, nas formas homogênea e heterogênea na adsorção de propano- H_2S , em H-mordenita a 303,15 K e 8,13 kPa.

Propano- CO_2

Da mesma forma discutida pela mistura propano- H_2S , no caso do binário propano- CO_2 , cujas moléculas são também bastante dissimilares, inclusive em relação ao tamanho, o modelo de Fowler-Guggenheim, apresenta um péssimo desempenho na predição da adsorção desta mistura, em contraste com o modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios. Também nesta mistura, o efeito da

inclusão do efeito de heterogeneidade energética é benéfico ao desempenho do modelo MFG. Os resultados da predição da adsorção desta mistura em H-mordenita a 303,15 K e 40,93 kPa são apresentados na Figura VI.7

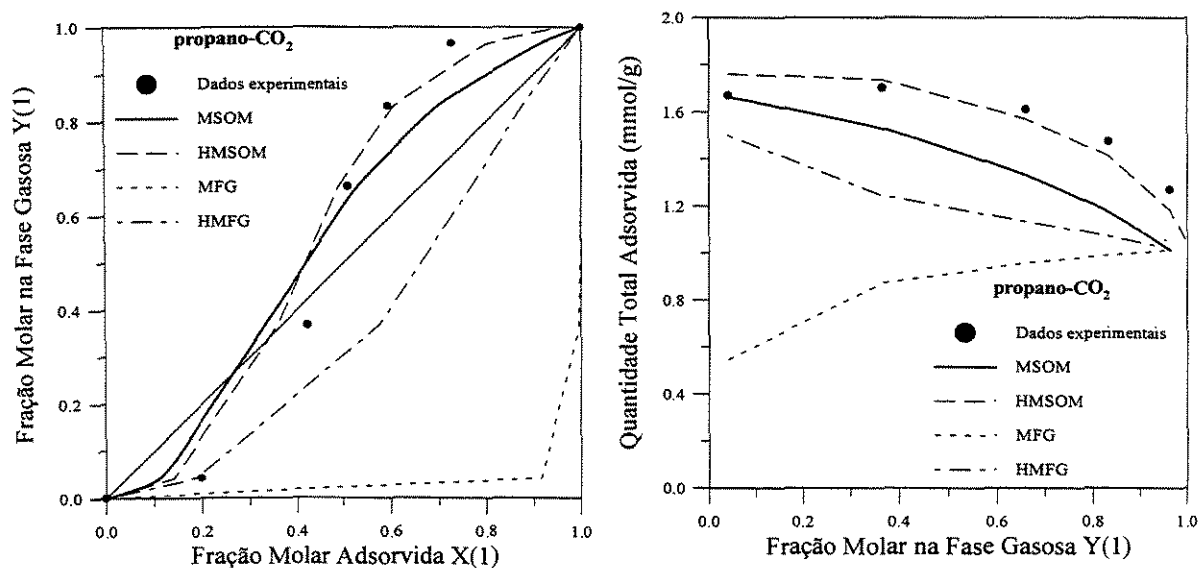


Figura VI.7. Diagrama de equilíbrio na adsorção de propano-CO₂.

Com o intuito de clarificar a influência do efeito do tamanho da molécula, especialmente em sistemas onde as espécies constituintes apresentam capacidades adsortivas muito distintas, são apresentados, a seguir, o desempenho dos modelos de Fowler-Guggenheim e de Ocupação de Múltiplos Sítios, nas formas homogênea e heterogênea, na predição da adsorção de misturas, cujas moléculas apresentam tamanhos similares. Os binários selecionados para este fim são: etano-etileno, adsorvido em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa e CO₂-H₂S adsorvido em H-mordenita a 303,15 K e 15,55 kPa.

Etano-Etileno

Como pode-se observar na Figura VI.8, o desempenho dos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios e de Fowler-Guggenheim são próximos, em ambas as formas homogênea e heterogênea testadas.

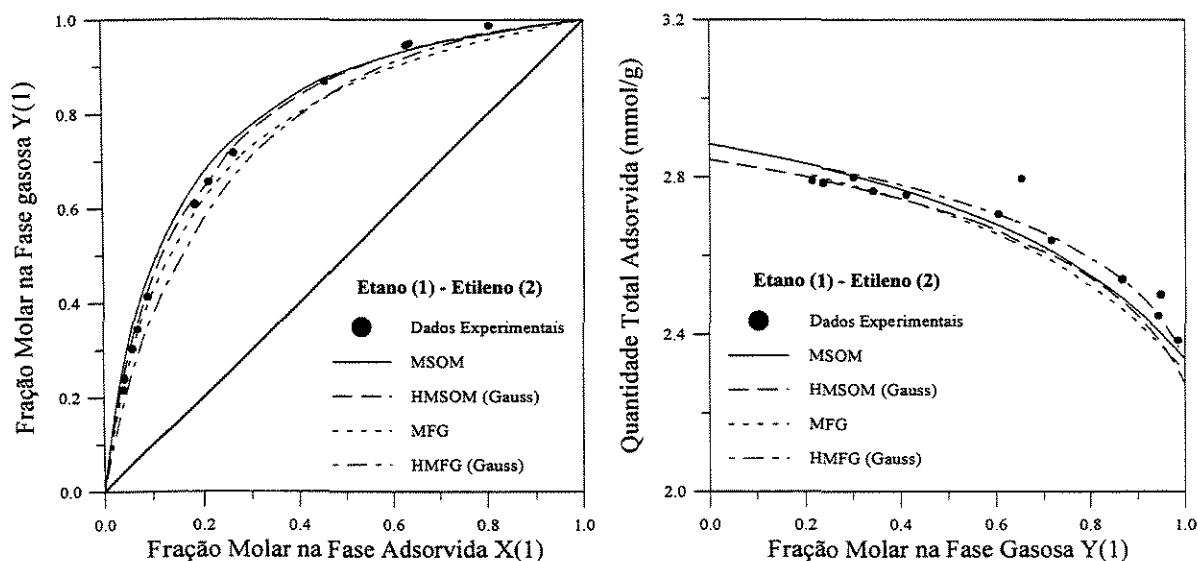


Figura VI.8. Diagrama de equilíbrio na adsorção de etano-etileno em zeólita 13X.

CO₂ - H₂S

Como observado na mistura anterior, também neste caso, os modelos de Fowler-Guggenheim e de Ocupação de Múltiplos Sítios nas formas homogênea e heterogênea apresentam desempenhos comparáveis entre si. A Figura VI.9, mostra os resultados obtidos com os referidos modelos na predição desta mistura.

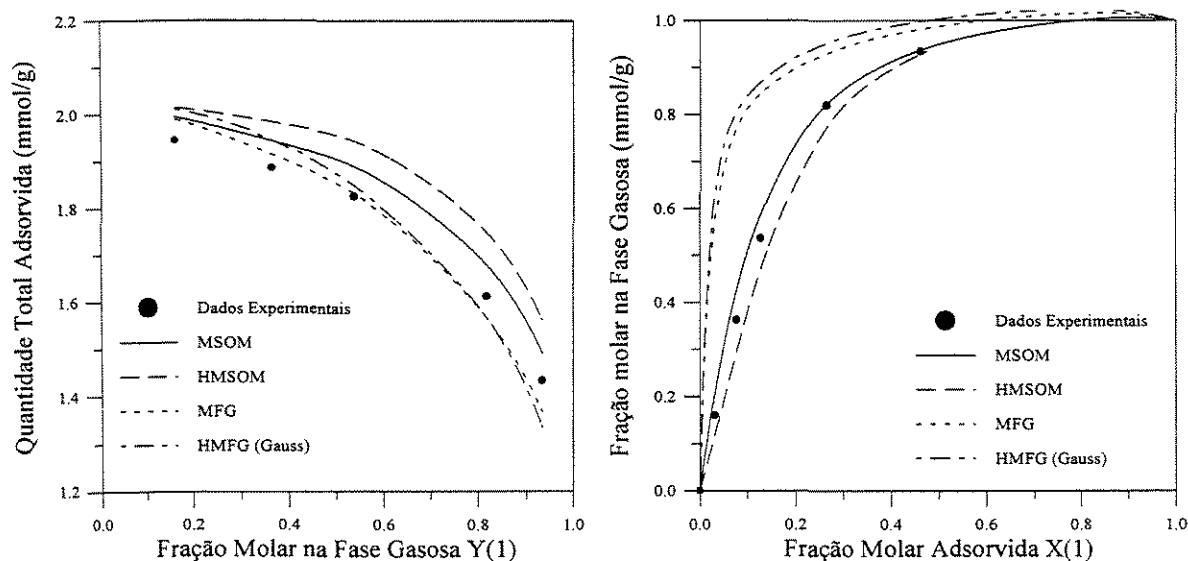


Figura VI.9. Diagramas de equilíbrio na adsorção de CO₂-H₂S em H-mordenita.

Os resultados completos da predição da adsorção dos binários do sistema 1 e 2, pelos modelos de Ocupação de Múltiplos Sítios e de Fowler-Guggenheim nas formas homogênea e heterogênea, são apresentados nas Tabelas VI.1 e VI.2

Tabela VI.1. Erros relativos médios apresentados na predição da adsorção do sistema 1.

Binário	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} (\%)$				$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} (\%)$			
	MSOM	HMSOM	MFG	HMFG	MSOM	HMSOM	MFG	HMFG
iC ₄ H ₁₀ - C ₂ H ₄	12,1	12,7	68,0	76,0	3,7	2,6	16,5	14,2
iC ₄ H ₁₀ - C ₂ H ₆	25,9	21,8	50,6	52,2	6,4	4,8	12,0	6,8
C ₂ H ₄ -CO ₂	8,0	16,5	93,2	41,5	6,4	0,6	9,0	4,8
C ₂ H ₆ - C ₂ H ₄	13,7	6,6	10,3	17,5	1,6	2,1	2,3	1,1

Tabela VI.2. Erros relativos médios apresentados na predição da adsorção do sistema 2.

Binário	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} (\%)$				$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} (\%)$			
	MSOM	HMSOM	MFG	HMFG	MSOM	HMSOM	MFG	HMFG
CO ₂ -H ₂ S	12,7	17,9	62,0	74,6	3,5	6,5	1,5	3,6
C ₃ H ₆ -CO ₂	22,8	12,1	140,0	34,7	12,6	4,2	41,9	22,7
C ₃ H ₆ -H ₂ S	30,9	31,0	163,0	44,4	13,7	11,1	46,7	19,3

VI.3.3 - Predição de Mistura Ternária

A seguir, apresenta-se o desempenho dos modelos na predição do ternário formado por CO₂-H₂S-propano, adsorvido em H-mordenita a 303,15 e 13,35 kPa.

Inicialmente, são apresentados os resultados obtidos mantendo-se a composição da fase gasosa aproximadamente constante e variando-se a pressão.

Observa-se, na Figura VI.10, mais uma vez a clara superioridade do modelo que utiliza o parâmetro relativo ao tamanho da molécula r , nas formas homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM). O modelo de Fowler-Guggenheim na forma homogênea (MFG) superestima grandemente a fração molar adsorvida de propano em detrimento de CO_2 e H_2S , de maneira análoga àquela já observada na predição dos respectivos binários. Também de maneira análoga àquela observada nos binários nos quais propano é um dos componentes, a inclusão do efeito de heterogeneidade ao modelo de Fowler-Guggenheim melhora sensivelmente o desempenho do mesmo.

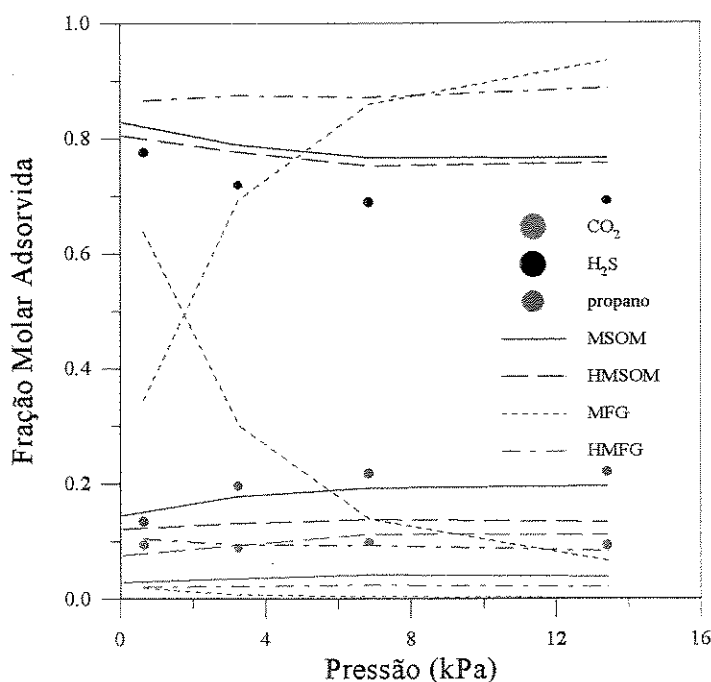


Figura VI.10. Fração molar adsorvida das espécies em função da pressão na adsorção de CO_2 - H_2S -propano em H-mordenita a 303,15 K e 13,35 kPa.

Em relação aos dados no campo de pressão constante os resultados são apresentados da mesma forma realizada no capítulo anterior, ao longo de três caminhos de composição:

- **Caminho A**- variando-se a composição de H_2S e mantendo-se a composição de CO_2 /propano ≈ 0.9635 , na fase gasosa.
- **Caminho B**- variando-se a composição CO_2 , na fase gasosa, e mantendo-se a razão entre a composição de H_2S /propano ≈ 1.0621 .
- **Caminho C**- variando-se a composição de propano e mantendo-se a composição de $CO_2/H_2S \approx 1.0630$, na fase gasosa.

Pode-se observar que de forma análoga àquela observada na predição do comportamento dos respectivos binários, o modelo de Fowler-Guggenheim subestima de maneira grotesca as frações adsorvidas de CO_2 .

Apresenta-se na Figuras VI.11 os resultados da predição da quantidade total adsorvida e da fração molar adsorvida de CO_2 ao longo do caminho A.

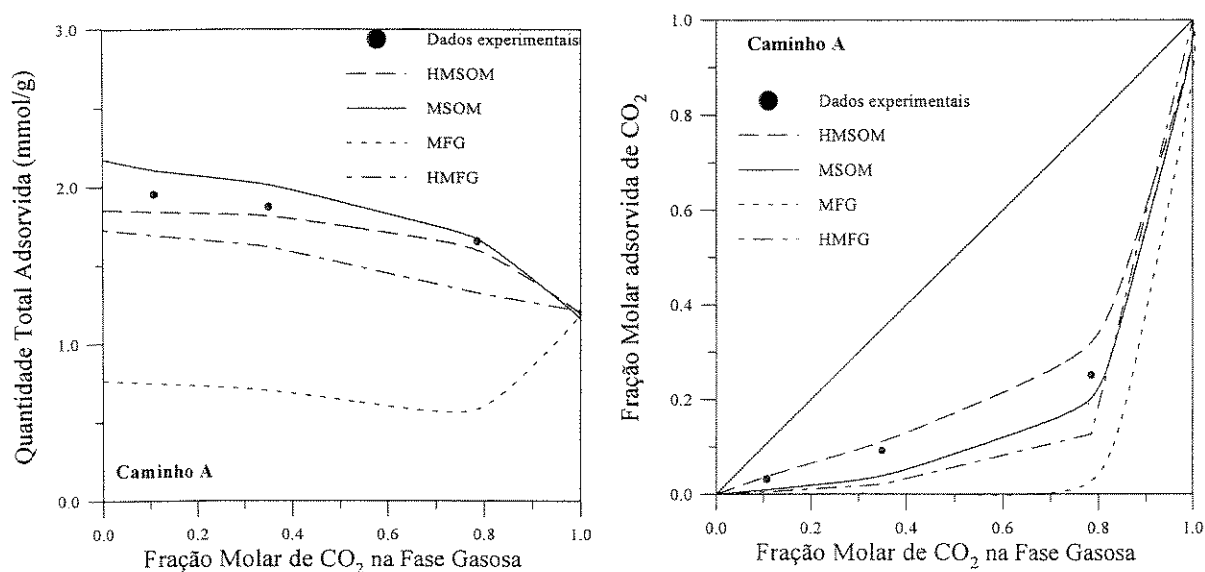


Figura VI.11. Quantidade total adsorvida e fração molar adsorvida de CO_2 , em função do aumento da fração molar de CO_2 na fase gasosa, caminho A.

Os resultados da variação da fração molar de CO_2 ao longo dos caminhos B e C são apresentados na Figura VI.12.

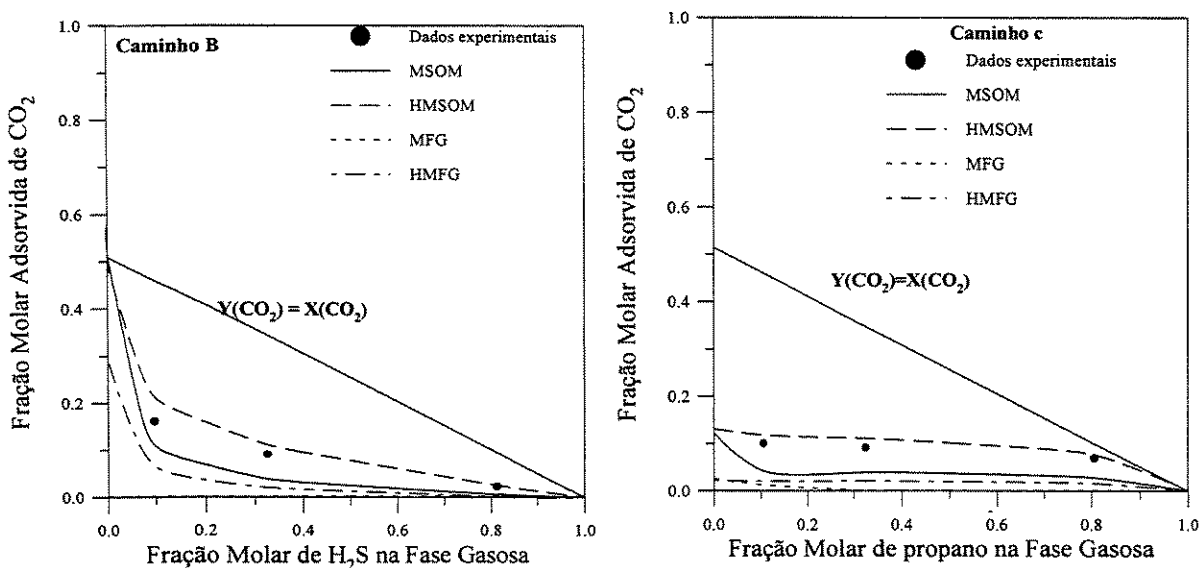


Figura VI.12. Fração molar adsorvida de CO_2 ao longo dos caminhos B e C, na adsorção de CO_2 - H_2S -propano em H-mordenita a 303,15 K e 13,35 kPa.

Também em relação à predição das frações molares de H_2S , o modelo de Fowler-Guggenheim, especialmente na forma homogênea (MFG), apresenta um desempenho bastante inferior ao àquele obtido pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios. As Figuras VI.13 e VI.14 apresentam estes resultados.

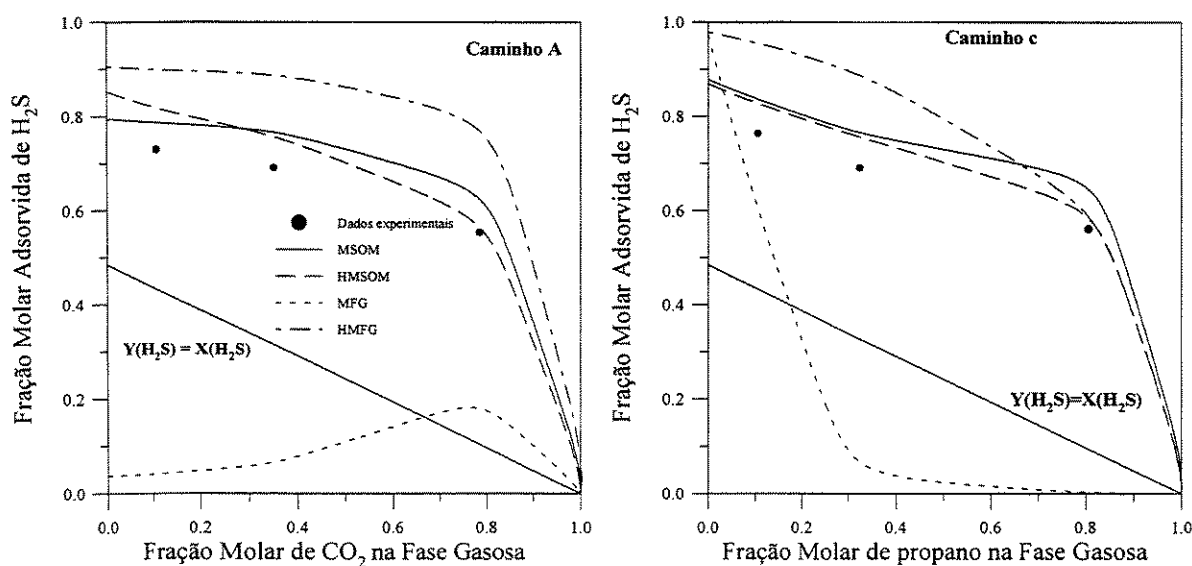


Figura VI.13. Frações molares adsorvidas de H_2S em função do aumento da fração molar na fase gasosa de CO_2 e propano, caminhos A e C, respectivamente.

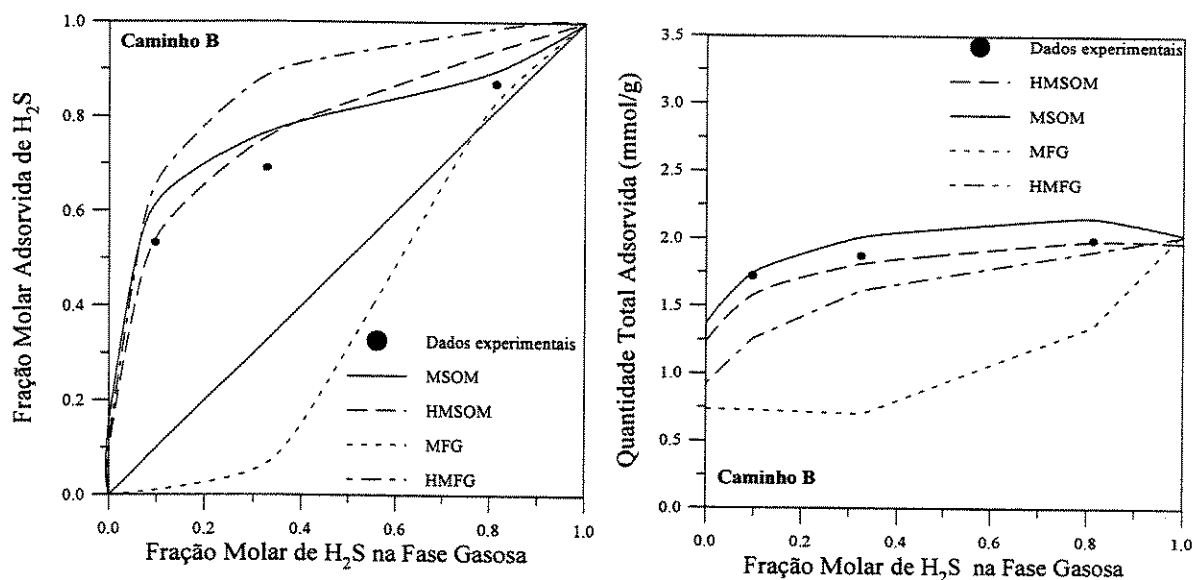


Figura VI.14. Diagramas de equilíbrio na adsorção do ternário $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ -propano, em H-mordenita a 303,15 K e 13,35 kPa.

Nas Figuras VI.15 e VI.16 são apresentados os resultados da predição das frações molares adsorvidas de propano, ao longo dos três caminhos, e da quantidade total adsorvida do ternário ao longo do caminho C, respectivamente. Observa-se que o modelo de Fowler-Guggenheim superestima de forma pronunciada as frações molares adsorvidas deste componente, em todos os caminhos.

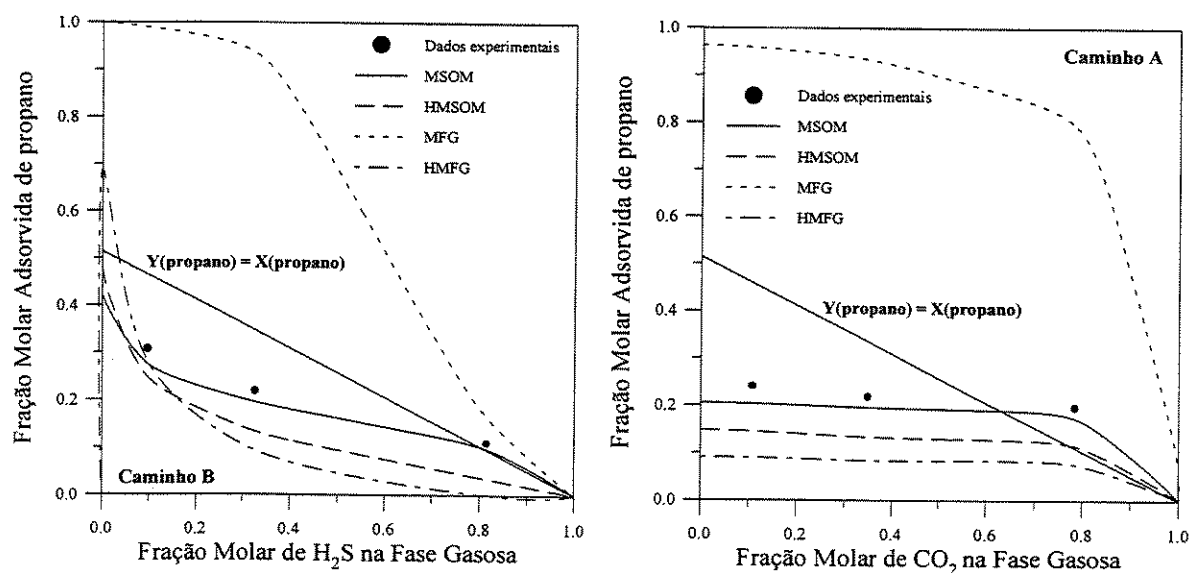


Figura VI.15. Resultados da predição da adsorção de $\text{CO}_2(1)\text{-H}_2\text{S}(2)\text{-propano}(3)$.

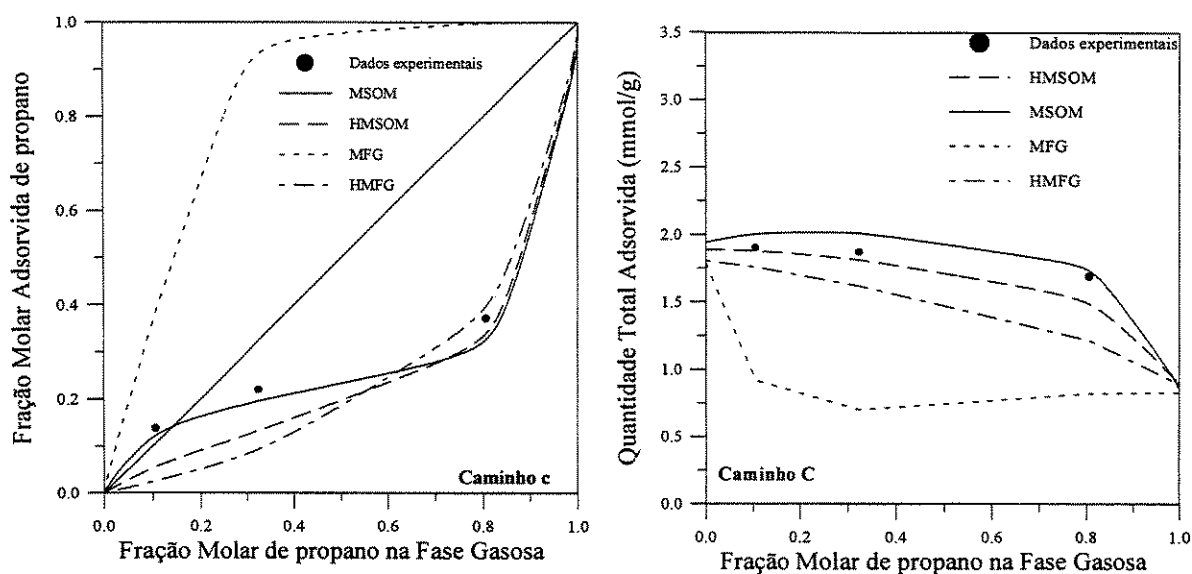


Figura VI.16. Diagramas de equilíbrio na adsorção de CO_2 - H_2S -propano. Quantidade total e fração molar adsorvida de propano em função do aumento da fração de propano na fase gasosa.

Os resultados completos, dos erros relativos médios, observados na predição do ternário formado por CO_2 , H_2S e propano, pelos modelos de Fowler-Guggenheim e de Ocupação de Múltiplos Sítios, nas formas homogênea (MFG e MSOM) e heterogênea (HMFG e HMSOM), são apresentados na Tabela VI.2.

Tabela V.22. Desvios médios relativos na predição da adsorção do ternário CO_2 - H_2S -propano.

Modelo	$\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} \text{ (%)}$			$\frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}}{n_{\text{exp}}} \text{ (%)}$
	CO_2	H_2S	Propano	
MSOM	55,4	10,4	11,1	4,44
HMSOM (Gauss)	18,4	6,8	35,5	6,8
MFG	93,2	63,1	226	55,6
HMFG (Gauss)	33,3	17,2	53,3	12,8

Com base nos resultados apresentados pode-se dizer que o modelo de Fowler-Guggenheim estendido à superfícies heterogêneas (HMFG), embora não apresente um desempenho comparável àquele observado pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios em ambas as formas, homogênea (MSOM) e heterogênea (HMSOM), prediz qualitativamente a adsorção deste ternário.

Os resultados apresentados mostram ainda, de forma clara, a grande importância do parâmetro relativo ao tamanho da molécula, no comportamento da adsorção de misturas.

CAPÍTULO VII

EFEITO DAS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES ADSORVATO - ADSORVATO.

Como já comentado anteriormente, a natureza das interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos é de fundamental importância na descrição do fenômeno da adsorção. No entanto, apesar da constatação de diversos autores quanto à natureza repulsiva destas interações, ainda não existem regras de combinação que privilegiem este efeito. O mais comum é, ainda, limitar as interações ao tipo atrativo e utilizar a regra clássica de mistura, própria para sistemas fluido-fluido, dada pela média geométrica entre os parâmetros de interação das espécies puras. Uma coisa é certa: a molécula adsorvida, sofre interação com o sólido, a qual faz com que a molécula se comporte diferentemente quando na ausência do campo do sólido.

VII.1 - INVESTIGAÇÃO DA SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA

Com base na premissa de RUTHVEN (1984), de que a aplicação da regra de mistura tomada pela média geométrica só apresenta resultados satisfatórios em misturas constituídas por moléculas similares, de mesmo tamanho e polaridade, e pela observação da tendência das interações intermoleculares serem de caráter repulsivo, decidiu-se investigar a sensibilidade dos modelos estatísticos em relação à regra de mistura adotada. Para tanto, utilizou-se os modelos estatísticos empregados no estudo comparativo da capacidade preditiva dos modelos, apresentado no Capítulo IV. Estes modelos tiveram suas regras de combinação para o cálculo do parâmetro de interação intermolecular cruzado adsorvato-adsorvato modificadas, sendo então novamente avaliados na predição da adsorção nos mesmos binários utilizados no Capítulo IV: isobutano-etano; isobutano-etileno; etano-etileno e etileno-CO₂, todos em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa (Dados experimentais de HYUN e DANNER (1982) e DANNER e CHOI (1978)). Assim, para o modelo Estatístico de Ruthven (SSTM), a nova regra é calculada para um binário como:

$$(R_{AB})_s = \left(\frac{iR_{As} + jR_{Bs}}{i + j} \right) \quad (\text{VII.1})$$

na qual

$(R_{AB})_s$ $\equiv$ Parâmetro de interação intermolecular na cavidade, com s moléculas adsorvidas.

s $\equiv$ número de moléculas na cavidade $= i + j$

i $\equiv$ número de moléculas de A na cavidade

j $\equiv$ número de moléculas de B na cavidade

Já para o modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), adotou-se:

$$u_{ik} = \left(\frac{\frac{1}{r_i} u_{ii} + \frac{1}{r_k} u_{kk}}{r_i + r_k} \right) \quad (\text{VII.2})$$

Para o modelo heterogêneo de Fluido Bidimensional (HTDFM), proposto por NITTA et al. (1991) fez-se:

$$v_{ij} = \left(\frac{q_i^o v_{ii} + q_j^o v_{jj}}{q_i^o + q_j^o} \right) \quad (\text{VII.3})$$

Os resultados são apresentados individualmente, por modelo, em gráficos, contendo o desempenho do modelo com a regras original e modificada. Os desvios médios calculados são dispostos em tabelas.

Modelo SSTM

A modificação da regra de mistura, para o parâmetro de interação intermolecular, favoreceu o desempenho do modelo na predição da fração molar adsorvida, nas misturas em que o etileno é um dos constituintes, Figuras VII.1 e VII.2. Já nos binários onde o etano está presente, Figuras VII.3 e VII.4, o modelo com a regra modificada teve desempenho inferior ao verificado

com a regra original. Isto leva a crer que, além do tamanho relativo das moléculas, expresso pelo número máximo de moléculas por cavidade, a natureza do parâmetro de interação entre elas, se repulsiva (caso do etileno) ou atrativa (etano), deve influenciar a forma da regra de mistura.

Os desvios relativos médios, apresentados por esse modelo, na predição dos diversos binários, são apresentados na Tabela VII.1.

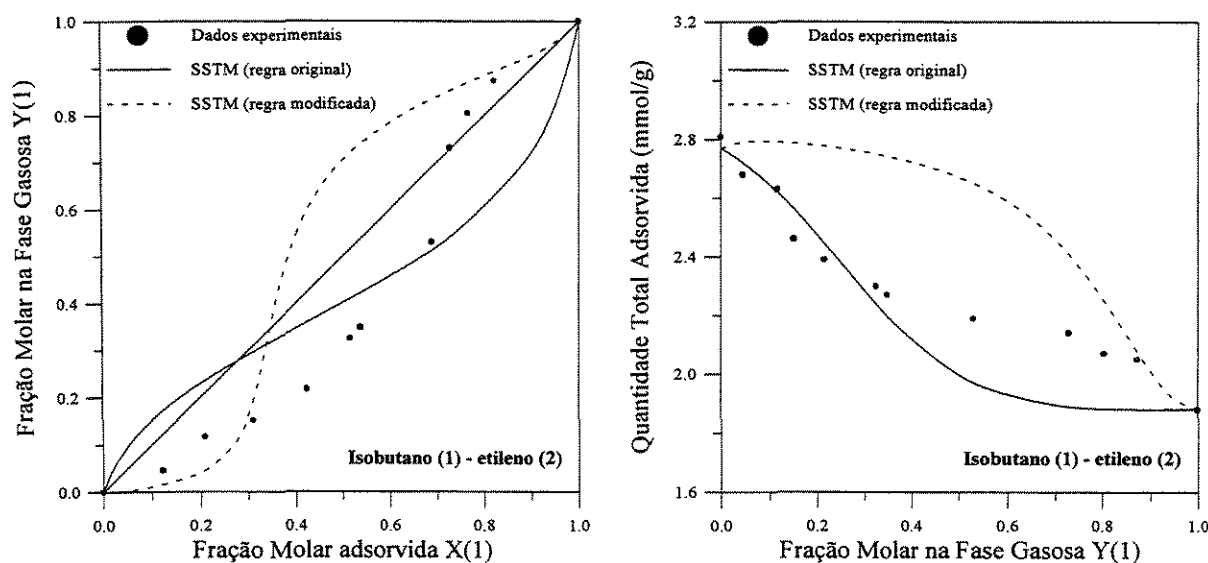


Figura VII.1. Sensibilidade do modelo SSTM em relação à regra de mistura.

Tabela VII.1. Desvios relativos médios, apresentados pelo modelo SSTM.

Binário	$\frac{ x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}} }{x_{\text{exp}}} \%$		$\frac{ n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}} }{n_{\text{exp}}} \%$	
	Regra Original	Regra Modificada	Regra Original	Regra Modificada
Isobutano-Etileno	40,2	29,7	5,3	12,4
Isobutano-Etano	28,1	36,5	6,6	9,6
Etileno-CO ₂	49,6	20,2	11,0	3,1
Etano-Etileno	14,3	45,5	1,5	2,1

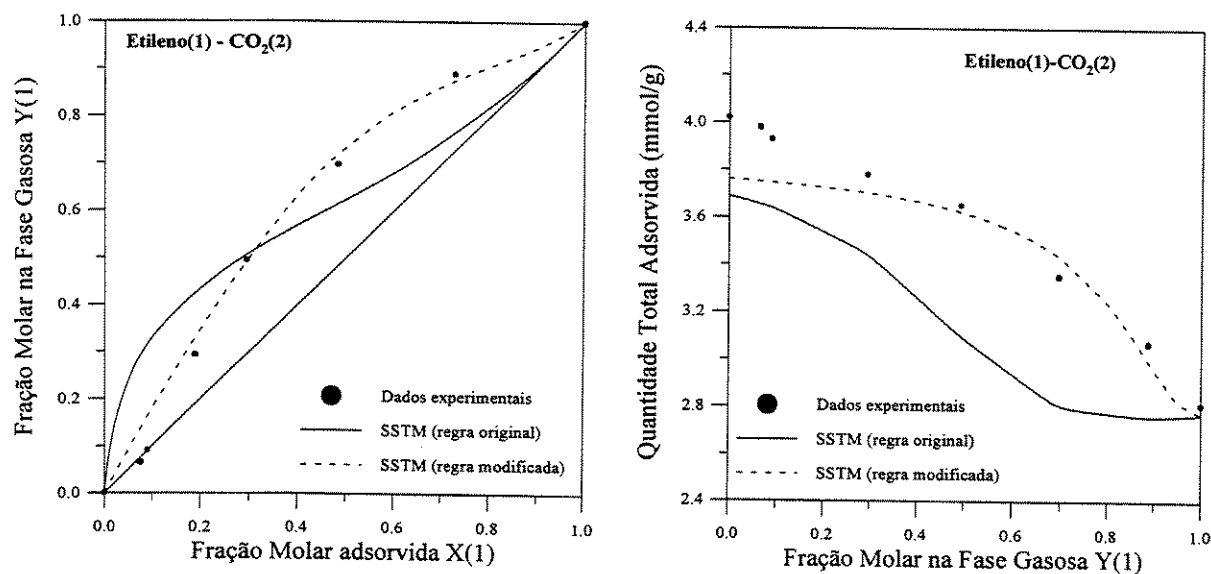


Figura VII.2. Influência da regra de mistura, na predição da adsorção da mistura etileno-CO₂, em zeólita 13 X, a 298 K e 137,8 kPa, pelo modelo Estatístico de Ruthven (SSTM).

Apesar de não reduzir os desvios médios observados, a nova regra proposta modifica sensivelmente os resultados apresentados na predição da adsorção de isobutano-etano, como pode ser observado na Figura VII.3, abaixo.

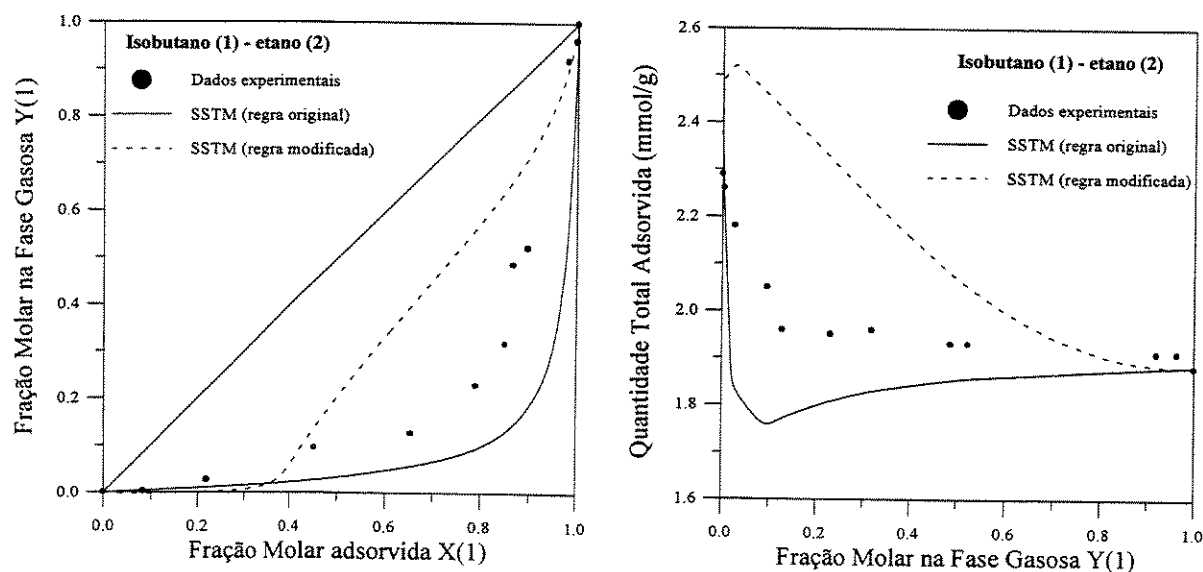


Figura VII.3. Modelo estatístico de Ruthven (SSTM): Influência da regra de mistura, na predição da adsorção da mistura isobutano-etano, em zeólita 13 X, a 298 K e 137,8 kPa.

Observa-se, pelas Figuras VII.1 e VII.2, a forte influência da regra de mistura no modelo SSTM. A nova regra, inverte a forma das curvas apresentadas pelo modelo na predição da fração molar adsorvida.

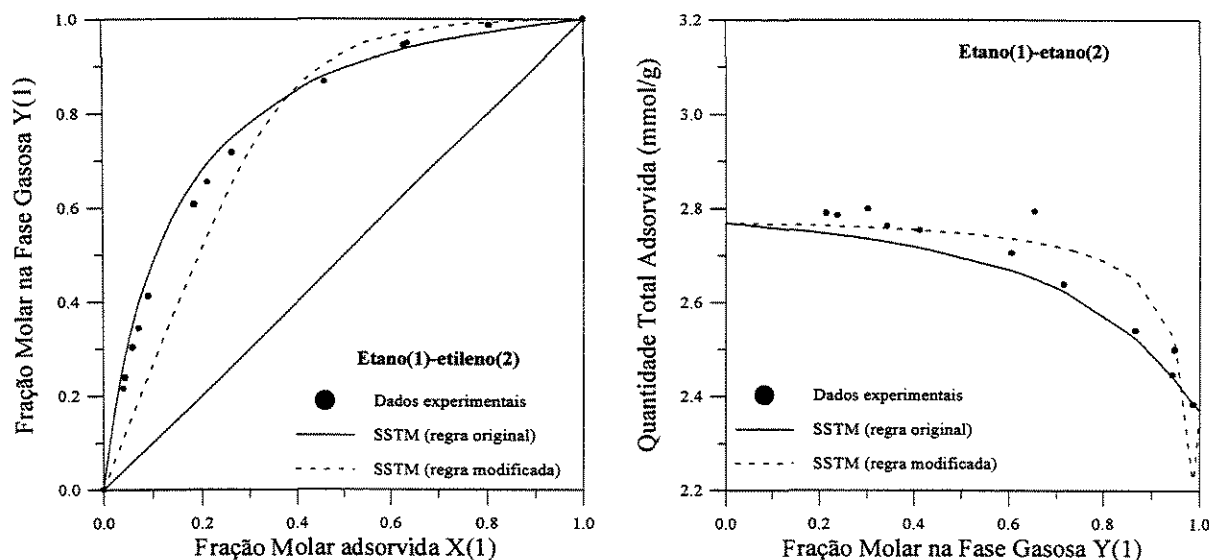


Figura VII.4. Sensibilidade do modelo SSTM em relação à regra de mistura, na predição das frações molares e quantidade total adsorvida do binário etano-etileno em zeólita 13X, a 298,15 e 137,84 kPa.

Em relação à predição da quantidade total adsorvida, com exceção da mistura etileno - CO_2 , para a qual a modificação da regra gerou uma sensível melhoria, nos outros binários verificou-se uma redução de desempenho do modelo.

Modelo MSOM

Uma vez que a regra de mistura não foi alterada sensivelmente (apenas os pesos dados aos parâmetros de interação intermolecular dos componentes puros foram alterados), não se percebe uma alteração significativa do desempenho deste modelo na descrição do comportamento dos sistemas estudados. Em apenas um destes sistemas, naquele constituído por isobutano-etano, ocorreu uma pequena melhoria na predição do comportamento da mistura, Figura VII.6. Em todos os outros, Figuras VII.5, VII.7 e VII.8, observa-se que o desempenho do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), com a regra de mistura modificada, tem desempenho ligeiramente inferior àquele obtido com a regra de mistura original, em relação à predição da

fração molar adsorvida. Quanto ao número total de moles adsorvidos, a diferença é ainda menor. No entanto, acredita-se que modificações mais expressivas na forma de contabilizar o parâmetro de interação intermolecular cruzado, devem alterar significativamente o desempenho do modelo, na predição da adsorção multicomponente.

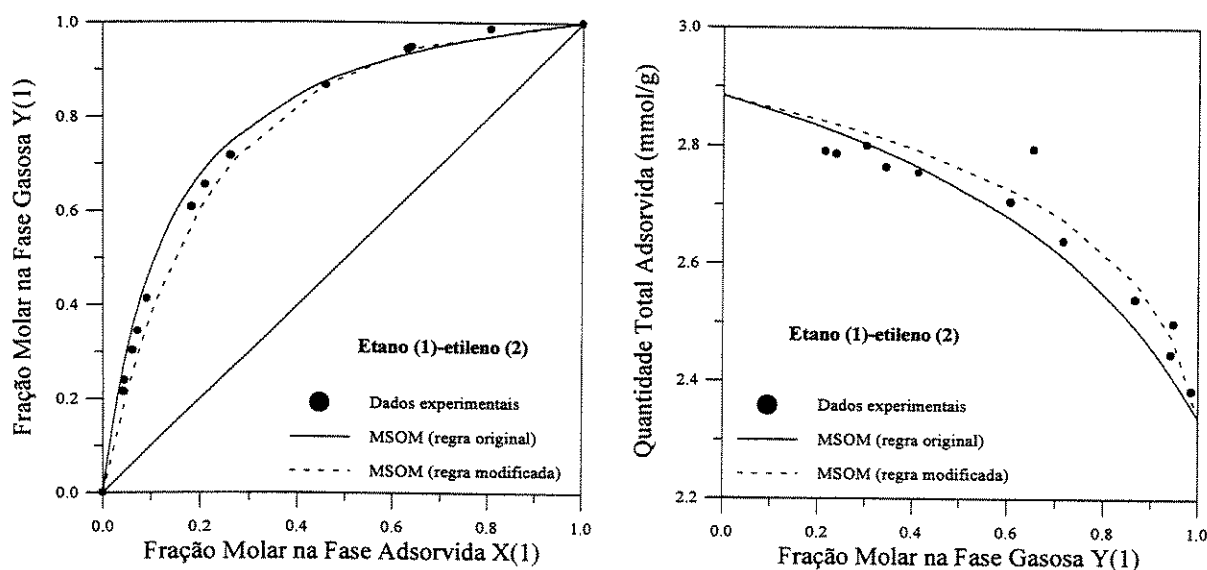


Figura VII.5. Sensibilidade do modelo MSOM em relação à regra de mistura.

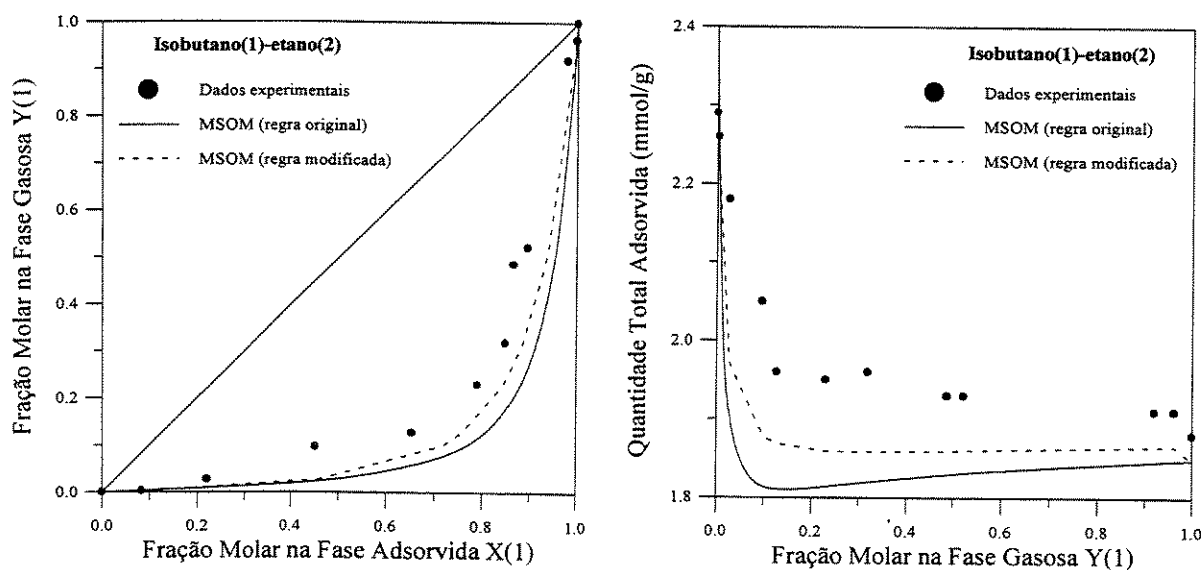


Figura VII.6. Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM): influência da regra de mistura, para o parâmetro de interação intermolecular cruzado, na predição da adsorção da mistura isobutano-etano, em zeólita 13 X, a 298,15 K e 137,8 kPa.

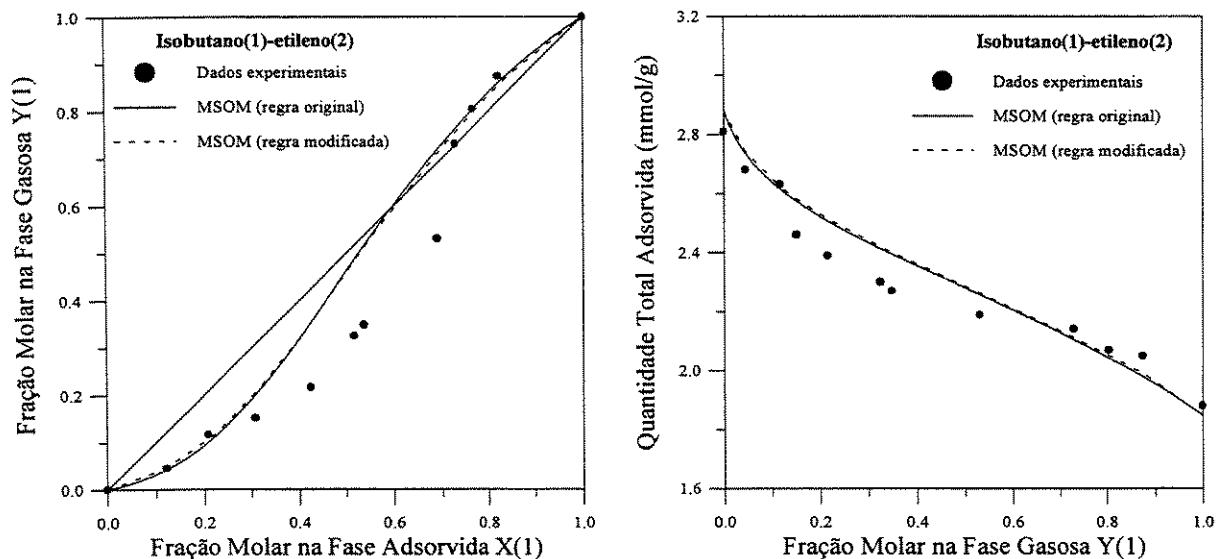


Figura VII.7. Influência da regra de mistura, para o parâmetro de interação intermolecular cruzado, no modelo MSOM.

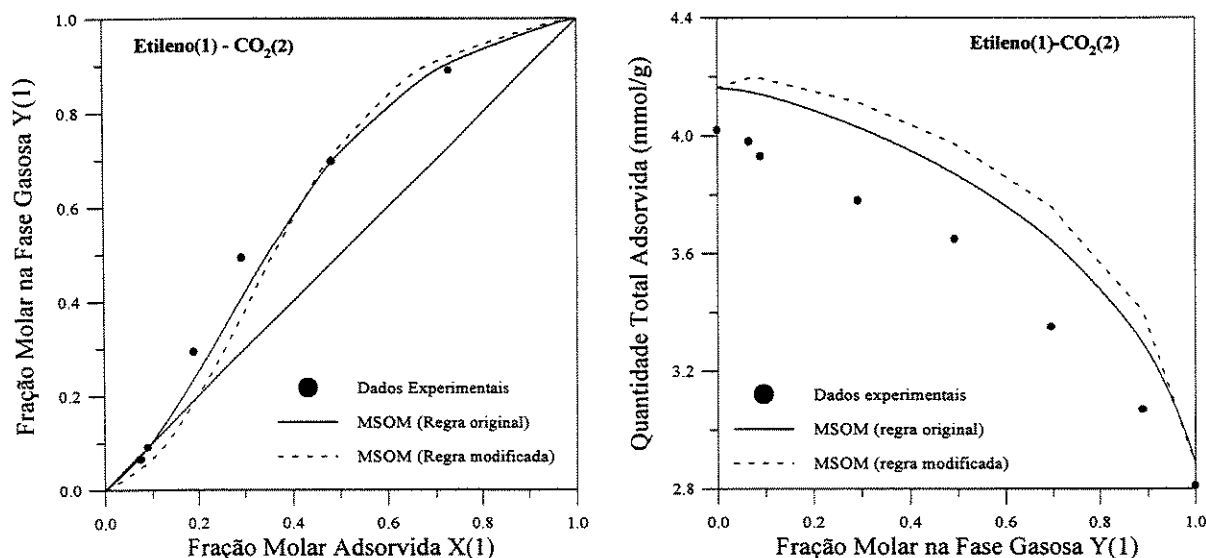


Figura VII.8. Sensibilidade do modelo de Ocupação de Múltiplo Sítios (MSOM) em relação à regra de mistura, na predição da adsorção de etileno-CO₂, em zeólita 13X a 298,15 e 137,84 kPa.

Na Tabela VII.2, são apresentados os desvios relativos, médios, observados na predição da fração molar adsorvida (x_{cal}) e do número total de moles adsorvidos (n_{cal}), pelo modelo (MSOM), com as regras de mistura para o parâmetro de interação intermolecular cruzado, original e modificada.

Tabela VII.2. Erros médios apresentados, pelo modelo de ocupação de múltiplos sítios (MSOM).

Binário	$\frac{ x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}} }{x_{\text{exp}}} \%$		$\frac{ n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}} }{n_{\text{exp}}} \%$	
	Regra Original	Regra Modificada	Regra Original	Regra Modificada
Isobutano-Etileno	12,1	15,6	3,2	3,3
Isobutano-Etano	25,9	21,2	6,4	5,1
Etileno-CO ₂	8,0	15,4	6,4	5,3
Etano-Etileno	13,7	21,1	1,6	2,0

Modelo de Fluido Bidimensional Heterogêneo (HTDFM)

Este modelo se mostrou bastante sensível à modificação proposta da regra de mistura para o parâmetro de interação intermolecular cruzado.

No que diz respeito à predição da distribuição das espécies pelas fases, a regra modificada propiciou uma sensível melhoria no desempenho do modelo, como pode ser observado pelas Figuras VII.9, VII.10, VII.11 e VII.12. Em todos os binários testados, sem exceção, houve uma redução do desvio médio relativo, o qual, em alguns casos, ultrapassou a 35% do valor original.

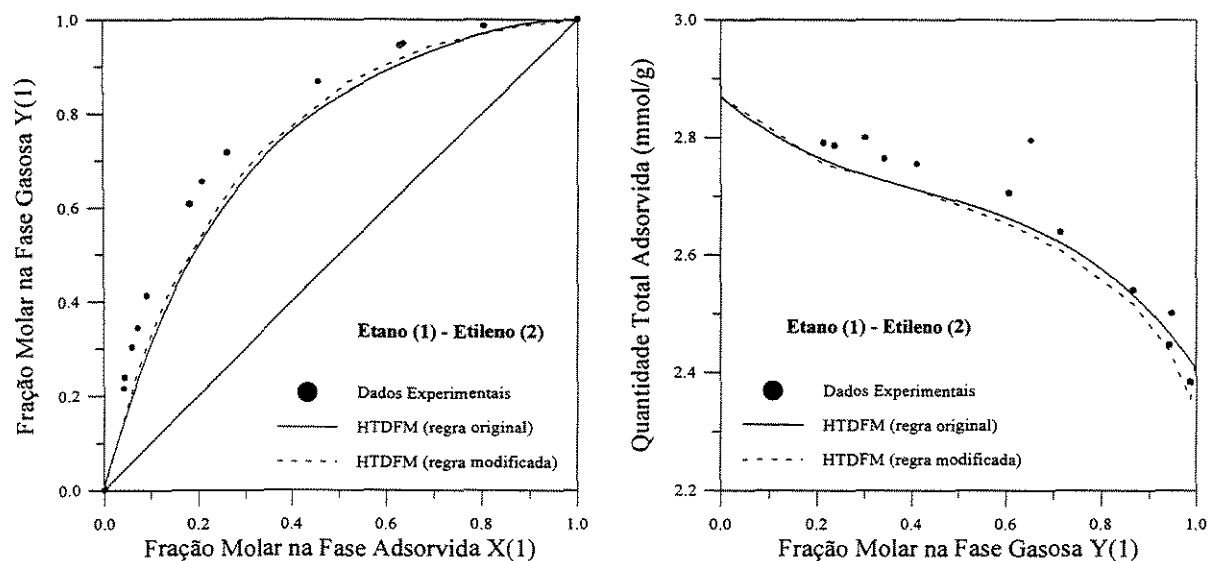


Figura VII.9. Sensibilidade do modelo HTDFM, em relação à regra de mistura.

Em relação à quantidade total adsorvida, com exceção do binário etileno- CO_2 , para o qual a nova regra de mistura reduziu o desvio médio de 2,2% para 1,9%, nos demais binários houve um aumento do erro relativo, em torno de 5% do valor original.

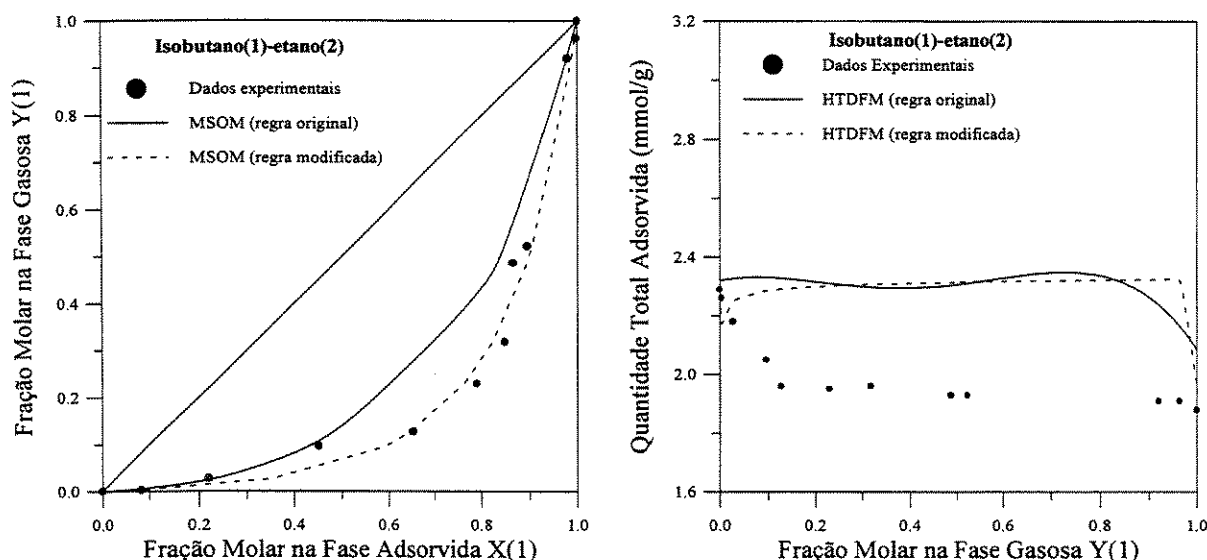


Figura VII.10. Modelo heterogêneo (HTDFM): Influência da regra de mistura, na predição da adsorção de isobutano-etano, em zeólita 13X. Dados HYUN E DANNER (1982).

A Tabela VII.3 apresenta os desvios médios relativos à predição dos binários estudados, pelo modelo HTDFM, proposto por NITTA et al. (1991), utilizando as regras de mistura original e modificada (neste trabalho).

Tabela VII.3. Desvios relativos médios, apresentados pelo modelo HTDFM.

Binário	$\frac{ x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}} }{x_{\text{exp}}} \%$		$\frac{ n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}} }{n_{\text{exp}}} \%$	
	Regra Original	Regra Modificada	Regra Original	Regra Modificada
Isobutano-Etileno	28,5	17,9	11,6	12,2
Isobutano-Etano	13,4	11,0	14,9	15,4
Etileno- CO_2	8,4	5,2	2,3	1,9
Etano-Etileno	44,4	29,9	1,7	1,9

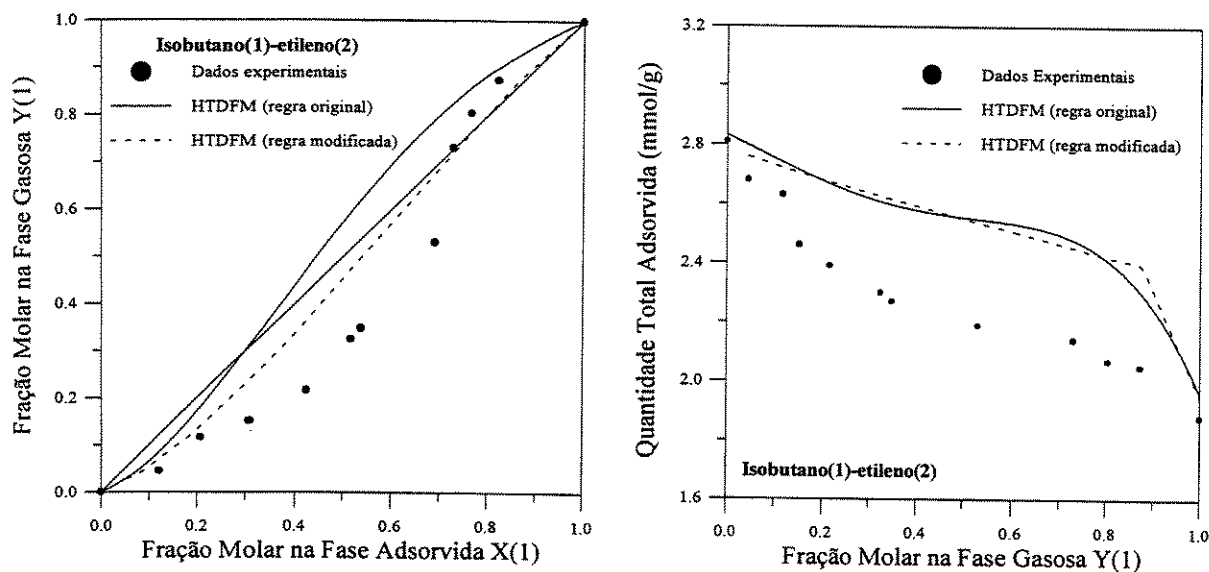


Figura VII.11. Sensibilidade do modelo de fluido bidimensional heterogêneo de Nitta (HTDFM), em relação à regra de mistura, para o parâmetro de interação intermolecular cruzado, na descrição da adsorção de isobutano-etileno em zeólita 13X. Dados experimentais HYUN e DANNER (1982).

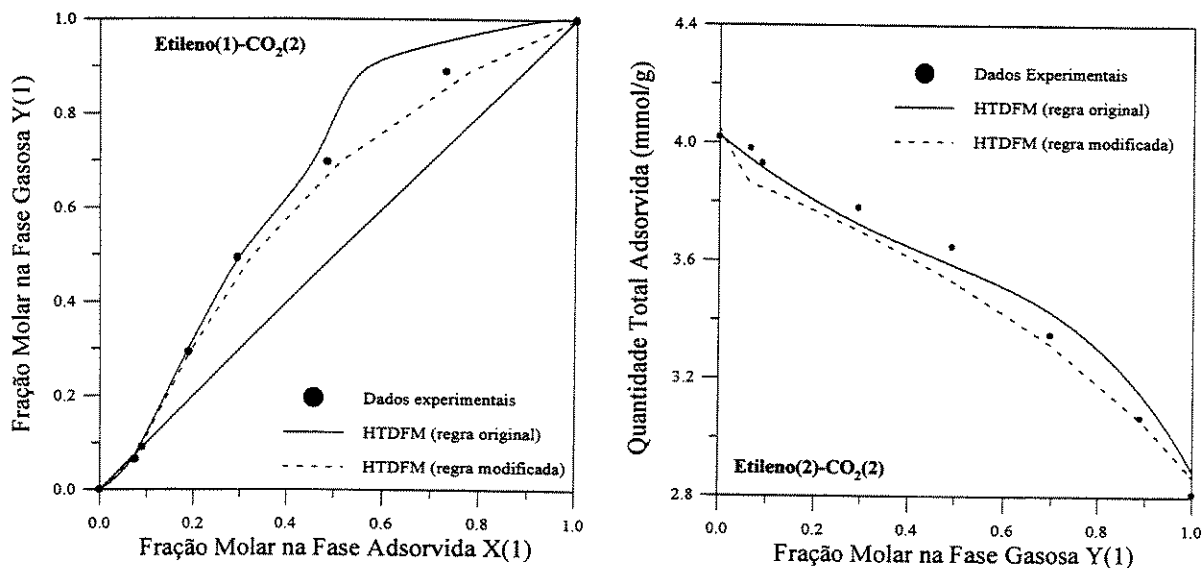


Figura VII.12 Influência da regra de mistura, para o parâmetro de interação intermolecular cruzado, no modelo HTDFM, na predição do número total de moles e da fração adsorvida da mistura etileno-CO₂, em zeólita 13X, a 298,15 K e 137,8 kPa.

Os resultados obtidos demonstram que a regra de mistura adotada para calcular o parâmetro de interação intermolecular adsorvato-adsorvato tem grande influência no desempenho dos modelos testados.

A partir destes resultados, uma nova investigação em relação à forma e ao peso dados aos parâmetros dos componentes puros dentro das regras de mistura foi realizada, pois os modelos se mostraram fortemente influenciados por elas, em especial no caso de moléculas de características distintas.

VII.2 - UMA NOVA REGRA DE MISTURA PARA O MODELO MSOM

O objetivo desta investigação é de verificar a capacidade de aprimoramento de modelos para superfícies homogêneas através de regras alternativas para o cálculo de parâmetros de mistura da interação intermolecular cruzado, adsorvato-adsorvato. Devido aos resultados anteriores, os quais demonstram o bom desempenho do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM), na predição do equilíbrio de fases na adsorção multicomponente, utilizou-se este modelo na verificação de novas regras de mistura.

A regra alternativa proposta, especialmente para o modelo MSOM, privilegia o efeito do tamanho relativo entre as moléculas bem como a seletividade do sólido, expressa através da constante de Henry. A regra proposta é testada em 13 misturas binárias, as quais apresentam uma ampla gama de comportamento, abrangendo inclusive azeotropismo. Os diversos binários testados, são agrupados em sistemas de acordo com o adsorvente e as condições de temperatura e pressão, como se segue:

Sistema 1: Constituído dos dados experimentais de adsorção de etano, etileno, isobutano e dióxido de carbono, em zeólita 13X a 298,15K, coletados no trabalho de HYUN e DANNER (1982).

Sistema 2: Adsorção de propano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em H-mordenita a 303,15 K. Dados de TALU e ZWIEBEL (1986).

Sistema 3: Dados Experimentais de adsorção de oxigênio, nitrogênio e monóxido de carbono em zeólita 10X a 273,15 K e 1 atm, publicados por NOLAN et al. (1981).

Sistema 4: Metil-ciclo-hexano, tolueno e Isobutil-metil-cetona, adsorvidos em carvão ativado a 298,15 K e pressão de $1\text{e-}4$ atm. Dados experimentais de YU e NERETNIEKS (1990).

Com exceção do sistema 3, todos os outros sistemas já foram empregados neste trabalho e seus respectivos parâmetros, estimados pelo modelo MSOM, estão disponíveis no Capítulo V. Os parâmetros estimados para o sistema 3 são agora apresentados na Tabela VII.4, abaixo.

Tabela IV.4. Parâmetros estimados da adsorção de O_2 , N_2 e CO , em zeólita 10X a 227,15 K, pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM).

Componente	$K [\text{kPa}^{-1}]$	r	$u/R [\text{K}]$
O_2	$3,791\text{e-}6$	2,70	-4330,82
N_2	$1,5\text{e-}6$	1,50	-10184,64
CO	$9,462\text{e-}5$	1,00	-31456,56
$M = 72,28 \text{ mmol/g}$			

Para se avaliar a sensibilidade dos modelos em relação ao parâmetro de interação intermolecular cruzado adsorvato-adsorvato, resolveu-se o sistema não linear formado pelas equações de equilíbrio do modelo MSOM, variando-se o valor do parâmetro u_{ijk}/R .

A soma dos desvios relativos, observados entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo, na fração molar adsorvida foram calculados e então “plotados” em função do parâmetro u_{ijk}/R .

Na Figura VII.13 apresenta-se os resultados obtido para o sistema 2, na qual pode-se observar que o desvio relativo, apresentado na predição da fração molar adsorvida de misturas constituídas de moléculas de tamanho muito distintos, é fortemente afetado pelo valor do parâmetro de interação intermolecular cruzado.

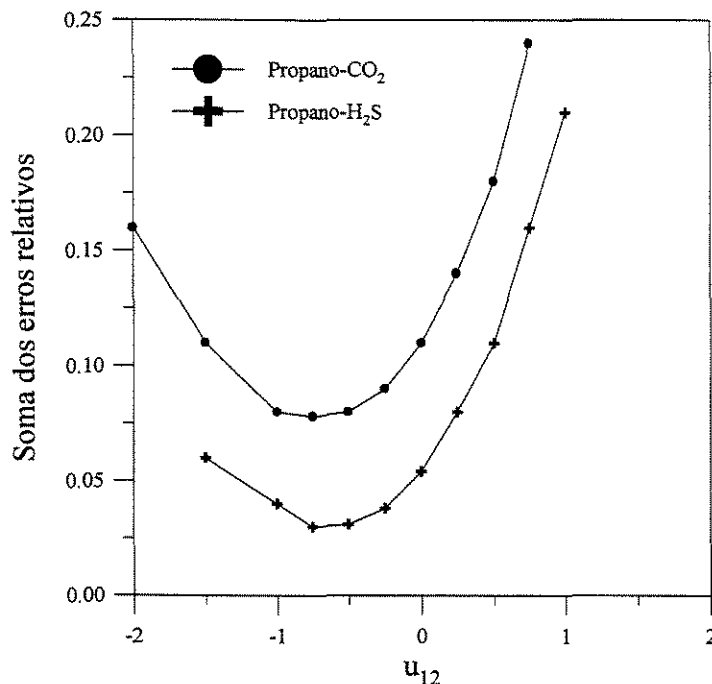


Figura VII.13. Sensibilidade paramétrica do modelo MSOM, na adsorção de propano-CO₂ e propano-H₂S em H-mordentia a 303,15 K.

A partir deste estudo, de onde se observou uma tendência de inversão do caráter repulsivo das interações adsorvato-adsorvato em misturas com acentuada diferença de polaridade e tamanho entre as moléculas envolvidas, elaborou-se uma regra empírica, a qual tivesse a habilidade de inverter este caráter em função apenas de parâmetros dos componentes puros. Os parâmetros selecionados foram a constante de Henry (K) e o tamanho relativo das moléculas (r). A regra tem a seguinte estrutura:

$$u_{ik} = \alpha \frac{(u_{ii} u_{kk})}{\beta u_{ii} + \gamma u_{kk}} \quad (\text{VII.4})$$

na qual α é um parâmetro de ajuste calculado pela seguinte expressão:

$$\alpha = \sqrt{r_1 r_2} \quad (\text{VII.5})$$

e os parâmetros β e γ são função de características do sistema e do valor α , como mostra a Tabela VII.5.

Tabela VII.5 – Parâmetros de ajuste da regra de mistura.

Sistema	α	β	γ
Apolar-Apolar	<2	$\beta = \frac{K_1}{K_1 + K_2}$	$\beta = \frac{K_2}{K_1 + K_2}$
	>2	$\beta = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$
Apolar-Polar	<2	$\beta = \frac{K_1}{K_1 + K_2}$	$\beta = \frac{K_2}{K_1 + K_2}$
	>2	$\beta = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$
Polar-Polar	<2	$\beta = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$

A regra de mistura foi testada nos 13 binários distribuídos pelos quatro sistemas, abrangendo uma ampla faixa de comportamento. As misturas foram caracterizadas quanto à polaridade das moléculas constituintes e quanto ao valor da média geométrica dos parâmetros relativos ao número de sítios ocupados por cada molécula adsorvida (α) para se adotar a regra de mistura adequada, como proposto na Tabela VII.5.

Foram considerados polares todos os componentes que possuam momento de dipolo. O dióxido de carbono foi considerado apolar, embora BARTON (1983) cite que esta molécula apresenta um comportamento similar a outras moléculas que possuem momento de dipolo.

A classificação dos binários em relação ao caráter polar de seus constituintes é apresentada na Tabela VII.6.

Tabela VII.6. Caracterização dos binários testados quanto à polaridade dos constituintes.

Binário	Característica da mistura
Isobutano-etano	Polar-Apolar
Isobutano-etileno	Polar-Apolar
Etileno-CO ₂	Apolar-Apolar
Etano-etileno	Apolar-Apolar
Propano-CO ₂	Apolar-Apolar
Propano-H ₂ S	Apolar-Polar
CO ₂ -H ₂ S	Apolar-Polar
O ₂ -N ₂	Apolar-Apolar
O ₂ -CO	Apolar-Polar
N ₂ -CO	Apolar-Polar
MCH-Tolueno	Apolar-Polar
MCH-iBMC	Apolar-Polar
Tolueno-iBMC	Polar-Polar

MCH = metil ciclo hexano

iBMC= isobutil metil cetona

.

VII.2.1 - Predição de Binários

Os resultados da predição de adsorção das misturas binárias testadas são apresentadas na forma gráfica, para alguns sistemas, e na forma de tabela, na qual são apresentados os desvios relativos observados na predição das misturas, utilizando-se as regras de mistura original e a proposta neste trabalho, para a totalidade dos binários testados.

O comportamento azeotrópico apresentado pelas misturas isobutano-etileno, propano-dióxido de carbono, propano- H₂S e tolueno- isobutil metil cetona, foram preditos qualitativamente pelo Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios com a nova regra de mistura. A

Figura VII.14, abaixo, apresenta os resultados obtidos na predição da fração molar adsorvida dos binários propano- CO_2 e propano- H_2S .

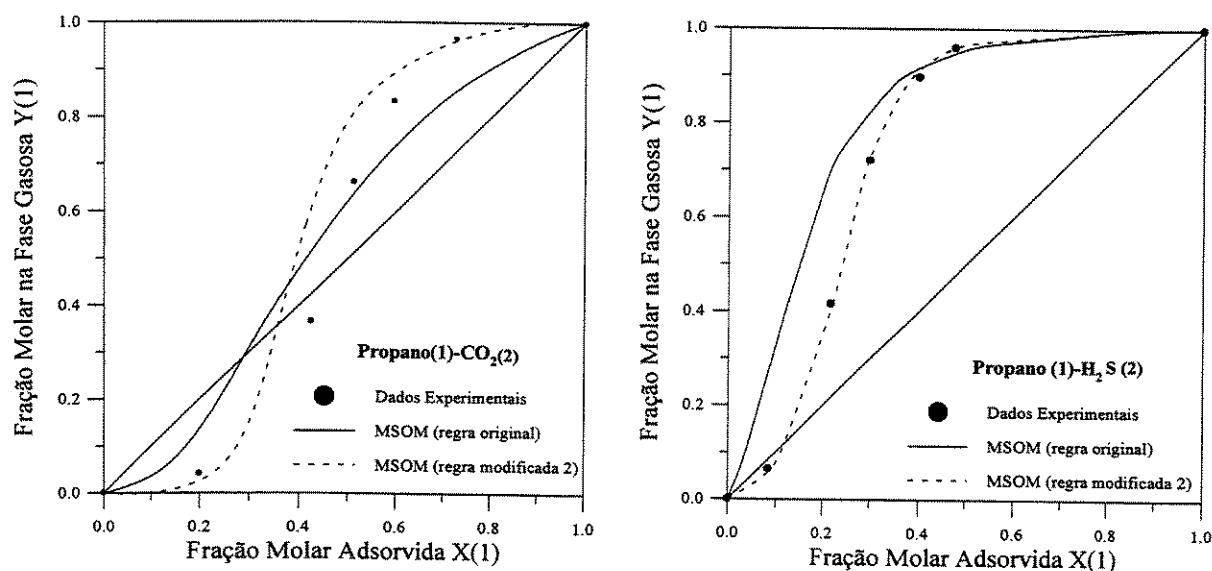


Figura VII.14. Resultados da predição da fração molar adsorvida dos binários propano- CO_2 (40,93 kPa) e propano- H_2S (8,13 kPa), em H-mordenita a 303,15 K.

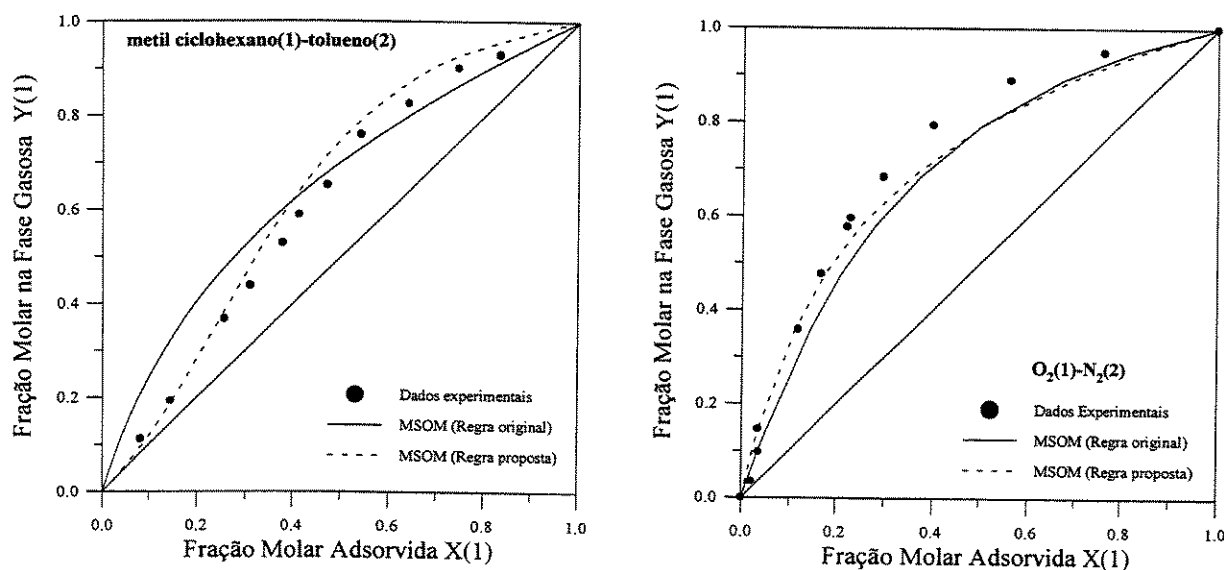


Figura VII.15. Predição da fração molar adsorvida dos binários metilciclohexano-tolueno e O_2 - N_2 , pelo modelo MSOM utilizando as regras original e modificada.

Dentre os sistemas que apresentam inversão de seletividade, apenas a mistura etileno-dióxido de carbono, adsorvida em zeólita 13X a 298,15 K e 137,84 kPa, não teve seu comportamento descrito pelo modelo utilizando a nova regra de mistura proposta.

Em relação às demais misturas estudadas, a adoção da regra de combinação proposta conduz, em geral, a uma melhoria no desempenho do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios na predição da fração molar e da quantidade total adsorvida das misturas testadas.

O resultado completo pode ser observado na Tabela VII.7, a qual apresenta os erros médios ocorridos utilizando as regras de mistura original e modificada.

Tabela VII.7. Erros médios relativos observados na predição das fração molar e da quantidade total adsorvida de diversas misturas binárias, pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios, utilizando a nova regra de mistura.

BINÁRIO	$\frac{ x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}} }{x_{\text{exp}}} \%$		$\frac{ n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}} }{n_{\text{exp}}} \%$	
	Regra Original	Regra Modificada	Regra original	Regra modificada
i.butano-etano	25,9	20,1	4,8	4,0
Ibutano-etileno	12,1	12,0	3,7	3,2
Etano-etileno	13,7	11,0	1,6	1,5
etileno-CO ₂	8,0	14,7	6,4	4,1
Propano-CO ₂	22,8	11,1	12,6	20,1
Propano-H ₂ S	30,9	2,1	13,7	8,5
CO ₂ -H ₂ S	12,7	7,1	3,5	6,8
O ₂ -CO	21,1	20,6	7,9	8,1
N ₂ -CO	12,4	13,5	5,9	6,7
O ₂ -N ₂	25,6	20,1	2,3	5,9
MCH-Tolueno	20,8	13,8	8,7	10,6
MCH-iBMC	10,4	16,7	13,7	14,8
Tolueno-iBMC	10,2	11,8	9,4	10,2

MCH = metil ciclohexano

iBMC= isobutil metil cetona

Devido aos bons resultados, traçou-se um objetivo mais pretensioso. Propor uma regra de mistura a qual pondere os parâmetros de interação adsorvato-adsorvato dos componentes puros igualmente para todos os sistemas, independente da relação de tamanho ou polaridade das moléculas envolvidas.

VII.2.2 - Uma Nova Regra Geral

Agora, de forma similar ao já mencionado, neste mesmo capítulo, calculou-se a soma dos desvios observados na predição das frações molares e da quantidade total adsorvida em diversos binários. No entanto, inclui-se na função objetivo a minimização do erro também na quantidade total adsorvida. A soma do quadrado dos erros (SQE), avaliada como:

$$SQE = \frac{\sum \left[\left(\frac{x_{cal} - x_{exp}}{x_{exp}} \right)^2 + \left(\frac{n_{cal} - n_{exp}}{n_{exp}} \right)^2 \right]}{Np} \quad \text{VII.6}$$

na qual Np é o número de pontos experimentais, é calculada para cada uma das misturas binárias testadas.

Neste novo estudo foram introduzidos novos binários, incluindo mais um comportamento azeotrópico. As novas misturas estão assim distribuídas pelos sistemas:

Sistema 5: etano-propano, etano-etileno e propano-etileno, todos em zeólita 5A a 293,15K e pressão de 100 mmHg. Dados de COSTA, CALLEJA e CABRA (1983).

Sistema 6: metano-etano, metano-etileno e etano-etileno adsorvidos em carvão ativado a 212,7 K e pressões variadas. Dados de REICH et al. (1980).

Sistema 7: O_2-N_2 , O_2-CO e N_2-CO , em zeólita 10X a 144 K e 1 atm. Dados de NOLAN et al. (1981).

Sistema 8: metano-propano em zeólitas do tipo 5A e 13X a 300K e 345 kPa. Dados de LOUGHLIN et al. (1990).

Sistema 9: Etano-propano, etileno-etano e etileno-propileno em zeólita 5A a 303,15K e pressões variadas. Dados NAKAHARA et al. (1974, 1982, 1984 e 1987).

Sistema 10: Metano-etano, metano-propano, metano-nbutano e etano-propano, em silicalite S-115 a 300 K e 345 kPa. Dados de ABDUL-REHMAN et al. (1990).

Os parâmetros estimados pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) na forma homogênea, para estes sistemas, são apresentados, a seguir, nas Tabelas VII.8, VII.9, VII.10 e VII.11. Vale lembrar que os parâmetros dos sistemas 6 e 10 já foram apresentados no Capítulo V, assim como os demais componentes dos sistema 1, 2 e 4, também utilizados neste estudo.

Tabela VII.8. Parâmetros do modelo MSOM , para a adsorção dos componentes do sistema 5 .

Componente	r [—]	u/R [K]	K [mmHg ⁻¹]
C ₂ H ₆	1,29	203,71	0,0058
C ₂ H ₄	1,00	-1220,09	0,5119
C ₃ H ₈	1,49	-227,88	0,1492
$M = 2,9489 \text{ mmol/g}$			

Tabela VII.9. Parâmetros do modelo MSOM na adsorção dos componentes do sistema 7.

Componente	r [—]	u/R [K]	K [mmHg ⁻¹]
O ₂	1,00	-77,67	0,0009
N ₂	1,00	-579,66	0,0096
CO	1,00	-825,32	0,1018
$M = 6,4255 \text{ mmol/g}$			

Tabela VII.10. Parâmetros obtidos do sistema 8 para o modelo HMSOM .

Componente	Sólido	r [—]	u/R [K]	K [k Pa ⁻¹]
CH ₄	13X	1,00	-61,11	0,0013
	5A	1,00	-63,50	0,0016
C ₃ H ₈	13X	1,85	353,86	0,2108
	5A	1,87	363,28	0,1811
$M = 4,5746 \text{ mmol/g}$ (para zeólita 13X)		$M = 3,6708 \text{ mmol/g}$ (para zeólita 5A)		

Tabela VII.11. Parâmetros do modelo MSOM , para a adsorção dos componentes do sistema 9.

Componente	r [—]	u/R [K]	K [mmHg ⁻¹]
C ₂ H ₆	1,12	-601,11	0,0353
C ₂ H ₄	1,00	-721,60	0,0231
C ₃ H ₆	1,18	-1107,61	1,0618
C ₃ H ₈	1,42	-628,00	0,4104
$M = 3,0079 \text{ mmol/g}$			

Os valores da soma dos quadrados dos erros (SQE) foram plotados em função do valor do parâmetro de interação intermolecular cruzado afim de melhor visualizar a sensibilidade dos binários em relação ao referido parâmetro. Os resultados, em termos das faixas de parâmetro ótimo, obtidos para cada um dos binários testados foram dispostos na Tabela VII.12, na qual $(u_{12}/RT)_{ma}$ é o parâmetro interação intermolecular cruzado calculado pela média geométrica dos parâmetros de interação dos componentes puros.

Pode-se observar pela Tabela VII.12 que, de maneira geral, o parâmetro de interação adsorvato-adsorvato cruzado tem um caráter mais atrativo do que aquele obtido pela média aritmética dos parâmetros de puro. Com base nesta constatação foram realizados diversos estudos de combinação dos parâmetros de puro afim de gerar uma regra que se avizinhasse do valor ótimo para o maior número de sistemas possíveis. A melhor regra encontrada, neste trabalho, tem a seguinte forma:

$$u_{12} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{0,5} \frac{(u_{11} u_{22})}{u_{11} \left(\frac{K_1}{K_1 + K_2} \right) + u_{22} \left(\frac{K_2}{K_1 + K_2} \right)} \quad \text{VII.7}$$

sendo $u_{21} = u_{12}$.

A nova regra, de aplicação geral, apresenta bons resultados na maioria dos binários.

A regra de combinação favorece especialmente os binários de comportamento azeotrópico tais como propano- CO_2 , propano- H_2S , isobutano-etileno, propano-etileno, tolueno-isobutil metil cetona e etileno- CO_2 . Embora o modelo não consiga prever a inversão de seletividade verificada nos dois últimos binários, os erros médios observados são inferiores a 10% na predição da quantidade total adsorvida e a 15% no caso da fração molar adsorvida. As Figuras VII.16 e VII.17 apresentam, na forma gráfica, o desempenho do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) na predição de alguns destes binários, mencionados acima. Cabe ressaltar que a predição da inversão de seletividade no binário isobutano-etileno pelo modelo MSOM com a nova regra modificada ocorre em frações molares de isobutano superiores ao observado experimentalmente.

No entanto, embora a nova regra apresente resultados extremamente satisfatórios em grande número dos binários testados, em alguns casos, como o do binário etano-etileno, adsorvido em zeólita 13X a 298,15K (Sistema1), a nova regra de mistura apresenta um resultado bastante inferior ao obtido pelo mesmo modelo com a regra original, no que diz respeito à predição da fração molar adsorvida.

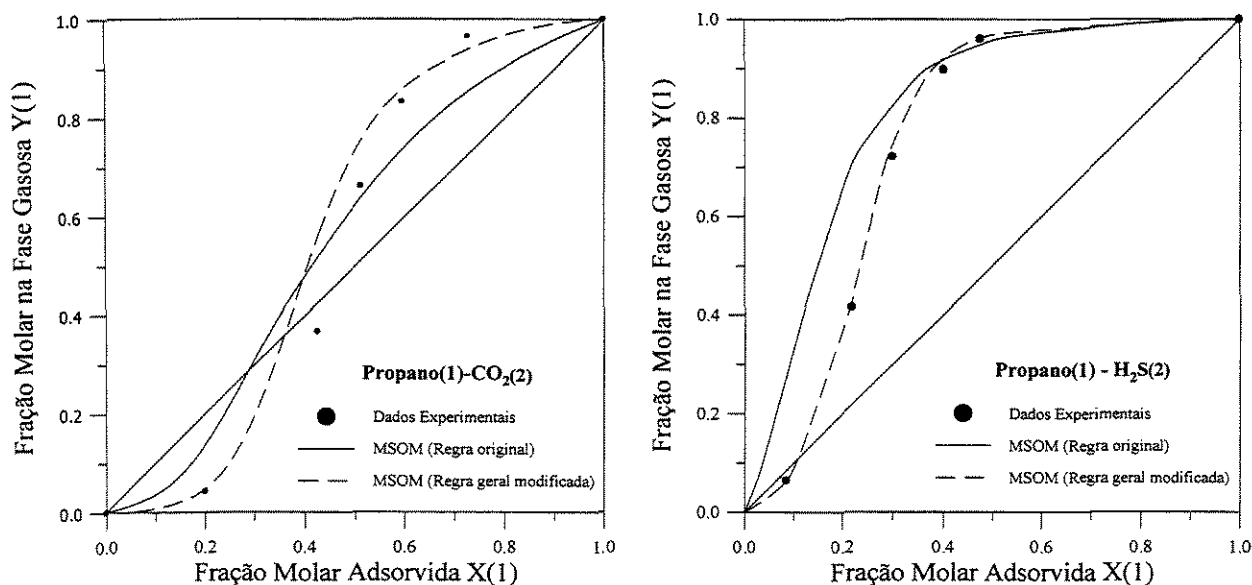


Figura VII.16. Diagramas de equilíbrio na adsorção de propano- CO_2 e propano- H_2S , em H-mordenita. Predição do modelo MSOM com diferentes regras de mistura.

Tabela VII.12 Faixa do parâmetro de interação cruzado ótimo.

BINÁRIO	SÓLIDO	T[K]	u_1/RT	u_2/RT	$(u_{12}/RT)_{ma}$	$(u_{12}/RT)_{ótimo}$
i.butano-etano	13X	298,15	-0,99	1,27	0,14	0,65 a 0,85
ibutano-etileno			-0,99	-1,09	-1,04	-0,8 a -0,3
Etano-etileno			1,27	-1,09	0,09	0,1 a 0,5
etileno-CO ₂			-1,09	-4,67	-2,88	-2,5 a -2,0
Propano-CO ₂	H-Mordenita	303,15	0,27	-24,06	-11,9	-1,0 a -0,5
Propano-H ₂ S			0,27	-42,01	-20,87	-1,5 a 0,25
CO ₂ -H ₂ S			-24,06	-42,01	-33,04	-42,0 a -24,0
O ₂ -CO	10X	144	-0,54	-5,73	-3,14	-1,5 a -1,0
N ₂ -CO			-4,03	-5,73	-4,88	-5,0 a -4,5
O ₂ -N ₂			-0,54	-4,03	-2,29	-2,0 a -1,0
MCH-Tolueno	Carvão Ativado	298,15	-11,92	-7,54	-9,73	-9,5 a -8,0
MCH-iBMC			-11,92	-10,36	-11,14	-11,0 a -10,0
Tolueno-iBMC			-7,54	-10,36	-8,95	-9,0 a -8,0
Etano-propano	5A	303,15	-1,98	-2,07	-2,03	-2,3 a -1,7
Etileno-etano			-2,38	-1,98	-2,18	-2,0 a -1,0
Etileno-propileno			-2,38	-3,65	-3,02	-5,0 a -4,0
Metano-etano	Carvão Ativado	212,7	-3,46	-5,57	-4,52	-4,0 a -3,0
Metano-etileno			-3,46	-6,33	-4,9	-3,5 a -3,0
Etano-etileno			-5,57	-6,33	-5,95	-3,5 a -3,0
Metano-etano	S-155	300	0,01	-0,33	-0,16	0,1 a 0,3
Metano-propano			0,01	0,31	0,16	0,7 a 0,9
Metano-nbutano			0,01	0,56	0,29	0,9 a 1,1
Etano-propano			-0,33	0,31	-0,01	-0,6 a -0,4
Etano-propano	5A	293,15	0,69	-0,78	-0,05	0,0 a 0,3
Etano-etileno			0,69	-4,16	-1,7	-0,4 a 0,2
Propano-etileno			-0,78	-4,16	-2,47	-1,5 a -0,5
Metano-propano	13X	300	-0,2	1,18	0,49	0,5 a 1,0
Metano-propano	5A	300	-0,21	1,21	0,5	-0,3 a 0,4

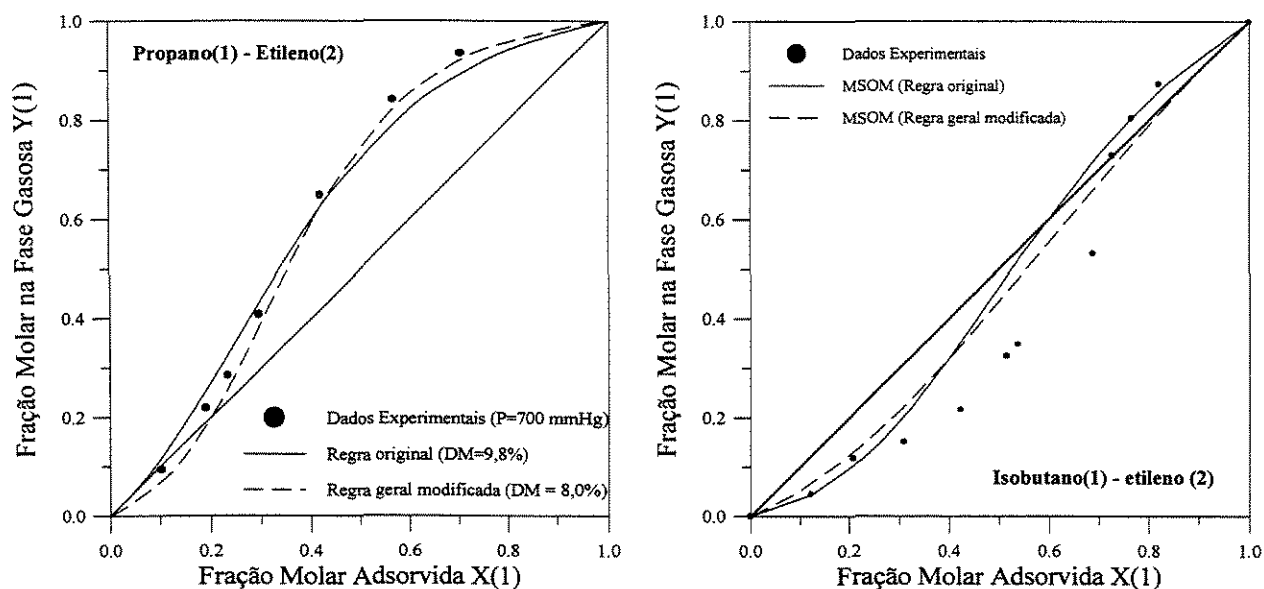


Figura VII.17 Desempenho do modelo MSOM, com regra original e modificada (geral) na predição da fração molar adsorvida.

Também em sistemas onde não ocorrem diferenças acentuadas entre as espécies adsorvidas a nova regra de mistura apresenta muito bons resultados, como nos casos dos binários etano-propano, em S-115, e de etileno-etano, em zeólita 5A, vide Figura VII.18.

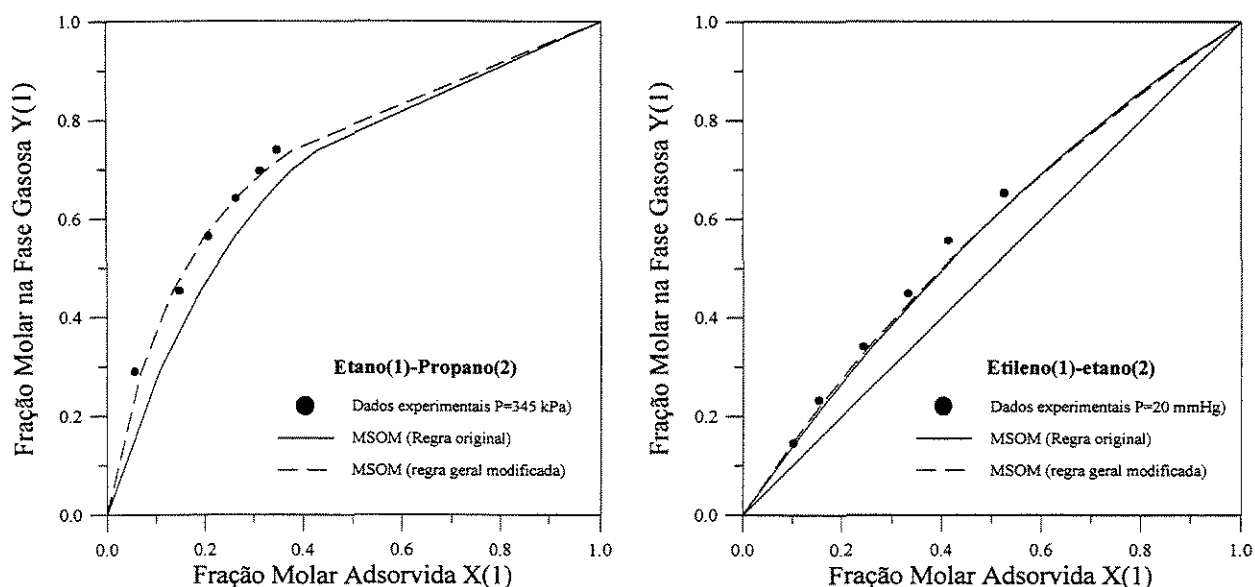


Figura VII.18. Desempenho do modelo MSOM na predição da fração molar adsorvida de etano-propano em S-115 (Sistema 10) e etileno-etano em zeólita 5A (Sistema 9).

Os resultados completos da aplicação da nova regra, de uso geral, são apresentados na Tabela VII.13.

Vale lembrar que o fraco desempenho do modelo MSOM nos binários constituídos de metano tem, em parte, sua explicação pela região de cálculo dos mesmos. Na maioria destes sistemas a fração molar adsorvida deste componente é inferior a 0,1.

Na Figura VII.19 são apresentados os resultados obtidos na predição da adsorção de metano-etano e metano-propano em S-115 a 300 K e 345 kPa.

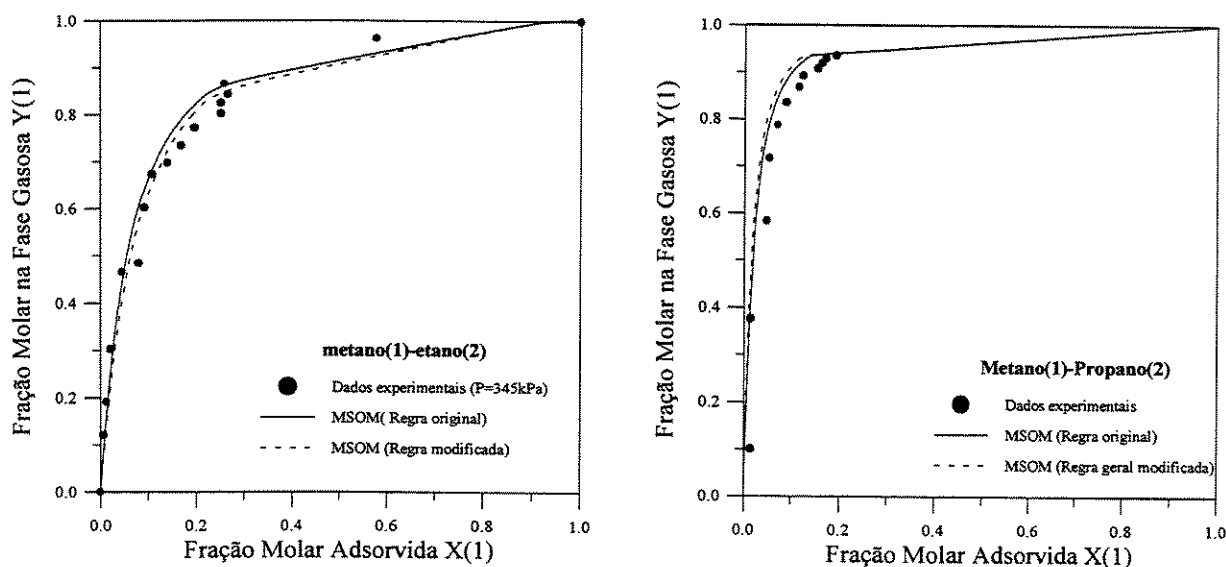


Figura VII.19. Predição da fração molar adsorvida nas misturas metano-etano e metano-propano, pelo modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios, utilizando as regras original e modificada (geral).

A inclusão do desvio relativo médio obtido na quantidade total adsorvida, tem grande peso na soma total dos quadrados (Equação VII.6), utilizada para encontrar o parâmetro de interação intermolecular cruzado, adsorvato-adsorvato, ótimo. Concomitantemente, muitas vezes a minimização dos erros nas frações molares adsorvidas e na quantidade total adsorvida ocorrem em sentidos opostos em relação ao parâmetro de interação intermolecular cruzado. Tal fato indica talvez, a necessidade de adoção apenas do erro na fração molar adsorvida para seleção do parâmetro de interação ótimo, já que os desvios relativos médios, na quantidade total adsorvida, em geral, com ou sem a inclusão do parâmetro ótimo estão abaixo de 10%.

Tabela VII.13. Erros relativos médios observados pelo modelo MSOM, com a regra geral.

BINÁRIO	Sistema	(u_{12}/RT)	$(u_{12}/RT)_{ótimo}$	ErroX (%)	ErroN (%)
i.butano-etano	Sistema 1	0,99	0,65 a 0,85	28,3	1,7
ibutano-etileno		-0,84	-0,8 a -0,3	9,44	2,5
Etano-etileno		1,3	0,1 a 0,5	57,3	3,8
etileno-CO ₂		-1,22	-2,5 a -2,0	14,7	4,1
Propano-CO ₂	Sistema 2	-0,39	-1,0 a -0,5	8,1	11,7
Propano-H ₂ S		0,09	-1,5 a 0,25	3,2	9,1
CO ₂ -H ₂ S		-24,3	-42,0 a -24,0	6,5	10,0
O ₂ -CO	Sistema 7	-0,54	-1,5 a -1,0	26,9	4,7
N ₂ -CO		-4,13	-5,0 a -4,5	24,9	1,6
O ₂ -N ₂		-0,58	-2,0 a -1,0	24,7	4,5
MCH-Tolueno	Sistema 4	-9,76	-9,5 a -8,0	26,9	8,6
MCH-iBMC		-11,59	-11,0 a -10,0	28,7	10,0
Tolueno-iBMC		-8,15	-9,0 a -8,0	9,2	7,5
Etano-propano	Sistema 9	-2,24	-2,3 a -1,7	33,4	3,6
Etileno-etano		-2,33	-2,0 a -1,0	5,6	6,4
Etileno-propileno		-2,6	-5,0 a -4,0	150,5	2,3
Metano-etano	Sistema 6	-3,61	-4,0 a -3,0	12,9	12,8
Metano-etileno		-3,49	-3,5 a -3,0	85,7	11,8
Etano-etileno		-5,8	-3,5 a -3,0	3,2	15,6
Metano-etano	Sistema 10	0,01	0,1 a 0,3	18,3	4,9
Metano-propano		0,01	0,7 a 0,9	41,5	14,1
Metano-nbutano		0,01	0,9 a 1,1	54,5	9,8
Etano-propano		-0,49	-0,6 a -0,4	7,8	1,2
Etano-propano	Sistema 11	0,78	0,0 a 0,3	22,9	1,9
Etano-etileno		0,6	-0,4 a 0,2	21,8	4,6
Propano-etileno		-0,9	-1,5 a -0,5	8,6	2,7
Metano-propano	Sistema 8 (13X)	-0,27	0,5 a 1,0	47,4	5,5
Metano-propano	Sistema 8 (5A)	-0,29	-0,3 a 0,4	47,6	20,1

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos, quanto à capacidade dos modelos testados em predizer a adsorção de misturas, pode-se concluir:

O modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) apresenta a melhor capacidade preditiva entre os modelos testados (modelo de Solução de Vazios, modelo Estatístico de Ruthven, modelo de Fowler-Guggenheim e modelo Heterogêneo de Fluido Bidimensional).

A inclusão do efeito de heterogeneidade melhora a capacidade do modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios em predizer a quantidade total adsorvida, em função da melhoria da qualidade da correlação dos dados experimentais dos componentes puros, gerada pela inclusão de mais dois parâmetros. Tal fato vem confirmar a idéia de que os parâmetros de saturação dos componentes puros são os principais responsáveis pela qualidade da predição da quantidade total adsorvida das misturas. No entanto, em relação à predição da distribuição das espécies pelas fases, a inclusão do efeito de heterogeneidade energética só se mostra relevante nos casos em que o sólido apresenta grande distribuição de tamanho de poros, como acontece nos carvões ativados.

Com relação à forma da função de distribuição de probabilidade pode-se dizer que a capacidade preditiva do modelo praticamente não é afetada pela mesma, como já havia sugerido SIRCAR e MYERS (1984).

A diferença de tamanho efetivo entre as moléculas presentes na mistura é uma das principais variáveis no fenômeno da adsorção, sendo, em muitos casos, responsável pelas não idealidades, observadas, tais como inversão de seletividade do sólido, na adsorção de algumas misturas.

Igualmente importantes são os efeitos provocados pelas interações intermoleculares entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos, e a forma de contabilizar este efeito em caso de

moléculas diferentes. Os resultados indicam que os efeitos de polaridade e tamanho das moléculas são relevantes no tipo (repulsiva ou atrativa) e na intensidade das interações entre moléculas dissimilares.

As regras de mistura propostas, as quais ponderam os parâmetros de interação adsorvato-adsorvato em função de características das espécies presentes na mistura apresentam bons resultados.

Verifica-se que, muitas vezes, o parâmetro cruzado ótimo, relativo à interação adsorvato-adsorvato, caminha em sentido distinto no que diz respeito à predição ótima das variáveis fração molar adsorvida e número de moles totais adsorvidos.

Como novos trabalhos, propõe-se:

- Um novo estudo da regra de mistura, o qual utilize apenas dados experimentais das isotermas dos componentes puros que contemplem toda a faixa de adsorção dos mesmos. Este estudo se mostra necessário para confirmar se a regra de mistura afeta as variáveis fração molar adsorvida e quantidade total adsorvida de modo distinto ou para indicar que este efeito, apresentado neste trabalho, é causado pela imperfeição na estimação dos parâmetros dos componentes puros, gerada pela escassez dos dados experimentais na região de saturação.
- Avaliação do efeito da regra de mistura nos modelos heterogêneos. Uma vez que os mesmos melhoram o desempenho dos equivalentes modelos homogêneos em relação à predição da quantidade total adsorvida, pode-se avaliar o efeito da regra de mistura na melhoria da predição das frações molares adsorvidas.

BIBLIOGRAFIA

- ABDUL-REHMAN, H. B., HASANAIN, M. A., LOUGHLIN, K. F. Quaternary, Ternary, Binary, and Pure Component Sorption on Zeolites. 1. Lights Alkanes on Linde S-115 Silicalite at Moderate to High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Research*, 29, 1225, (1990).
- ANDRADE Jr. J. S., TAVARES, F. W., RAJAGOPAL, K. Adsorção em Fase Líquida – Capacidade preditiva da Teoria da Solução de Vazios. *Revista Brasileira de Engenharia, Caderno de Eng. Química*, 5, 1, (1987).
- BALBUENA, P. B., GUBBINS, K. E., Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Simple Fluids in Slit Pores. *Langmuir*, 9, 1801, (1993).
- BARTON, A. F. M., *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, (1983).
- BASMADJIAN, D.; COROYANNAKIS, P., KARAYANNOPOULOS, C. Equilibrium Theory Revisited Isothermal Fixed Bed Sorption of Binary Systems – II Non-Langmuir Solutes with Type I parent Isotherms: Azeotropic Systems. *Chem. Eng. Science*, 42, 1737, (1987).
- BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. E., TELLER, E. *Journal of Am. Chem. Society*, 62, 1723, (1940).
- CHEN, Y. D., RITTER, J. A., YANG, R. T. Nonideal Adsorption From Multicomponent Gas mixtures at Elevated Pressures on a 5A Molecular Sieve, *Chem. Eng. Science*, 45, 2877, (1990).
- CHIOU, C. C. T., MANES, M. Application of the Polany adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. 4. Steric factors, as illustrated by the adsorption of planar and octahedral metal acetylacetonates. *Journal Phys. Chem.*, 77, 809, (1973).
- CLARK, A. *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, New York, (1970).
- CALLEJA, G., PAU, J., PÉREZ, P. CALLES, J.A.: “*Fundamentals of Adsorption*”, 147, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1996).
- COCHRAN, T. W., KABEL, R. L. DANNER, R. P. Vacancy Solution Theory of Adsorption Using Flory-Huggins Activity Coefficient Equation. *AIChE Journal*, 31, 268, (1985a)

- COCHRAN, T. W., KABEL, R. L. DANNER, R. P. The Vacancy Solution Model of Adsorption – Improvements and Recommendations. *AIChE Journal*, 31, 2075, (1985b)
- COOK, W. H. BASMADJAIN, D. Correlation of Adsorption Equilibria of Pure Gases on Activated Carbon. *Canadian J. Chem. Eng.*, 42, 146, (1964)
- COOK, W. H. BASMADJAIN, D. The Prediction of Binary adsorption equilibria from Pure Component Isotherms. *Canadian J. Chem. Eng.*, 43, 78, (1965)
- COSTA, E., CALLEJA, G e CABRA, L. Adsorption Equilibrium of Hydrocarbon Gas Mixtures on 5A zeolite. *Conference on Fundamentals of Adsorption*, 175, Ed. Myers, Bavária, (1983).
- COSTA, E., CALLEJA, G., MARRÓN, G, JIMÉNEZ, A. PAU, J. Equilibrium Adsorption of Methane, Ethane, Ethylene and Propylene and Their Mixtures on Activated Carbon. *Journal Chem. Eng. Data*, 34, 6, (1989).
- COSTA, E., SOTELO, J. L., CALLEJA, G. MARRÓN, G. Adsorption of Binary and Ternary Hydrocarbon Gas Mixtures on Activated Carbon: Experimental Determination and Theoretical Prediction of Ternary Equilibrium Data. *AIChE Journal*, 27, 5, (1981).
- DANNER, R. P. CHOI, E. C. F. Mixture Adsorption Equilibria of Ethane and Ethylene on 13X Molecular Sieves, *Ind. Eng. Chem. Fundamental*, 17, 248, (1978).
- DANNER, R. P. WENZEL, L. A. Adsorption of carbon monoxide-nitrogen, carbon monoxide-oxygen and oxygen-nitrogen mixtures on synthetic zeolites. *AIChE Journal*, 15, 515, (1969).
- DOONG, S. J. YANG, R. T. A simple potential theory model for predicting mixed-gas adsorption. *Ind. Eng. Chem. Research*, 27, 630, (1988).
- DUNE, J. MYERS, A. L. Adsorption of gas mixtures in micropores: effect of difference in size of adsorbate molecules. *Chem. Eng. Science*, 49, 2941, (1994).
- FOWLER, R. H. GUGGENHEIM, E. A.: *Statistical thermodynamics*, University Press, Cambridge, (1949).
- GAMBA, G., ROTA, R., STORTI, G. CARRÁ, S Adsorbed solution theory models for multicomponent adsorption equilibria. *AIChE Journal*, 35, 959, (1989).
- GAMBA, G., ROTA, R., CARRÁ, S., MORBIDELLI, M. Adsorption equilibria of nonideal multicomponent systems at saturation. *AIChE Journal*, 36, 1736, (1990).
- GRANT, R. J., MANES, M. Adsorption of binary hydrocarbon gas mixtures on activated carbon. *Ind. Chem. Eng. Fundamentals*, 5, 490, (1966).

- GREENBANK, M., MANES, M. Application of the Polany adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. 11. Adsorption of organic liquid mixtures from water solution. *Journal Phys. Chem.*, 85, 3050, (1981).
- GUERASIMOV, Y.: *Curso de Química Física*, MIR, (1977).
- GUSEV, V., O'BRIEN, J. A., JENSEN, C. R. C., SEATON, N. A. Theory for multicomponent adsorption equilibrium: Multispace adsorption model. *AIChE Journal*, 42, 2773, (1996).
- HELFAND, E., FRISCH, H. L., LEBOWITZ, J. L. *Journal. Chem. Phys.*, 34, 1037 (1961)
- HIGH, S. H., DANNER R. P. Treatment of gas-solid adsorption data by erro-in-variables method. *AIChE, Journal.*, 32, (1986)
- HILL, T. L. Statistical mechanics of adsorption V. Thermodynamics and heat of adsorption *Journal Chem. Phys.*, 13, 520 (1949).
- HILL, T. L. Statistical mechanics of adsorption IX. Adsorption thermodynamics and solution thermodynamics. *Journal Chem. Phys.*, 13, 520 (1950).
- HILL, T. L. Theory physical adsorption. *Advan. Catalysis*, 4, 211 (1952).
- HILL, T. L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Massachusetts (1960).
- HONING, J. M., MUELLER, C. R. Adaptation of lattice vacancy theory to gas adsorption phenomena. *Journal. Phys. Chem.*, 66, 1305, (1962).
- HOORY, S. E. PRAUSNITZ, J. M. *Trans. Faraday Soc.*, 63, 455, (1967a).
- HOORY, S. E. PRAUSNITZ, J. M. Monolayer adsorption of gas mixtures on homogeneous and heterogeneous solids. *Chem. Eng. Science*, 22, 1025, (1967b).
- HYUN, S. H. DANNER, R. P. Equilibrium adsorption of ethane, ethylene, isobutane, carbon dioxide and their mixtures. *Journal Chem Eng. Data*, 27, 196, (1982).
- JARONIEC, M. Physical adsorption on heterogeneous solids, *Adv. Colloid Inter. Science*, 18, 149, (1983a).
- JARONIEC, M. Physical adsorption on heterogeneous solids", *Conference on Fundamentals of Adsorption*, Ed. Myers, Bavária, (1983b).
- JARONIEC, M., MADEY, R., ROTHSTEIN, M. Correlation of heterogeneity parameters for adsorption of single gases and mixtures on solids", *Chem. Eng. Science*, 42, 2135, (1987).
- JARONIEC, M., MADEY, R. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Science Plublishers, Amsterdam, (1988)

- JENSEN, C. R. e SEATON, N. A., *Langmuir*, (1995).
- KAMINSKY, R. D., MONSON, P. A. An analysis of the statistical model adsorption isotherm. *AIChE Journal*, 38, 1979, (1992).
- LOUGHLIN, K. F.; HASSANAIN, M. A., ABDUL-REHMAN, H. B., Quaternary, ternary, binary and pure component sorption on zeolites II. Lights alkanes on linde 5A and 13X zeolites at moderate to high pressures. *Ind Eng. Chem Research*, 29, 1935, (1990)
- LUCASSEN-REYNDERS, E. H. A surface equation of state for mixed surfactant monolayers. *Journal. Colloid Inter. Science*, 41, 156, (1972)
- LUCASSEN-REYNDERS, E. H. Interaction in mixed monolayers I. Assesment of interaction between surfactants. *Journal. Colloid Inter. Science*, 42, 554, (1973)
- MANES, M., HOFER, L. J. E. Application of the Polany adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. *Journal Phys. Chem.*, 73, 584, (1969).
- MARKMANN, B., MERSMANN, A. Prediction and correlation of multicomponent adsorption equilibria of different sized, polar and polarizable gases on energetically heterogenous adsorbents at high pressures, *Fundamentals of Adsoption*, 93, Elsevier, Paris, (1998).
- MATHIAS, P. M., MOYER JR, J. D., SCHORK, J. M. SRINIVASAN, S. R., AUVIL, S. R., TALU, O: *Ind. Eng. Chem. Research*, 35, 2477, (1996).
- METHA, S., D., DANNER, R. P. An improvement potential theory method for prediction gas-mixture adsorption equilibria. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 24, 325, (1985).
- MILLER, G. W., KNAEBEL, K. S., IKELS, K. G. Equilibria of nitrogen, oxigen, argon and air in molecular sieve 5A. *AIChE Journal*, 33, 194, (1987).
- MOON, H., TIEN, C. Adsorption of gas mixtures on adsorbents with heterogeneous surfaces. *Chem. Eng. Science*, 43, 2967, (1988).
- MAURES, G., PRAUSNITZ, J. M. On the derivation and extension of UNIQUAC equation, *Fluid Phase Equilibria*, 2, 91, (1978).
- MYERS, A. L., PRAUSNITZ, J. M.. Thermodynamics of mixed-gas adsorption *AIChE Journal*, 11, 121, (1965).
- NAKAHARA, T., HIRATA, M., OMORI, T., Adsorption of hydrocarbon on carbon molecular sieve. *Journal Chem. Eng. Data*, 19, 310, (1974).
- NAKAHARA, T., HIRATA, M., KOMATSU, S., Adsorption of a gaseous mixtures of ethane and propane on a carbon molecular sieve. *Journal Chem. Eng. Data*, 26, 161, (1981).

- NAKAHARA, T., HIRATA, M., MORI, H. Adsorption of a gaseous mixtures of ethylene and propylene on a carbon molecular sieve. *Journal Chem. Eng. Data*, 27, 317, (1982).
- NAKAHARA, T., HIRATA, M., AMAGASA, G., OGURA, T., Adsorption of binary gaseous mixtures of ethylene-ethane and ethylene-propylene on a carbon molecular sieve. *Journal Chem. Eng. Data*, 29, 202, (1984).
- NAKAHARA, T. Calculation of adsorption equilibria for the binary gaseous mixtures on a heterogeneous surface. *Chem. Eng. Science*, 41, 2093, (1986).
- NAKAHARA, T., E WAKAL, T. Adsorption of ethylene/ethane mixtures on a carbon molecular sieve. *Journal Chem. Eng. Data*, 32, 114, (1987).
- NITTA, T., SHIGETOMI, T; KURO-OKA, M., KATAYAMA, T. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for homogeneous surface. *Journal of Chem Eng of Japan* 17, 39, (1984a).
- NITTA, T., T; KURO-OKA, M., KATAYAMA, T. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for heterogenous surface. *Journal of Chem Eng of Japan* 17, 45, (1984b).
- NITTA, T., YAMAGUCHI, A, TOKUNAGA, N., KATAYAMA, T. A pratical isotherm equation for adsorption on a heterogeneous surface and its applications to single and mixed gas adsorption on an activated carbon fiber. *Journal of Chem Eng of Japan*, 24, 312, (1991)
- NOLAN, J. T., MCKEEHAN, T. W., DANNER, R. P., Equilibrium adsorption of oxygen, nitrogen, carbon monoxide, and their binary mixtures on moleclar sieve type 10X. *Journal Chem. Eng. Data*, 26, 112, (1981).
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N. AZEVEDO, E.G. Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1986.
- QUÍÑONES, I., GUIOCHON, G. Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183, 57, (1996).
- REICH, R., ZIEGLER, W. T., ROGERS, K. A. Adsorption of methane, ethane, and ethylene gases and their binary and ternary mixtures and carbon dioxide on activated carbon at 212-301 K and pressures to 35 atmospheres. *Ind. Chem. Eng. Process Des. Development*, 19, 336, (1980).
- RIEKERT, L., Advance Catalysis, 21, 287, (1970).

- RITTER, J. A., YANG, R. T. Equilibrium adsorption gas mixtures at elevated pressures. *Ind. Eng. Chem. Research*, 26, 1679, (1987)
- RITTER, J. A., KAPOOR, A., YANG, R. T., Localized adsorption with lateral interaction on random and patchwise heterogeneous surfaces", *Journal Phys. Chemistry*, 94, 6785, (1990).
- ROMANIELO, L. R.. *Adsorção de gases multicomponentes*. Rio de Janeiro: Cooredenação dos programas de pós-graduação em engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 1991, 230 p. Tese (Mestrado)
- ROMANIELO, L. R, TAVARES, F. W., RAJAGOPAL, K. A simple multicomponent adsorption Isotherm of multi-site occupancy model. In TERCER SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE PROPIEDADES DE FLUIDOS Y EQUILIBRIO DE FASES PARA EL DISEÑO DE PROCESOS QUÍMICOS, 09, 1992, Oaxaca, México. *Anais do III EQUIFASE*, p.701-715
- ROSENE, M. R., MANES, M. Application of the Polany adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. 7. Competitive adsorption of solids from water solution. *Journal Phys. Science*, 80, 953, (1976).
- ROSS, S., OLIVER J. P. *On Physical Adsorption*, Interscience Pub., N.Y. (1964)
- RUDZÍŃSKI, W. DOMINKO, A., WOJCIECHOWSKI, B. W. Mixed-gas adsorption on real solid surfaces: Lack of correlations between adsorption energies of various components related to the wide applicability of generalized Langmuir-Freundlich isotherm equation. *Chem. Eng. Journal*, 64, 85, (1996).
- RUTHVEN, D. M. Simple theoretical adsorption isotherm for zeolites. *Nature Phys. Science*, 232, 70, (1971)
- RUTHVEN, D. M., LOUGHLIN, K. F. Sorption of light paraffins in type A zeolites. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans.* 68, 696, (1972)
- RUTHVEN, D. M; LOUGHLIN, K. F, HOLBOROW, K. A., Multicomponent sorption equilibrium in molecular sieve", *Chem. Eng. Science*, 28, 701, (1973)
- RUTHVEN, D. M. Sorption of oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane and binary mixtures of these gases in 5A molecular sieve. *AIChE, Journal*, 22, 753 (1976)
- RUTHVEN, D. M.. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, John Wiley & Sons, (1984).
- RUTHVEN, D. M., WONG, F. Generalized statistical models for the prediction of binary adsorption equilibria in zeolites. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 24, 27, (1985)

- SCHENZ, T. W., MANES, M. Application of the Polany adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. 6. Adsorption of some binary organic liquid mixtures. *Journal Phys. Chemistry*, 79, 604, (1975).
- SINGHAL, A. K., Multicomponent Sorption Equilibria of Hydrocarbon Mixtures in Zeolitic Molecular Sieve. *AIChE Symp. Series*, 14, 36, (1978).
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface, II. *Journal Chem. Phys.*, 18, 1024, (1950).
- SIRCAR, S., MYERS, A. L. Energy distribution for equilibrium adsorption of gases on heterogeneous surfaces. *AIChE Symp. Series*, 233, 55, (1984).
- SIRCAR, S., MYERS, A. L. Characteristic Adsorption Isotherm for Adsorption of Vapor on Heterogeneous Adsorbents. *AIChE Journal*, 32, 650, (1986).
- SIRCAR, S. Role of adsorbent heterogeneity on mixed gas adsorption. *Ind. Eng. Chem. Research*, 30, 1032, (1991)
- SIRCAR, S. Influence of adsorbate size and adsorbent heterogeneity on IAST. *AIChE Journal*, 41, 1135, (1995).
- STEELE, W. A. *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*. Pergamon Press, New York, (1974).
- SUWANAYUEN, S., DANNER R. P. A gas adsorption isotherm equation based on vacancy solution theory. *AIChE, Journal*, 26, 68, (1980a)
- SUWANAYUEN, S., DANNER R. P. Vacancy solution theory of adsorption from gas mixtures. *AIChE, Journal.*, 26, 76, (1980b)
- TALU, O., ZWIEBEL, I. Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures. *AIChE Journal*, 32, 1263, (1986).
- TALU, O. *Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76, 227, (1998)
- TAVARES, F. W., RAJAGOPAL, K. Modificação da metodologia de Myers-Prausnitz para o cálculo de adsorção em sistemas multicomponentes. In: 2^o CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE PROPRIEDADES DE FLUIDOS E EQUILÍBRIO DE FASES PARA O PROJETO DE PROCESSOS QUÍMICOS. *Anais do II EQUIFASE*, Salvador, 1989.
- TAVARES, FREDERICO. Wanderley. *Modelo Termodinâmico Semi-Empírico Aplicado a Equilíbrio Líquido-Vapor e Adsorção de Misturas Gasosas*. Rio de Janeiro. Tese de

doutorado Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE-UFRJ, 1992, p.209.

- VALENZUELA, D. P, MYERS, A. L., TALU, O., ZWIEBEL, I., Adsorption of gas mixtures effect of energetic heterogeneity. *AIChE Journal.*, 34, 397, (1988).
- VAN NESS, H. C. *Adsorption of Gases on Solids. Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 8, 464, (1969).
- WHOLEBER, D. A., MANES, M. Application of the Polany adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. 2. Adsorption of partially miscible organic liquids from water solution. *Journal Phys. Chemistry*, 75, 61, (1971).
- WU, Y. Y., WONG, D. S. H., TAN, C. S., Thermodynamics model for the adsorption of toluene from supercritical carbon dioxide on activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Research.*, 30, 2492, (1991).
- YU, J., NERETNIEKS, I., Single-component and multicomponent adsorption equilibria on activated carbon of methylcyclohexane, toluene and isobutyl methyl Ketone. *Ind. Chem. Eng. Research.*, 29, 220, (1990).

TRABALHOS JÁ PUBLICADOS E APRESENTADOS DECORRENTES DESTE ESTUDO

- ROMANIELO, L. R., KRÄHENBÜHL, M. A. Modelo para adsorção de gases: Um estudo comparativo. Trabalho completo em *Cd-room do XII COBEQ*, Porto Alegre (1998).
- ROMANIELO, L. R., KRÄHENBÜHL, M. A. Um modelo de ocupação de múltiplo sítios para a adsorção em superfícies heterogêneas. Trabalho completo em *Cd-room do XII COBEQ*, Porto Alegre (1998).
- ROMANIELO, L. R., KRÄHENBÜHL, M. A. A multi-site occupancy model for adsorption on heterogeneous surfaces. In: 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUNDAMENTALS OF ADSORPTION, 05, 1998, Giens, Proceedings. Elsevier, Paris, 1998, p.237-242.
- ROMANIELO, L. R., KRÄHENBÜHL, M. A. A comparative study of gas adsorption models. Pôster 6 páginas apresentado In: 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUNDAMENTALS OF ADSORPTION, 05, 1998, Giens, França. Caderno de Resumos.
- ROMANIELO, L. R., KRÄHENBÜHL, M. A. Uma regra alternativa para o cálculo do parâmetro de interação intermolecular cruzado. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 05, 1998, Florianópolis, *Anais* “em impressão”.
- ROMANIELO, L. R., KRÄHENBÜHL, M. A. Efeito da heterogeneidade energética do sólido na predição do equilíbrio na adsorção multicomponente. In: V CONFERENCIA IBEROAMERICANA SOBRE EQUILIBRIO ENTRE FASES PARA EL DISEÑO DE PROCESOS, 06, 1999, Vigo, Espanha. *Anais do V EQUIFASE*, 185, Vigo, Espanha, Proceedings, 1999, vol.1, p.185-192.

TRABALHOS SUBMETIDOS

ROMANIELO, L. R, KRÄHENBÜHL, M. A. Análise de modelos de adsorção: Isoterma local X heterogeneidade superficial. Trabalho submetido ao XIII COBEQ.

ROMANIELO, L. R, KRÄHENBÜHL, M. A. Influência da regra de mistura sobre os modelos de adsorção multicomponente. Trabalho submetido ao XIII COBEQ.