

Este exemplar corresponde
à redação final da tese defendida
pelo aluno Maria Helena Fantaccini Brito
e aprovada pela comissão julgadora
José Alan Douglas
28/11/85.

A D S O R Ç Ã O E M Z E O L I T A A

M A R I A H E L E N A F A N T A C C I N I B R I T O

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA GLEB WATAGHIN PARA A
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
FÍSICA

Novembro de 1985.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Olegário Ferreira pela orientação deste trabalho, pelas suas críticas e sugestões e por toda ajuda que ele me prestou, que foi grande, apesar da sua saúde precária.

Agradeço aos colegas do Grupo de Baixas Temperaturas em particular a Stelamaris Rolla e Absair T. de Resende pelo apoio, pelo auxílio na montagem do sistema de medidas e pelo interesse que sempre demonstraram em ver o trabalho realizado.

Agradeço ao meu marido, Alberto, pelo incentivo, pelas sugestões que deu no direcionamento da pesquisa e por todo apoio nas horas de desânimo. Agradeço aos meus filhos Carolina e Marcelo pela paciência que tiveram em esperar a mãe concluir o trabalho aprendendo que "há horas que devemos ficar bonzinhos porque mamãe está estudando", e agradeço a minha mãe, Dilce, por ter sido um pouco mãe deles também, substituindo-me nas horas que estive ausente.

Agradeço a Nancy pela datilografia, aos técnicos do Grupo de Baixas Temperaturas, ao pessoal da biblioteca do IFGW e a todos enfim que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Estudamos adsorção de CH_4 e CO_2 em zeolita tipo A comercial. As isothermas foram obtidas pelo método volumétrico a 273K e 297K (295K), entre 0,5 atm e 2,5 atm.

Utilizamos o modelo de solução sólida para representar o comportamento das isothermas obtidas. Este modelo necessita dos cálculos de energias de interação átomo da rede da zeolita-molécula adsorvida, e de energias de interação molécula adsorvida-molécula adsorvida. Para determinar tais valores de energia, necessitamos conhecer a estrutura da zeolita com a exata localização de seus cátions na rede e além disso localizar as moléculas adsorvidas junto a estes cátions de forma a minimizar energias repulsivas e maximizar energias adsorptivas (de interação molécula adsorvida-rede).

Fizemos este balanceamento de energias para localizar as moléculas e obtivemos como resultado uma boa concordância entre as isothermas teóricas (sugeridas pelo modelo) e as experimentais.

INDICE

Introdução.....	1
Capítulo I - Teoria.....	3
I.1 - Zeolitas: definição e propriedades.....	3
I.1.a - Adsorção por zeolitas.....	4
I.1.b - Zeolita A.....	6
I.2 - Teoria de Adsorção.....	9
Capítulo II - Montagem e Resultados Experimentais.....	20
II.1 - Introdução.....	20
II.2 - Equipamento de medida.....	21
II.2.a - Sistema de vácuo.....	21
II.2.b - Painel de adsorção.....	22
II.2.c - Garrafa de gás.....	23
II.2.d - Painel eletrônico.....	24
II.2.e - Sistema de regeneração da amostra.....	25
II.3 - Amostra.....	26
II.4 - Procedimento experimental.....	26
II.4.a - Calibração de volume.....	27
II.4.b - Regeneração na amostra.....	28
II.4.c - Medidas.....	29
II.5 - Resultados.....	30

Capitulo III - Análise dos Resultados.....	32
A - Adsorção de CH ₄	
III.A.1 - Energias de interação molécula adsorvida-atômos da rede de adsorvente.....	32
III.A.1.i - Interação metano - cátion.....	33
III.A.1.ii - Interação metano-ânions.....	34
III.A.2 - Energias de interação molécula adsorvida- -molécula adsorvida.....	41
III.A.3 - Pressão de Saturação P _{Bo}	42
III.A.4 - Quantidade de gás adsorvido na saturação ($\frac{x}{m}$) _{sat}	44
III.A.5 - Número de coordenação c.....	47
III.A.5.i - Lugar I.....	47
III.A.5.ii - lugar aniônico.....	49
III.A.5.iii - lugar II.....	50
III.A.6 - Isoterma (x/m) x P _B (T).....	51
B - Adsorção de CO ₂	
III.B.1 - Energias de interação molécula adsorvida-átomos da rede do adsorvente.....	53
III.B.1.i - Interação CO ₂ - cátion.....	53
III.B.1.ii - Interação CO ₂ - ânions.....	54
III.B.2 - Energias de interação molécula adsorvida- - molécula adsorvida.....	57

III.B.3 - Pressão de saturação P_{B_0}	57
III.B.4 - Quantidade de gás adsorvido na saturação $(\frac{x}{m})_{sat}$	58
III.B.4 - Número de coordenação c	60
III.B.5.i - lugar aniônico.....	60
III.B.5.ii - lugar I.....	61
III.B.5.iii - lugar II.....	61
III.B.6 - Isoterma $(x/m) \times P_B (T)$	62
Conclusão.....	64
Figuras.....	65
Do Capítulo I.....	65
Do Capítulo II.....	68
Do Capítulo III.....	73
Apêndice (constantes utilizadas neste trabalho).....	89
Bibliografia.....	91

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de um tipo de zeolita, quando utilizada como adsorvente, buscando um modelo teórico que represente as isotermas obtidas.

O modelo utilizado parte de uma teoria derivada de princípios físicos básicos e foi sugerido por Woltman e Hartwig (1), os quais utilizaram zeolitas X e Y para testar seu modelo, que depende basicamente dos cálculos de energia de interação entre moléculas adsorvidas e átomos da rede da zeolita. Estes cálculos dependem da estrutura da zeolita e da localização das moléculas adsorvidas nas cavidades.

As zeolitas X e Y (2) tem uma estrutura cristalina bem definida e desta forma pode-se encontrar na literatura vários trabalhos (3),(4),(5) envolvendo cálculos de energia de interação entre as moléculas adsorvidas e os átomos da rede da zeolita. A zeolita A (2) é tão usada comercialmente quanto as zeolitas X e Y e tem também uma estrutura cristalina bastante regular, embora só recentemente, chegou-se à conclusão quanto à localização dos cátions em sua estrutura (6); e ainda não existem trabalhos publicados com cálculos de energia de interação molécula adsorvida-rede.

Desta forma resolvemos testar o modelo de Hartwig-Woltman em zeolita A, em particular a 4A.

Os gases utilizados para obter as isotermas foram gás carbônico (CO_2) e metano (CH_4). A razão da escolha é que estes gases são os constituintes do bio-gás, e uma espécie transformada da zeolita 4A (através de troca de ions), pode ser usada na separação destes dois componentes. Além disso CO_2 e CH_4 tem moléculas de

comportamentos diferentes, a primeira tem momento de quadrupolo com orientação definida de eixo e a outra, pelo contrário, pode ser considerada uma esfera.

Na adsorção de CH_4 obtivemos isotermas teóricas e experimentais coincidentes no intervalo de pressão em que trabalhamos, de forma que podemos dizer que o modelo de Hartwig-Wotman aplica-se. Contudo é necessário mencionar que à medida que a pressão aumenta notamos uma pequena divergência entre as isotermas teóricas e experimentais e desta forma, não podemos extrapolar o modelo acima do intervalo em que trabalhamos.

Na adsorção de CO_2 o comportamento das isotermas foi um pouco irregular, mas, ainda assim, parece que podemos utilizar o modelo de Hartwig-Woltman com algumas considerações nos cálculos de energia de interação molécula adsorvida-rede.

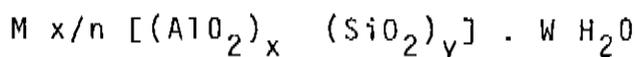
C A P I T U L O I

T E O R I A

I.1 - Zeolitas: definição e propriedades

Zeolitas são aluminossilicatos hidratados contendo cátions das colunas I e II da tabela periódica, em particular sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Estruturalmente as zeolitas podem ser vistas como uma "armadura" de aluminossilicatos baseada numa rede tri-dimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 com os átomos de silício ou alumínio no centro do tetraedro e com os átomos de oxigênio servindo de "ponte" de ligação entre um tetraedro e outro. (fig. I.1).

A estrutura contém "poros" ou "buracos" que são inter-conectados por canais e dentro destes buracos localizam-se os cátions e as moléculas de água. A fórmula estrutural de uma zeolita é expressada como:



Onde M é cátion de valência n, W é o número de moléculas de água e a razão y/x varia usualmente de 1 a 5 dependendo da estrutura. A soma (x+y) dá o número total de tetraedros na célula unitária.

Como curiosidade vale ressaltar que a palavra zeolita vem do grego e é o agrupamento de duas palavras "pedra" e "inchar" (zeolita = "a pedra que incha"). Isto se deve ao fato de que quando foi reconhecida pela primeira vez por Cronstedt em 1756, com a descoberta do Stilbite, o mineral ao ser aquecido na chama de maçarico, exibiu intumescência.

I.1.a - Adsorção por zeolitas

Podemos definir "absorção" como sendo a fixação de uma substância líquida ou gasosa no interior da massa de uma outra substância, em geral sólida.

Neste processo de fixação estão em jogo forças de interação entre a substância absorvida e a massa absorvente. Quando o processo se dá na superfície envolvendo forças superficiais, o mesmo é chamada "adsorção". Os adsorventes (sólidos no caso) devem ter grandes razões área superficial/volume e as cavidades devem ser de fácil acesso, sendo este o caso das zeolitas as quais tem uma grande superfície interna constituída por seus canais e poros (7).

Embora haja atualmente 34 espécies de zeolita mineral e aproximadamente 100 espécies de zeolitas sintéticas, apenas poucas tem significação prática. Para ser usada como "peneira molecular", a estrutura da zeolita, após completa desidratação, deve permanecer intacta.

O termo "peneira molecular" originou-se do fato de algumas zeolitas "selecionarem" as moléculas de acordo com seu diâmetro. McBain (8) utilizou esse termo ao verificar que as aberturas dos poros do chabazite desidratado deveriam ser menores que 5 angstrons pois ele adsorvia vapor de água, álcool metílico, álcool etílico e ácido fórmico, entretanto não adsorvia acetona, éter ou benzeno que tem seus diâmetros médios maiores que 5 Å.

A quantidade de gás ou líquido adsorvida por um sólido depende da pressão, temperatura, natureza do gás e natureza do sólido. Quando um gás ou líquido ocupa os poros e canais de uma zeolita desidratada enchem-se com gás ou líquido, e quando estão completamente cheios, não ocorre mais adsorção. Dizemos que houve uma saturação e

resultado é uma isoterma do tipo I, ou seja uma isoterma de Langmuir (21).

Devido as características inerentes a estrutura cristalina da zeolita, a adsorção de uma molécula depende parcialmente de sua polaridade e de sua polarizabilidade. A forma da isoterma é determinada pelas energias de interação molécula adsorvida-zeolita (adsorvente). Uma molécula polar como a água é fortemente adsorvida e a isoterma correspondente tem uma forma bastante retangular.

A classificação e a nomenclatura das zeolitas, tanto minerais como sintéticas variam um pouco de pesquisador para pesquisador. Entretanto existe uma regra mais ou menos geral entre todos que é classificá-las baseados na sua habilidade de excluir ou adsorver certas espécies moleculares (9) (de acordo com o diâmetro destas espécies).

Além disso, como sua estrutura cristalina é bastante definida, usa-se separar as zeolitas por grupos onde a célula unitária tem a mesma forma, ou seja, baseia-se no mesmo tipo de estrutura.

A denominação das zeolitas minerais foi sendo feita de acordo com sua descoberta, e a das zeolitas sintéticas varia de acordo com cada pesquisador. Alguns dele denominaram-nas por letras (A,K-G,X,etc) (10) e outros preferiram relacionar cada zeolita sintética obtida a sua forma mineral correspondente (11) ou seja, uma zeolita obtida a partir da modernita pode ser denominada "tipo modernita" ou "modernita sintética".

I.1.b - Zeolita A

i - Estrutura

A zeolita tipo A foi obtida e caracterizada por D.W.Breck em 1956 (12) (13). Sua estrutura de aluminossilicato pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros; um deles é um arranjo cúbico simples de oito tetraedros definido como D4R por Meier (14) (e visto na fig. I.1), o outro é um octaedro truncado de 24 tetraedros, ou cavidade β .

A rede da zeolita A é gerada colocando-se as unidades cúbicas D4R ($Al_4Si_4O_{16}$) nos centros das arestas de um cubo onde a aresta tem dimensão 12.3 \AA . Este arranjo produz unidades de octaedro truncado centrado nos vértices do cubo (fig.1.2). Cada vértice do cubo é ocupado por um octaedro truncado envolvendo uma cavidade (cavidade β) com um diâmetro livre de 6.6 \AA . O centro da célula unitária é uma grande cavidade (cavidade α) que tem um diâmetro livre de 11.4 \AA . Os tetraedros centrados em torno desta grande cavidade ocupam os ápices de um cuboctaedro truncado (15).

As figs. I.3 e I.4 mostram as cavidades constituintes da zeolita A e a fig. I.5 mostra uma secção transversal da estrutura através de um corte no plano 110.

ii - Composição

A célula unitária da zeolita A contém 24 tetraedros, 12 AlO_4 e 12 SiO_4 . Quando totalmente hidratada, há 27 moléculas de água. A regra de valência eletrostática, segundo Loewenstein (16), requer uma alternância de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , porque a razão

Si/Al é 1.1. Desta forma a constante de rede da célula unitária deveria ser 24.6 Å e a mesma deveria conter 192 tetraedros. Entretanto é mais conveniente usar uma pseudo-célula de 12.3 Å, que facilita bastante os cálculos de energia de interação, etc, que vamos realizar mais adiante.

Normalmente a zeolita A é sintetizada na forma NaA ou seja, o cátion presente é o Na⁺. Outras formas catiônicas são preparadas por troca de íons em solução aquosa (12) (13). As formas mais comuns K-A, Na-A e Ca-A são denominadas comercialmente zeolitas 3A, 4A e 5A respectivamente.

A localização dos cátions varia numa mesma zeolita conforme ela é hidratada ou não. Na zeolita A hidratada existem 12 sódios, sendo que 8 estão localizados próximos ao centro do anel de 6 oxigênios dentro da cavidade α (17). Dizemos que o cátion localizado nesta posição ocupa o lugar I. Os outros 4 sódios estão localizados, juntamente com moléculas de água nos anéis de 8 oxigênios. (lugar II).

A zeolita A desidratada (aqui estamos sempre nos referindo a zeolita NaA quando falamos em zeolita A) tem 8 cátions localizados nos lugares I, ou seja no centro do anel de 6 oxigênios, 3 cátions localizados nos lugares II, ou anéis de 8 oxigênios, e 1 cátion ocupando o lugar III que corresponde ao centro de um anel de 4 oxigênios.

Os trabalhos mais antigos que buscavam a determinação das posições dos cátions nas zeolitas, especificamente na zeolita tipo A (13) (17) (18) (19), assim como investigavam as distâncias entre oxigênio-cátion, oxigênio - alumínio (ou silício), oxigênio-oxigênio, etc, não mencionavam a existência do

lugar III. Somente os últimos trabalhos (20) (6) mostram que havia um cátion ocupando esta posição, sendo que o cátion não está localizado no plano do anel de 4 oxigênios (não há ali espaço suficientemente para ele), mas deslocado para dentro da grande cavidade α . Além disso, o lugar II não corresponde, na célula unitária, ao centro do anel de 8 oxigênios. O cátion situado no lugar II está deslocado 1.26 \AA do centro deste anel, embora esteja no plano dos 8 oxigênios (20) (6). A influência deste cátion no lugar II é a redução da abertura do "poro" da zeolita, ou seja, sabemos que, quando ocorre adsorção, as moléculas gasosas alojam-se na grande cavidade da zeolita NaA desidratada, pois na cavidade β não há espaço para as moléculas penetrarem uma vez que suas aberturas (constituídas por anéis de 6 oxigênios) estão bloqueadas com a presença de cátions nos centros destes anéis, e além disso o volume interno da cavidade β é muito pequeno. Por outro lado, a cavidade α tem um grande volume interno desocupado, o que permite que, na adsorção, as moléculas do gás se alojem dentro da mesma. A presença do cátion, na abertura maior da cavidade, que é formada pelo anel de 8 oxigênios limita esta abertura, e sendo assim, limita o diâmetro da molécula gasosa a ser adsorvida.

A fig. I.6 mostra os cátions localizados nos lugares I, II e III, assim como fornece as distâncias cátion-oxigênio. Ela foi extraída da referência (6). Podemos observar também que a distância de cada oxigênio ao centro do anel não é a mesma em todos os casos. Apenas os oxigênios que tem os mesmos índices conservam a mesma distância ao centro, ou seja, os anéis são um pouco irregulares.

I.2 - Teoria de Adsorção

Existem muitas teorias de adsorção, empíricas, semi-empíricas ou deduzidas a partir de um modelo teórico, sendo que todas elas encaixam-se ao comportamento de algum tipo de adsorvente em determinadas faixas de temperatura e de pressão, mas nenhuma delas aplica-se ao comportamento de todos os adsorventes em altas e baixas pressões e em todas as temperaturas.

O modelo de Hartwig-Woltman utiliza a teoria de solução sólida extraída de conceitos básicos de física estatística, e pretende ser um modelo completo, aplicável a todos os adsorventes que tem uma estrutura cristalina regular, em qualquer intervalo de pressão e temperatura que se trabalha.

A teoria de Soluções Concentradas (e modelo de Hartwig e Woltman)
(21) (1)

O sistema inicial é uma solução condensada, incompressível contendo N_A e N_B moléculas de 2 componentes A e B a temperatura T . As moléculas ocupam lugares de uma rede regular e não há lugares desocupados. Cada lugar tem c lugares vizinhos próximos. A rede é rígida, isto é, tem um volume fixo por lugar. O número total de lugares é dado por $N_A + N_B = M$. As moléculas são esféricas e aproximadamente do mesmo tamanho (de outra forma elas não poderiam ser trocadas entre si na mesma rede).

Cada molécula vibra na rede com uma função de partição $q_A(T)$ ou $q_B(T)$ (tri-dimensional), independente do estado de ocupação dos lugares vizinhos. Apenas interações vizinhas mais próximas são levadas em conta. As energias de

interação entre os pares são denotadas por W_{AA}, W_{AB} e W_{BB} .

A função de partição do ensemble canônico para uma solução binária é dada por:

$$Q(N_A, N_B, T) = q_A(T)^{N_A} q_B(T)^{N_B} \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_A + N_B, N_{AB}) e^{-W/KT}$$

eq. I.2.1.

onde $W = N_{AA} W_{AA} + N_{AB} W_{AB} + N_{BB} W_{BB}$, g é uma função distribuída a ser determinada e N_{AA}, N_{AB} e N_{BB} são os números de pares vizinhos próximos dos tipos AA, AB e BB.

A energia da "mistura" A e B é dada por:

$W = W_{AA} + W_{BB} - 2W_{AB}$ e se usamos esta expressão, e ainda:

$c = (2N_{AA} + N_{AB})/N_A = (2N_{BB} + N_{AB})/N_B$ na expressão de Q temos:

$$Q = (q_A e^{-c W_{AA}/2KT})^{N_A} (q_B e^{-c W_{BB}/2KT})^{N_B} \sum_{N_{AB}} g e^{(N_{AB} W/2KT)}$$

eq. I.2.2.

No caso de A puro temos:

$$Q(N_A, T) = (q_A e^{-c W_{AA}/2KT})^{N_A} \text{ pois } N_B = 0$$

e a relação entre o potencial químico e a pressão de vapor fica:

$$\frac{\mu_A}{KT} = \frac{\mu_A(\text{gás})}{KT} = \frac{\mu_{A0}(T)}{KT} + \ln p_{A0} = -\left. \frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right|_T = -\ln q_A e^{-c W_{AA}/2KT}$$

eq. I.2.3.

onde μ_{A0} = potencial químico padrão.

P_{A0} = pressão do gás A no sistema.

Se admitimos que a solução é ideal, temos $W=0$. Isto significa que, energeticamente, moléculas A e B "gostam" das espécies opostas como da sua própria espécie, ou, que não há mudança de energia quando uma molécula A, que é completamente rodeada (vizinhos próximos) por moléculas A, e uma B, que é rodeada por moléculas B, trocam de lugar.

Se, por outro lado, temos uma energia de "mistura" $W \neq 0$, mas utilizamos a aproximação de Bragg-Willians que tem como base uma distribuição randômica de moléculas entre lugares encontramos:

$$Q(N_A, N_B, T) = (q_A e^{(-c W_{AA}/2KT)})^{N_A} (q_B e^{(-c W_{BB}/2KT)})^{N_B}$$

$$\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} e^{(\bar{N}_{AB} W / 2KT)} \quad \text{eq. I.2.4.}$$

Sendo $\bar{N}_{AB} W$ a energia de interação média entre as moléculas, $g(N_A, N_B, N_B, N_{AB})$ é o número de formas de distribuir N_A moléculas em $N_A + N_B$ posições de forma que haja N_{AB} pares de vizinhos próximos do tipo AB e $\sum_{N_{AB}} g = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$

Podemos agora deduzir da expressão para Q , expressões para os potenciais químicos no equilíbrio da fase gasosa e solução, para as duas componentes A e B.

Para a componente A:

$$\frac{\mu_A}{KT} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{N_B, T}$$

$$\frac{\mu_A}{KT} = \ln X_A - \ln q_A e^{(-c w_{AA}/2KT)} - \frac{cw}{2KT} (1-X_A)^2$$

eq. 1.2.5

onde: $X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$ é a concentração da componente A na solução

$$\text{mas } \frac{\mu_A}{KT} = \frac{\mu_{A0}(T)}{KT} + \ln p_A$$

E para A puro tínhamos:

$$\frac{\mu_A}{KT} = \frac{\mu_{A0}(T)}{KT} + \ln p_{A0} = - \ln q_A e^{(-c w_{AA}/2KT)} \quad \text{eq. 1.2.3}$$

Mas, nas condições de equilíbrio μ_{A0} é o mesmo nos dois casos, daí:

$$\frac{p_A}{p_{A0}} = X_A e^{[(-c w/2KT)(1-X_A)^2]} \quad \text{eq. 1.2.6}$$

e, analogamente para B:

$$\frac{p_B}{p_{B0}} = X_B e^{[(-cw/2KT)(1-X_B)^2]} \quad \text{eq. 1.2.7}$$

Até agora, para a dedução das equações I.2.6 e I.2.7, A e B foram consideradas 2 tipos de moléculas. O tratamento dado por Hartwig e Woltman em zeolitas X e Y (1) utilizando esta teoria de soluções concentradas, assume que B é uma molécula adsorvida e A é a ausência de uma molécula adsorvida em um lugar de adsorção particular na superfície da zeolita, denominada "vacância". Devido a esta definição, A é igual em tamanho à molécula B. Conforme a pressão do gás sobre a zeolita, P_B , tende a grandes valores ($P_B \rightarrow P_{B0}$) a composição da solução dentro da cavidade da zeolita tende a uma solução pura de gás adsorvida ($X_B \rightarrow 1$). Conforme a pressão do gás sobre a zeolita tende a pequenos valores ($P_A \rightarrow P_{A0}$), a quantidade de moléculas adsorvidas torna-se menor ($X_B \rightarrow 0$) e a composição da solução dentro da cavidade tende a uma solução pura de vacâncias ($X_A \rightarrow 1$).

É conhecido que as zeolitas exibem uma distribuição definida de energias de adsorção (2). Isto é devido a estrutura complexa dos microporos da mesma, e da forte dependência das energias eletrostáticas com a geometria da estrutura. Um número discreto de tipos de lugares de adsorção podem ser considerados, e estes lugares correspondem a localizações próximas aos cátions. Além desses, existem os lugares de adsorção próximos aos anéis de oxigênio, junto aos quais não há cátions acoplados. Estes lugares, pela sua própria constituição, são definidos (1) como

"aniônicos".

O termo "aniônico" é usado de forma que cada átomo de oxigênio na rede deve exibir uma carga negativa fracionária para que o cristal de zeólita seja neutro. Esta carga fracionária ou "efetiva" implica no caráter covalente dos oxigênios da rede. A zeólita pode ser facilmente manuseada com o modelo de solução sólida se a natureza física iônica/covalente da zeólita é tratada matematicamente como uma rede cristalina iônica de lugares catiônicos e lugares aniônicos "efetivos".

Os primeiros lugares de adsorção a serem preenchidos pelas moléculas são aqueles que exibem menor energia (ou uma energia mais negativa). Depois que estas posições são preenchidas as moléculas adsorvidas procuram posições nas cavidades de forma que minimizem as forças repulsivas entre elas e a superfície da zeólita, e ao mesmo tempo que maximizem as forças adsorptivas com a rede. Isto é demonstrado pelo fato de termos uma limitação no número de moléculas que "cabem" em cada cavidade e este número, se transformado em volume, não preenche o volume total interno da cavidade.

O termo da energia da mistura, w , é definido como a diferença de energia entre (a) um par de vizinhos próximos AA e um par de vizinhos próximos BB, e (b) dois pares de vizinhos próximos AB. Na subtração, as interações adsorvente-adsorvido se cancelam e w é igual a interação adsorvido-

-adsorvido. Para a maior parte das espécies gasosas a interação adsorvido-adsorvido é dada pela equação de potencial de Lennard-Jones:

$$W(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad \text{eq. 1.2.8.}$$

onde σ e ϵ são constantes características das moléculas em questão. Para gases polares a energia de interação é dada pelo Potencial de Stockmayer (23):

$$W(r, \theta_B, \theta'_B, \psi_B, \psi'_B) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] - \frac{\mu_B \mu'_B}{r^3} \times \\ [2 \cos \theta_B \cos \theta'_B - \text{sen} \theta_B \text{sen} \theta'_B \cos(\psi_B - \psi'_B)] \quad \text{eq. 1.2.9}$$

onde o último termo é a energia de interação dipolo-dipolo, μ_B e μ'_B são os momentos de dipolo do par BB, θ_B e θ'_B são os ângulos de inclinação dos eixos polares em relação a linha que passa por seus centros, e ψ_B e ψ'_B são os ângulos entre os eixos polares e perpendiculares passando através de seus centros.

O termo de concentração molar é a razão entre o número de moléculas adsorvidas na cavidade e o número total de moléculas que "pode caber" na cavidade à temperatura T. Ele pode ser relacionado a massa do gás adsorvido por unidade de massa da zeolita (Q x/m comumente encontrado nos gráficos de adsorção) pela seguinte equação, para uma superfície

heteroenergética:

$$\left(\frac{x}{m}\right)_j = \frac{(M_g N_o N_{mj})}{M_o} X_{Bj} = A_j X_{Bj} \quad \text{eq. 1.2.10}$$

onde: N_o = número de cavidades/célula unitária da zeolita

M_o = massa de uma célula unitária de zeolita

M_g = massa/molécula de gás adsorvido

N_{mj} = número de lugares por cavidade com energia de adsorção particular a j -ésima solução

X_{Bj} = concentração molar da espécie B na j -ésima solução

$\left(\frac{x}{m}\right)_j$ = contribuição \tilde{a} $\frac{x}{m}$ (\tilde{a} adsorção total) devida \tilde{a} j -ésima solução.

Esta equação deve ser resolvida sujeita a condição de contorno.

$N_m = \sum_j N_{mj}$ = número total de lugares de adsorção, e número total de moléculas B adsorvidas na cavidade quando todas as soluções dentro da cavidade tendem \tilde{a} saturação.

Este valor de N_m \tilde{e} encontrado considerando as limitações estéricas das moléculas adsorvidas no volume da cavidade quando a saturação se aproxima. O x/m total \tilde{e} dado por:

$$\frac{x}{m} = \sum_j \left(\frac{x}{m}\right)_j = \sum_j A_j X_{Bj} \quad \text{eq. 1.2.11}$$

O valor de P_{B_0} é o da pressão correspondente ao preenchimento dos últimos lugares a serem ocupados, para cada solução. Se definimos $P_{B_0}(U_i, T)$ como a pressão de saturação correspondente à solução particular (solução i) onde há o menor potencial de adsorção, podemos dizer que $P_{B_0}(U_i, T)$ é realmente a pressão de saturação do gás no sistema.

Vários pesquisadores (24) (25) (26) (27) verificaram que as cavidades das zeolitas preenchem-se totalmente com moléculas gasosas a pressões iguais a pressão de saturação de seus vapores, ou seja a pressão de saturação na adsorção corresponde à pressão de vapor saturado. Esta pressão de saturação, no caso, $P_{B_0}(U_i, T)$, segue a fórmula semi-logarítmica:

$$\ln P_{B_0}(U_i, T) = C - D/T \quad \text{eq. 1.2.12}$$

onde C e D são constantes.

Para todas as outras soluções j , onde os potenciais de adsorção são maiores daquele da solução i devemos ter:

$$P_{B_0}(U_j, T) = P_{B_0}(U_i, T) \exp [(U_j - U_i)/KT] \quad \text{eq. 1.2.13}$$

onde U_j é a mínima energia necessária para remover a molécula da solução j ; é negativa porque o processo de ligação de moléculas à superfície da zeolita é exotérmico; e não é afetada por interações entre vizinhos próximos.

Para encontrarmos as interações adsorvente-gás adsorvido U_j, U_i , devemos somar todas as interações eletrostáticas importantes:

$$\text{Energia íon-dipolo: } W_{I\mu} = - \frac{(Ze)\mu}{r^2} \cos \theta$$

$$\text{Energia íon-quadrupolo: } W_{IQ} = \frac{(Ze)Q}{4r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\text{Energia de polarização: } W_{pol} = \frac{-1}{2} \frac{\alpha_g (Ze)^2}{r^4}$$

$$\text{Energia de dispersão - repulsão: } W_{DR} = \frac{6 mc^2}{\frac{\alpha_I}{\chi_I} + \frac{\alpha_g}{\chi_g}} \cdot \frac{1}{2r^6}$$

onde: Ze = carga iônica

r = distância molécula gasosa-íon

μ = momento de dipolo da molécula gasosa

Q = momento de quadrupolo da molécula gasosa

m = massa do elétron

c = velocidade da luz no vácuo

α_g, α_I = polarizabilidade do gás e íon respectivamente

χ_g, χ_I = susceptibilidade do gás e íon respectivamente

θ = ângulo formado pela linha conectando os centros dos íons e da molécula gasosa e a linha do eixo do dipolo ou quadrupolo

Obs: A eq. 1.2.13 resulta da definição geral de pressão de saturação encontrada em livros básico de termodinâmica estatística (28):

$$P_{Bo}(U_j, T) = \text{const}(T) \exp [U_j/KT]$$

A eq. 1.2.7 é a equação da pressão de B sobre o sistema. No caso de cada lugar de adsorção j vamos ter um $P_B (U_j)$ correspondente ou seja:

$$P_B (U_j, T) = P_{B0} (U_j, T) X_{Bj} e^{[(-c_j W_j / 2KT)(1 - X_{Bj})^2]}$$

Plotando $(x/m)_j$ versus $P_B (U_j, T)$; (observando que o termo de concentração molar X_{Bj} é comum às expressões para $(x/m)_j$ e $P_B (U_j, T)$), vamos obter uma isoterma-parcial (devida a cada lugar j).

A somatória destas isotermas parciais considerando todos os lugares de adsorção dá a isoterma teórica ou a isoterma sugerida pelo modelo.

C A P I T U L O I IM O N T A G E M E R E S U L T A D O SE X P E R I M E N T A I S

II.1 - Introdução

Nossas medidas foram feitas em zeolita 4A fornecida pela Linde (Union Carbide). Utilizamos os gases CO_2 e CH_4 trabalhando nas temperaturas 273K e 297K. O método empregado na obtenção das isotermas foi o método volumétrico, que consiste em colocar a amostra em uma câmara com um determinado volume e submeter esta amostra a uma carga gasosa com uma certa pressão inicial P_0 e numa certa temperatura T . À medida que o tempo passa a amostra vai adsorvendo o gás e a pressão vai sendo reduzida até atingir um equilíbrio P_f , a partir daí não ocorre mais adsorção.

Conhecendo a massa da amostra, o volume da câmara, a pressão inicial P_0 e a pressão final P_f podemos determinar qual o volume (ou qual a massa) de gás que foi adsorvido na amostra por unidade de massa da mesma. Este valor é então plotado (versus P_f) correspondendo a um ponto em nossa isoterma (numa certa temperatura T).

II.2 - Equipamento de Medida

A figura II.1 mostra o equipamento utilizado para obter as isotermas. Ele é constituído de um painel de adsorção acoplado, de um lado à garrafa de gás sob pressão, e de outro a um sistema de vácuo cuja função é fazer a limpeza na amostra (como integrante de um sistema de regeneração) e retirar o gás residual após obtida a isoterma. O conjunto garrafa de gás - painel de adsorção - sistema de vácuo pode ser assim descrito:

II.2.a - Sistema de Vácuo

É composto por uma bomba primária Leybold-Heraeus modelo D6-E, uma bomba de difusão Veeco modelo EP4-1W, uma válvula magnética (solenóide) Edwards modelo SVAR 8-4, uma válvula manual (by pass) e uma válvula borboleta Leybold-Heraeus. Entre a bomba de difusão e a válvula borboleta localizamos uma cabeça de medidor de baixo vácuo Veeco. A leitura da pressão sentida por essa cabeça era feita em um indicador de pressão Veeco, modelo TG-7 com fundo de escala 1 mtorr.

Esse equipamento de vácuo pode ser considerado padrão para os fins a que se destina. As conexões

entre as partes (bombas, válvulas) são feitas por tubos de cobre flexíveis com diâmetros adequados à saída das mesmas. O projeto e a montagem deste sistema de vácuo foi feito por nós.

II.2.b - Painel de Adsorção

O painel de adsorção é composto de uma câmara de cobre cilíndrica com volume interno 10 cm^3 , onde colocamos a amostra; uma câmara cilíndrica de aço inox com volume interno 127.9 cm^3 , que é o nosso volume calibrado e é utilizada como calibrador do volume total do painel; um transdutor de pressão com Strain-gage INTERFACE modelo PT-5 com capacidade de 5 kg/cm^2 , um conjunto de 4 válvulas manuais APIS (diâmetro de abertura $3/8''$), cuja função é permitir ou bloquear a passagem de gás até a amostra ou até o ambiente externo; e duas válvulas agulhas com esta mesma função, acrescida do fato de permitir um ajuste mais fino. Uma válvula agulha é Edwards modelo LV5 e a outra é Nupro modelo B-4BME.

A ligação entre as partes é feita por canos de cobre rígidos com diâmetro $3/8''$ e todo o conjunto foi fixado em uma placa de alumínio de dimensão $50 \times 80 \text{ cm}$.

Na conexão entre o painel e o sistema de vácuo instalamos uma cabeça de medidor de baixo vácuo Veeco, o permite uma leitura da pressão quando

estamos fazendo a limpeza da amostra e do painel.

Acoplado à parte externa da câmara da amostra colocamos uma caneca de isopor com capacidade 1 e 1/2 l, cheia de água ou com água + gelo para manter a câmara, com a amostra, em banho térmico. O controle da temperatura do banho foi feito com termopar cromel-alumel construído por nós e sua leitura foi feita num multímetro digital ECB.

II.2.c - Garrafa de Gás

Acoplado ao painel de adsorção instalamos a garrafa de gás (alta pressão), sendo que na saída da mesma colocamos uma válvula redutora, com manômetro, que permitia injetar no painel, quantidades de gás a pressão bem menores do que a existente na garrafa. Os gases utilizados foram CH_4 e CO_2 . Ambos podem ser caracterizados como gás de pesquisa de alta pureza. O primeiro foi fornecido pela White Martins e o segundo pela Oxigênio do Brasil.

Para calibração de volume utilizamos gás hélio com a mesma característica dos outros dois.

II.2.d - Painel Eletrônico

A figura II.2.A mostra o painel eletrônico. Ele é constituído de um indicador digital (com saída analógica) INTERFACE, modelo IA-02, com "display" de 3 e 1/2 dígitos e precisão 0,1% e um registrador xt Philips PM 9833 com velocidades entre 3 cm/h e 6.000 cm/h.

O indicador digital foi acoplado por intermédio de um cabo blindado ao transdutor de pressão, permitindo a leitura direta de pressões inicial e final sobre a amostra, em kg/cm².

Como o processo de adsorção dos gases CO₂ e CH₄ na zeolita 4A (nossa amostra) é bastante lento e necessitamos, para nosso trabalho, do valor exato da pressão de equilíbrio, utilizamos o registrador acima descrito acoplado ao indicador digital para obtermos a curva de adsorção (p versus t). Quando a curva atinge um patamar temos certeza que este corresponde ao valor da pressão de equilíbrio. Daí podemos voltar ao indicador digital e fazer a leitura da pressão de equilíbrio correta.

II.2.e - Sistema de Regeneração da Amostra

A figura II.2.b mostra o sistema de regeneração da amostra, que é composto por um forno de cerâmica cilíndrico no qual é enrolado um fio de tungstênio com resistência 50 ohms; um controlador de temperatura Robert Shaw que opera através de um bulbo cheio de gás colocado junto à câmara da amostra (quando a temperatura aumenta, o gás expande-se no bulbo e distende uma mola que está acoplada a um relê tipo liga-desliga, interrompendo a corrente que passa no circuito); um variac cuja função é reduzir de 220 V para 10 V a tensão de entrada no forno (isto aumenta bastante o tempo que o forno leva para atingir a temperatura de regeneração desejada, mas por outro lado não permite que se tenha grandes oscilações no valor da temperatura máxima quando iniciamos o processo de regeneração).

As regenerações foram feitas com a câmara da amostra conectada no painel de adsorção, sendo que para regenerar retirávamos a caneca do banho térmico do painel e em seu lugar instalávamos o forno de cerâmica, sendo inclusive suas dimensões bastante semelhantes. Para monitorar a temperatura da regeneração usamos o mesmo termopar cromel-alumel, ligado

ao multímetro digital E.C.B., que monitorou a temperatura durante a tomada de pontos de isoterma.

II.3 - Amostra

A amostra utilizada em nosso trabalho foi a zeolita 4A fornecida pela Linde (Union Carbide). Utilizamos a mesma em sua forma usada comercialmente ou seja em "pellets" 1/16" de diâmetro. Para formar estes "pellets" ou aglomerados a Linde utiliza uma cola ou ligante que não interfere nas propriedades adsorptivas da zeolita, mas que representa 20% da sua massa total, ou seja, da massa aferida de zeolita que colocamos na câmara para fazer as medidas, devemos descontar 20% para fazer nossos cálculos de massa de gás adsorvido por unidade de massa da amostra.

II.4 - Procedimento Experimental

Para efetuar nossas medidas, precisamos antes fazer uma calibração de volume do painel de adsorção (canos+válvulas+câmara da amostra), e regenerar a amostra que já estava presente na câmara quando fizemos a calibração de volume.

II.4.a - Calibração de Volume

A última parte a ser acoplada ao painel de adsorção foi a câmara da amostra contendo 7 g da mesma. Este acoplamento foi feito soldando a câmara ao terminal do cano de cobre, com solda estanho (temperatura aproximada da solda 200°C). Quando a amostra é submetida a uma temperatura elevada como esta e depois é resfriada em pressão ambiente (válvula superior do painel aberta), ela adsorve água presente na atmosfera. Deixamos a amostra exposta ao ambiente desta forma (através da válvula aberta) durante 48 horas. Após isto fechamos a válvula superior do painel (correspondente ao nº 16 da fig.II.1) e fizemos vácuo no painel. Após isto introduzimos gás hélio ultra-puro e verificamos que a amostra não adsorveu este gás, sendo o mesmo adequado então, para calibrar o volume. Depois de purgar sucessivas vezes o painel pudemos então calibrar o volume interno total do painel, colocando o gás a uma pressão P na caneca de aço inox de volume já conhecido e fazendo uma expansão no volume total. Repetimos o procedimento obtendo boa reprodutividade em nossos valores.

Esta calibração foi feita a $T = 297K$, ou seja, em uma temperatura na qual efetuamos medidas. Quando fizemos os cálculos para as medidas efetuadas a 273 K fizemos uma correção nos valores de $V_{adsorvi}$ devido ao efeito da mudança de temperatura de operação.

II.4.b - Regeneração na Amostra

O principal problema da zeolita comercial utilizada em nosso experimento é que ela adsorve água facilmente. Devemos então regenerar esta zeolita para retirar a água presente na mesma, assumindo que outros vapores não são adsorvidos. O fabricante da zeolita fornece um catálogo (29) onde há um conjunto de curvas de porcentagem de vapor de água adsorvido na zeolita versus pressão de vapor, em várias temperaturas. Baseado neste conjunto de curvas podemos escolher nossa temperatura de regeneração, assumindo que precisamos de 0% de água no final da regeneração.

II.4.c - Medidas

Após a regeneração e depois que a amostra esfriou, em vácuo, fechamos a válvula que dá acesso a câmara da amostra, introduzimos gás no sistema a uma pressão P_0 (lida no indicador digital) e abrimos novamente a válvula (n.º 11 da fig. II.1). A amostra (em banho térmico) começou a adsorver o gás e isto foi registrado no registrador xt já descrito anteriormente. Da curva de adsorção p versus t obtida, retiramos o valor final de p de equilíbrio (quando a curva atingiu o patamar temos p de equilíbrio).

Utilizando os valores de volume inicial e volume após expansão já conhecidos mediante a calibração feita, os valores de temperatura ambiente, temperatura do banho térmico, pressão inicial e pressão final podemos calcular o valor de massa de gás adsorvido e obter um ponto de nossa isoterma. Após isto feito, "limpamos", o sistema com vácuo e injetamos mais gás a uma pressão mais alta que a anterior, obtendo novo ponto e assim por diante.

II.5 - Resultados

As tabelas II.5.1 e II.5.2 mostram os resultados obtidos em nosso experimento e a figura II.3 mostra as isotermas feitas com base nos valores das tabelas.

Tabela II.5.1.

Adsorção de metano na zeolita 4A

Pressão de equilíbrio x volume adsorvido

T = 297 K

P (atm)	V ($\text{gCH}_4 / \text{gZeolita}$) $\times 10^{-3}$
0.23	5.4
0.65	9.4
1.03	12.0
1.63	14.6
2.38	17

T = 273 K

P (atm)	V ($\text{gCH}_4 / \text{gZeolita}$) $\times 10^{-3}$
0.36	12.
0.90	18.2
1.73	23.6
2.42	26.6

Tabela II.5.2

Adsorção de gás carbônico na zeolita 4A

Pressão de equilíbrio x volume adsorvido

T = 295 K

P (atm)	V ($\text{gCO}_2/\text{gZeolita}$) $\times 10^{-3}$
0.03	76.2
0.11	113.9
0.33	164.6
1.26	208.6
2.00	220.6
2.49	225.3

T = 273 K

P (atm)	V ($\text{gCO}_2/\text{gZeolita}$) $\times 10^{-3}$
0.05	158.7
0.21	193.1
0.66	219.0
1.23	232.4
1.51	238.1
2.54	249.9

C A P I T U L O I I I

A N Ā L I S E D O S R E S U L T A D O S

A adsorção de metano, no que diz respeito às interações entre molécula adsorvida - átomos da rede de adsorvente, é diferente da adsorção de CO_2 , devido ao fato de que no metano o momento de quadrupolo é nulo, enquanto que no CO_2 não é. Assim teremos nos cálculos de energia de interação molécula adsorvida - átomos da rede do adsorvente, um termo a mais, no caso do CO_2 . Desta forma vamos fazer uma análise de resultado separada para cada gás.

A - Adsorção de CH_4

III.A.1 - Energias de interação molécula adsorvida-átomos da rede do adsorvente.

Segundo Woltman e Hartwig (1) devemos ter 4 tipos diferentes de interação molécula adsorvida - átomos da rede (polarização, dispersão - repulsão, "ion-dípolo" e "ion-quadrupolo"). A molécula de metano não tem momento de dipolo μ , e de quadrupolo Q . Resta então calcular as energias de polarização e de dispersão-repulsão (definidas no capítulo I):

$$W_{\text{pol}} = \frac{-1}{2} \frac{\alpha_g (Ze)^2}{r^4}$$

$$W_{\text{D-R}} = \frac{-6 mc^2 \alpha_I \alpha_g}{\frac{\alpha_I}{\chi_I} + \frac{\alpha_g}{\chi_g}} \cdot \frac{1}{2r^6}$$

III.A.1.i - Interação metano-cátion ($\text{CH}_4 - \text{Na}$)

A localização dos cátions na zeolita 4A desidratada e as distâncias cátion-oxigênios estão mostradas na fig. I.6. Esta foi extraída de um artigo de Pluth e Smith (6) que mostrou-se o trabalho mais completo e recente sobre o assunto.

Utilizamos em nossos cálculos os valores de distâncias e as posições ali descritas, mantendo, contudo os índices dos oxigênios dados por Reed e Breck (13) assim como o fizeram Hartwig e Woltman (1).

Nas figuras III.1 e III.2, mostramos a localização do metano adsorvido nos 4 possíveis lugares de adsorção. As distâncias $\text{Na}^+ - \text{CH}_4$ são iguais para os lugares I, II e III, ($r = d(\text{Na}^+ - \text{CH}_4) = 3.16 \text{ \AA}$).

Nos lugares I e II a carga do sódio (Na) é $Z = +1$, uma vez que cada lugar I e cada lugar II estão preenchidos com um cátion Na^+ dando um total de 11 cátions com valência total + 11. O cátion restante (temos 12 Na^+ na célula unitária da zeolita 4A) pode estar acoplado a um dos 12 anéis de 4 oxigênios, e então consideramos, em analogia a Barrer e Gibbons (4), sua carga distribuída igualmente entre estes 12 anéis. Assim $Z = \frac{+1}{12}$ para o Na localizado no lugar III.

Utilizando os valores acima descritos e as constantes tabeladas no apêndice desta, podemos calcular então as energias de interação:

Tabela III.A.1.a.

Energias de interação
metano-câtion

	W_{pol} (Kj/mol)	$W_{\text{D-R}}$ (Kj/mol)
lugar I	- 18.08	-0.704
lugar II	- 18.08	-0.704
lugar III	- 0.126	-0.704

III.A.1.ii - Interação metano-ânions ($\text{CH}_4 - \text{O}$)

Para calcular as energias de interação da molécula de metano com os átomos de oxigênio da rede temos que fazer algumas considerações quanto à distribuição de cargas e lembrar ainda que há 2 tipos diferentes de interação: nos anéis 6R, 8R e 4R. Com a presença um cation (Na^+), e nos anéis 4R sem a presença de cation (definidos capítulo I como lugares aniônicos). Neste último caso a molécula de metano está mais próxima ao oxigênio da rede, ou seja r é bem menor.

Segundo Smith e Pluth (6), a célula unitária é constituída de 8 anéis 6R, 3 anéis 8R e 12 anéis 4R, tendo um total de 48 oxigênios. Os anéis 4R tem efetivamente 2 oxigênios em cada um, dando um total de $12 \times 2 = 24$ oxigênios. "Sobram" portanto, 24 oxigênios para serem distribuídos entre os anéis

8R e 6R. Se contássemos todos os oxigênios dos anéis 6R e 8R, sem considerar que eles são partilhados por um e por outro anel, teríamos:

$8 \times 6R \rightarrow 48$ oxigênios

$3 \times 8R \rightarrow 24$ oxigênios

onde, para um total de 72 oxigênios, $1/3$ estaria nos 3 anéis 8R e $2/3$ nos 8 anéis 6R. Dividindo assim os 24 oxigênios que tínhamos disponíveis em

$\frac{2}{3} + \frac{1}{3}$ vamos obter:

- 16 oxigênios nos 8 anéis 6R (2 oxigênios em cada anel)
- 8 oxigênios nos 3 anéis 8R.

Assim vamos obter a distribuição de cargas lembrando que temos 12 Na^+ (12 cátions de valência +1) na célula unitária, e que a carga dos oxigênios deve compensar, dando, no total, -12; distribuída da seguinte maneira:

Anéis 4R:

Apenas um Na^+ situa-se num anel 4R, ou seja, temos uma carga +1 dividida entre 12 anéis, e, em cada anel a carga para o Na deve ser $+1/12$.

A carga dos oxigênios será então $-1/12$ e como temos 2 oxigênios no anel, a carga de um oxigênio será: $-1/24$.

Anéis 6R:

Temos um Na^+ com carga +1 em cada anel e 2 oxigênios com carga $-1/2$ cada. Para um total de 16 oxigênios nos 8 anéis 6R, vamos ter uma carga -8 que contrabalança a carga $+8$ (8Na^+).

Anéis 8R:

Temos carga $+3$ (3Na^+) nos 3 anéis 8R ($+1$ em cada anel), desta forma os oxigênios devem ter carga -3 . Como há 8 oxigênios, a carga unitária será $-3/8$.

Temos que considerar ainda que o Na^+ presente nos anéis 6R, 8R e 4R induz um dipolo no CH_4 e isto resulta numa energia de interação íon-dipolo do CH_4 com os oxigênios.

$$P_{\text{induzido}} = \alpha_{\text{CH}_4} \frac{(Ze)}{r^2 (\text{distância } \text{CH}_4 - \text{Na}^+)}$$

$$W_{\text{íon-dipolo}} = P_{\text{induzido}} \times \frac{(Ze)}{r^2 (\text{distância } \text{CH}_4 - \text{O})}$$

As tabelas a seguir dão os valores de energia de interação metano-oxigênios lembrando que os índices dos oxigênios são aqueles utilizados por Reed e Breck (13), e as distâncias metano-oxigênio foram tomadas através do desenho feito (figs. III.1 e III.2) com base nos valores de $r_{\text{Na-O}}$ (distância Na-O) dados por (6).

Tabela III.A.1.b

Energias de interação
metano-oxigênio
anel 6R

	W_{pol} (Kj/mol)	$W_{\text{D-R}}$ (Kj/mol)	$W_{\text{ion-dipolo}}$ (Kj/mol)
CH ₄ -O(1) r=3.92 Å	-1.909	-1.15	11.75
CH ₄ -O(3) r=4.3 Å	-1.319	-0.661	9.77

Tabela III.A.1.c

Energias de interação
metano-oxigênio
anel 4R

	W_{pol} (Kj/mol)	$W_{\text{D-R}}$ (Kj/mol)	$W_{\text{ion-dipo}}$ (Kj/mol)
CH ₄ -O(1) r=5.24 Å	-0.004	-0.202	0.55
CH ₄ -O(2) r=5.25 Å	-0.004	-0.200	0.55

Tabela III.A.1.d

		W_{pol} (Kj/mol)	W_{D-R} (Kj/mol)	$W_{ion-dipolo}$ (Kj/mol)
Energias de interação. metano-oxigênio anel 8R	$CH_4-O(3)$ $r=3.96 \text{ \AA}$	-1.031	-1.084	8.64
	$CH_4-O(2)$ $r=4.07 \text{ \AA}$	-0.924	-0.920	8.18
	$CH_4-O(3)$ $r=4.90 \text{ \AA}$	-0.440	-0.302	5.64
	$CH_4-O(2)$ $r=4.14 \text{ \AA}$	-0.863	-0.830	7.90
	$CH_4-O(3)$ $r=5.05 \text{ \AA}$	-0.390	-0.252	5.31
	$CH_4-O(2)$ $r=5.34 \text{ \AA}$	-0.312	-0.180	4.75
	$CH_4-O(2)$ $r=5.39 \text{ \AA}$	-0.300	-0.170	4.66
	$CH_4-O(3)$ $r=5.83 \text{ \AA}$	-0.219	-0.106	3.98

Como vimos no capítulo I, na ausência do cátion Na^+ (isto ocorre apenas no anel 4R) temos o lugar de adsorção aniônico. Para calcular as energias de interação metano-oxigênios deveríamos colocar a molécula de metano no centro do anel 4R. Entretanto, quando fizemos o traçado da cavidade central (α) da zeolita 4A, observamos que houve uma superposição de moléculas de metano, adsorvidos no lugar aniônico e junto ao cátion situado no lugar I (ver fig. III.3). Isto iria gerar uma força repulsiva (tipo Lennard-Jones) muito forte entre moléculas de metano, e o valor de energia de interação molécula adsorvida-molécula adsorvida, quando colocado na equação final que relaciona pressão no sistema com volume de gás adsorvido, não seria adequado, proporcionando uma grande disparidade entre valores teóricos e experimentais.

Sendo assim, deslocamos (mediante ajuste feito por computador) a molécula de metano para fora do centro do anel de oxigênios. Isto fez com que a molécula de metano adsorvida no lugar aniônico ocupasse uma posição média em relação a suas vizinhas adsorvidas junto aos cátions situados nos lugares I e II (ver fig. III.4).

A tabela abaixo dá os valores de energia de interação metano-oxigênios do anel 4R considerando o metano deslocado do centro do anel:

Tabela III.A.1.e

		W_{pol} (Kj/mol)	W_{D-R} (Kj/mol)	W média	
				Considerando 20(1)	
Energia de interação. metano-oxigênio lugar aniônico	$CH_4-O(1)$ $r=3.4 \text{ \AA}$	-0.023	-2.703	W_{pol}	W_{D-R}
	$CH_4-O(1)$ $r=4.4 \text{ \AA}$	-0.008	-0.576	-0.016	-1.64
	$CH_4-O(2)$ $r=3.85 \text{ \AA}$	-0.014	-1.282		

A partir dos valores das tabelas III.A.1.a...e podemos calcular a energia de interação entre a molécula de metano e a zeolita em cada lugar de adsorção, fazendo uma somatória dos átomos da rede e cátions. Daí temos:

Tabela III.A.1.f

Energia de interação metano-zeolita

	lugar I (U_I)	lugar II (U_{II})	lugar III (U_{III})	lugar aniônico (U_{an})
U (Kj/mol)	-2.303	-5.205	-0.14	-2.95

$$\text{Sendo } U_i = \sum_{\substack{\text{ânions} \\ \text{cátion}}} [W_{pol} + W_{D-R} + W_{\text{ion-dipolo}}]$$

III. A.2 - Energias de interação molécula adsorvida-molécula adsorvida

A figura III.4 é um corte da cavidade central da zeólita, mostrando as posições bem definidas das moléculas de metano adsorvidas. Através dela podemos "medir" a distância entre os centros de 2 moléculas de metano e a partir daí calcular a energia de interação entre as mesmas, que é do tipo Lennard-Jones:

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

Os valores de ϵ e σ encontram-se no apêndice desta

Tabela III.A.2

Energias de interação metano adsorvido-metano adsorvido.

(os índices do metano indicam os lugares junto aos quais estão adsorvidos)

	CH ₄ (I)-CH ₄ (I)	CH ₄ (II)-CH ₄ (II)	CH ₄ (an)-CH ₄ (an)	CH ₄ (I)-CH ₄ (II)	CH ₄ (I)-CH ₄ (an)	CH ₄ (II)-CH ₄ (an)
r (Å)	4.1	7.0	8.05	4.2	3.43	3.2
W(KJ/mol)	-1.12	-0.13	-0.06	-1.21	8.40	26.65

Aquí não é apresentado o cálculo de energia de interação metano-metano considerando uma molécula adsorvida junto ao cátion situado no lugar III, devido ao fato de que ali a energia de interação metano-zeólita é muito fraca e não há ocupação (quando calculamos N_{mj} = nº de moléculas adsorvidas junto aos lugares j verificamos que

não há ocupação de metano junto ao lugar III).

III.A.3 - Pressão de saturação P_{Bo}

A pressão de saturação é aquela na qual a cavidade da zeolita está totalmente preenchida pelas moléculas adsorvidas. No caso do metano trabalhamos nas temperaturas 273 K e 297 K que estão bem acima da temperatura crítica do mesmo ($T_c = -82.1^\circ\text{C}$). Desta forma usamos a expressão sugerida por Nakahara, Hirata e Ohmori (27) para calcular a pressão de saturação do metano na zeolita 4A:

$$P_s = P_c \exp \left[\frac{T - T_c}{T} \cdot \frac{\Delta H}{RT_c} \right] = P_{Bo}$$

onde P_c é a pressão crítica do gás, T_c usa temperatura crítica, e ΔH é o calor latente de adsorção, calculado a partir do calor latente de vaporização.

A expressão acima é definida como "fórmula semi-logarítmica de temperatura de vapor saturado, extrapolado na região super-crítica". Estamos na região super-crítica, mas ao mesmo tempo podemos supor que as moléculas de metano estão "empacotadas" ou "comprimidas" dentro da cavidade como se não fossem mais constituintes de um gás, mas sim de um líquido, e neste caso, podemos usar diretamente no lugar de ΔH o valor do calor latente de vaporização.

Utilizando os valores de T_c, P_c e ΔH para o metano (tabelados no apêndice desta) obtemos:

Tabela III.A.3.a

Pressão de saturação
do metano $P_s = P_{Bo}$

T (K)	P_{Bo} (atm)
273	215.52
297	288.32

Na cavidade da zeolita 4A, o lugar junto ao qual a energia de interação molécula adsorvida-zeolita é mais fraca é o lugar III (ver tabela III.A.1.f). Desta forma, é o último a ser preenchido por uma molécula de metano, e, quando isto ocorrer, podemos dizer que houve uma saturação, sendo a pressão correspondente a esta saturação, igual a P_s .

$$\text{Assim } P_s = P_{Bo} (U_{III})$$

A partir deste valor podemos calcular em quais pressões há saturação local, ou seja, quando um lugar de adsorção fica totalmente preenchido, há um valor de $P_{\text{saturação}}$ correspondente ao preenchimento deste lugar. Este valor é menor que $P_{Bo} (U_{III})$ pois representa apenas uma saturação local, e, como vimos no capítulo I, é dado por:

$$P_{Bo} (U_j) = P_{Bo} (U_i) \exp [(U_j - U_i) / KT]$$

$$\text{onde: } U_i = U_{III} \quad \text{e } U_j = U_I, U_{II} \text{ e } U_{an}$$

Usando os valores de U_i e U_j da tabela III.A.1.f vamos obter:

Tabela III.A.3.b

Pressão de saturação parcial

T(K)	$P_{Bo}(U_i)$ (atm)	$P_{Bo}(U_I)$ (atm)	$P_{Bo}(U_{II})$ (atm)	$P_{Bo}(U_{an})$ (atm)
273	215.52	83.06	23.11	62.45
297	288.32	120.02	37.03	92.34

III.A.4 -Quantidade de gás adsorvido na saturação: $\left(\frac{x}{m}\right)_{sat}$.

A quantidade de metano (expressa através de massa ou de volume) adsorvido em condições de saturação varia com a temperatura de adsorção. Na isoterma pressão versus volume adsorvido o ponto correspondente à pressão de saturação total da cavidade da zeolita, vai indicar também o volume adsorvido quando a zeolita está saturada. Entretanto, não é possível ler diretamente nas nossas isotermas este ponto, uma vez que não trabalhamos até atingir $P_{saturação}$. Desta forma, seguindo o mesmo raciocínio empregado nas referências (26,27), utilizamos o método de Dubinin (30) para encontrar o valor de $\left(\frac{x}{m}\right)_{sat}$. Este método consiste em plotar $\ln a$ (onde a é a quantidade de gás adsorvido por unidade de massa do adsorvente (dado em g/g) versus $(\ln ps/p)^2$ onde p é a pressão correspondente a cada a , e ps é a pressão de saturação (dada pela tabela III.A.3.a).

O coeficiente linear da reta obtida fornece o valor de $\ln a_{\text{sat}}$ e o valor de $(\frac{x}{m})_{\text{sat}}$ é dado por:

$$(\frac{x}{m})_{\text{sat}} = a_{\text{sat}} / \rho_{\text{CH}_4} \quad \text{onde} \quad \rho_{\text{CH}_4} = 0,71 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

Tomando nossos valores experimentais (tabela II.5.1) e plotando (fig.III.5), vamos obter:

Tabela III.A.4.a

Quantidade de metano adsorvido na saturação	T(K)	a(g/g)
	273	0,0744
	297	0.0608

Estes valores de a são usados agora para calcular individualmente a quantidade de metano adsorvido em cada lugar de adsorção.

No capítulo I vimos que a concentração molar, X_B , está relacionada à quantidade de gás adsorvido na amostra por:

$$X_{B_j} A_j = (\frac{x}{m})_j$$

onde: $(\frac{x}{m})_j$ é a contribuição ao valor de $\frac{x}{m}$ devido à j-ésima solução, ou seja, em nosso caso temos:

$$(\frac{x}{m})_{\text{sat}} = (\frac{x}{m})_{\text{sat,I}} + (\frac{x}{m})_{\text{sat,II}} + (\frac{x}{m})_{\text{sat,III}} + (\frac{x}{m})_{\text{sat,an}}$$

Sendo $\left(\frac{x}{m}\right)_{\text{sat}, I}$ a quantidade total de gás adsorvido

No lugar I, para uma certa temperatura T, e assim por diante.

Na saturação temos $X_{B_j} = 1$ e o termo A_j , dado por $\frac{Mg \cdot No \cdot Nm_j}{Mo}$ (ver capítulo I), pode ser encontrado:

ã partir de $\left(\frac{x}{m}\right)_{\text{sat}}$, uma vez que o valor de N_{mj} está

sujeito à condição de contorno: $N_m = \sum_j N_{mj}$ sendo N_m limitado ao número máximo de lugares de adsorção existentes em uma cavidade e considerando ainda as limitações estéricas das moléculas de metano adsorvidas.

Usando os valores de Mg, No e Mo tabelados no apêndice, os valores de $\left(\frac{x}{m}\right)_{\text{sat}}$ (dados em grama de gás adsorvido por grama de zeolita - ou seja- a_{sat}) e respeitando o preenchimento de lugares por ordem energética vamos obter:

Tabela III.A.4.b

T (K)	N_{mI}	N_{mII}	N_{mIII}	$N_{m \text{ an}}$	N_m (total)
273	2.4	3	0	5	10.4
297	0.5	3	0	5	8.5

OBS: Nas temperaturas que trabalhamos, conforme fomos preenchendo os lugares II, an, I (nesta ordem!) esgotamos o número total de moléculas (obtido através de a_{sat} em cada temperatura), não restando nenhuma molécula ou fração para ocupar o lugar III.

III.A.5 - Número de coordenação c

Conforme vimos no capítulo I, a equação que relaciona a pressão de equilíbrio do gás sobre o sistema com a quantidade de gás adsorvido na amostra a uma certa temperatura T é a equação I.2.7 aqui rescrita:

$$P_B = P_{Bo} X_B \exp \left[\frac{-c w}{2 K T} (1 - X_B)^2 \right]$$

E, para cada lugar j podemos escrever:

$$P_B(U_j, T) = P_{Bo}(U_j, T) X_B \exp \left[\frac{-c_j w_j}{2 k T} (1 - X_{Bj})^2 \right] \quad \text{eq. III.5}$$

Plotando $\left(\frac{x}{m}\right)_j$ versus $P_B(U_j, T)$ para cada lugar vamos obter curvas, que somadas, nos darão a isoterma de adsorção do gás pela zeolita.

O termo $c_j w_j$ corresponde à energia de interação entre molécula adsorvidas, sendo c_j o número de vizinhos próximos que uma molécula adsorvida tem, quando está localizada num lugar j .

III.A.5.i - lugar I

O lugar I é o lugar ocupado menos favorável energeticamente (excluindo o lugar III, onde não há ocupação) e o número de coordenação c_I pode ser então definido como o número de moléculas adsorvidas, nos lugares adequados para adsorção que estão vizinhas próximas a um particular lugar I quando a solução torna-se saturada, ou seja, como o lugar I é o último a ser preenchido por uma molécula, todos os outros lugares ao seu redor

jã estarão preenchidos. Desta forma, no cálculo de c_I devemos considerar as contribuições de todos os termos c_j .

Assim, em analogia ao tratamento que Woltman e Hartwig (1) deram ao lugar aniônico na zeolita 13X temos:

$$c_I W_I = c_{I,I} W_{I,I} + c_{I,II} W_{I,II} + c_{I,an} W_{I,an}$$

Os valores de $W_{I,I}$, $W_{I,II}$ e $W_{I,an}$ estão na tabela II.A.2 e os termos $c_{i,j}$ são assim definidos (1):

- $c_{I,I}$ = número de vizinhos situados nos lugares I.

Este termo depende da temperatura e é dado por:

$$c_{I,I} = \frac{N_{BI,sat}}{N_{AI} + N_{BI}} \quad \text{ou seja, } N_{AI} + N_{BI} \text{ é o número}$$

total de lugares I ocupados (B) ou não (A), menos um (aquele que estamos considerando) $\rightarrow N_{AI} + N_{BI} = 8-1=7$.

$N_{BI,sat}$ é o número de moléculas nos lugares I quando a cavidade está saturada. É o N_{mI} da tabela III.A.4.b.

- $c_{I,II}$ = é o número de vizinhos situados nos lugares II. Para cada lugar I deveríamos ter três vizinhos nos lugares II, mas o que realmente temos é uma fração deste valor, uma vez que há apenas três lugares I contra oito lugares I na cavidade da zeolita 4A.

Então a "vizinhança" é "repartida", ou seja:

$$c_{I,II} = \frac{3}{8} \times 3 = \frac{9}{8}$$

- $c_{I,an}$ é o número de vizinhos situados nos lugares aniônicos. Da mesma forma que para $c_{I,II}$ temos 3 vizinhos nos lugares aniônicos, mas a "vizinhança" é "repartida" considerando que há 11 lugares aniônicos na cavidade da zeólita:

$$c_{I,an} = \frac{11}{8} \times 3 = \frac{33}{8}$$

III.A.5.ii - Lugar aniônico

O lugar aniônico é o seguinte a ser considerado (após o lugar I), porque é menos favorável energeticamente que o lugar II e mais favorável que o lugar I.

$$c_{an} w_{an} = c_{an,I} w_{an,I} + c_{an,II} w_{an,II} + c_{an,an} w_{an,an}$$

Novamente os valores $c_{an,I}$, $w_{an,II}$ e $c_{an,an}$ são dados na tabela III.A.2 e os termos $c_{i,j}$ são dados por:

- $c_{an,j}$ é o número de vizinhos situados nos lugares I. Como os lugares I são preenchidos após os lugares aniônicos $c_{an,I} = 0$.

- $c_{an,II}$ é o número de vizinhos situados nos lugares II. Quando os lugares aniônicos começam a ser ocupados, os lugares II já estão preenchidos. Um lugar aniônico é circundado por 2 lugares II, mas na cavidade da zeolita existem 3 lugares II para um total de 11 lugares aniônicos e na "distribuição da vizinhança" vamos obter:

$$c_{an,II} = \frac{3}{11} \times 2 = \frac{6}{11}$$

- $c_{an,an}$ é o número de vizinhos situados em lugares aniônicos. Esse termo depende da temperatura. Na saturação, tanto para $T = 297K$, como para $T = 273K$ temos, no máximo 5 lugares aniônicos ocupados para um máximo de 11 lugares aniônicos disponíveis.

Descontando aquele lugar que estamos considerando:

$$c_{an,an} = \frac{5-1}{11-1} = 0,4$$

III.A.5.iii - Lugar II

Para os lugares II devemos ter:

$$c_{II} w_{II} = c_{II,II} w_{II,II} + c_{II,an} w_{II,an} + c_{II,I} w_{II,I}$$

- $c_{II,I}$ - Os lugares I são os últimos na ordem de ocupação e desta forma estão vazios enquanto os lugares II são ocupados $c_{II,I} = 0$.

- $c_{II,II}$ é o número de vizinhos situados nos lugares II. Nas duas temperaturas que trabalhamos, obtivemos ocupação total dos lugares II, nas condições de saturação. Daí: $c_{II,II} = \frac{3-1}{3-1} = 1$.
- $c_{II,an}$ - Embora os lugares aniônicos sejam menos favoráveis energeticamente que os lugares II, vamos supor que eles começam a ser preenchidos quase que simultaneamente, devido a alta densidade de lugares aniônicos (contra a baixa densidade de lugares II) dentro da cavidade da zeólita.

Considerando que, na saturação, há 3 lugares II e 5 lugares aniônicos ocupados, e que a razão de seus potenciais de atração é:

$$\frac{w_{an}}{w_{II}} = \frac{-2.95}{-5.205} = 0.57$$

obtemos:

$$c_{II,an} = \frac{5}{3} \times 0.57 = 0.94$$

III.A.6 - Isoterma $(x/m) \times P_B (T)$

Podemos agora calcular $P_B (U_j, T)$ e $(x/m)_j$ e plotar os valores obtidos, encontrando as isotermas, sendo que para cada lugar de adsorção j , em uma certa temperatura, vamos ter uma curva $(x/m)_j$ versus $P_B (U_j, T)$ onde x/m e P_B são dados por:

$$\left(\frac{x}{m}\right) = X_{Bj} \frac{M_g N_o N_{mj}}{M_o}$$

$$P_B (U_j, T) = P_{Bo} (U_j, T) X_{Bj} \exp \left[\frac{-c_j w_j}{2KT} (1 - X_{Bj})^2 \right]$$

Tomando os valores de N_{mj} , $P_{Bo} (U_j, T)$ das tabelas III.A.4.b e III.A.3.b respectivamente e usando os $c_j w_j$ obtidos no ítem III.A.5:

III.A.6.i - Para $T = 297$ K

(x/m)I	0.0035	X_{BI}	$P_B (U_I, 297)$	120.02	X_{BI}	$\exp[-6.72(1-X_{BI})^2]$
(x/m)II	0.0215	X_{BII}	$P_B (U_{II}, 297)$	37.03	X_{BII}	$\exp[-5.07(1-X_{BII})^2]$
(x/m)an	0.0358	X_{Ban}	$P_B (U_{an}, 297)$	92.34	X_{Ban}	$\exp[-2.94(1-X_{Ban})^2]$

onde $(x/m)_j$ é dado em gramas de CH_4 adsorvido por grama de zeolita e $P_B (U_j, T)$ é dado em atmosferas.

III.A.6.ii - Para $T = 273$ K

(x/m)I	0.0171	X_{BI}	$P_B (U_I, 273)$	83.06	X_{BI}	$\exp[-7.24(1-X_{BI})^2]$
(x/m)II	0.0215	X_{BII}	$P_B (U_{II}, 273)$	23.11	X_{BII}	$\exp[-5.51(1-X_{BII})^2]$
(x/m)an	0.0358	X_{Ban}	$P_B (U_{an}, 273)$	62.45	X_{Ban}	$\exp[-3.20(1-X_{Ban})^2]$

As figuras III.6 e III.7 mostram, para $T = 297$ K e $T = 273$ K respectivamente, as curvas $(x/m)_j$ versus $P_B (U_j, T)$ assim como a somatória das mesmas, ou seja, a isoterma teórica $x/m \times P_B(T)$.

A figura III.8 mostra a comparação entre as isotermas teóricas e os pontos experimentais obtidos nas duas temperaturas que trabalhamos.

B - Adsorção de CO₂

III.B.1 - Energias de interação molécula adsorvida - átomos da rede do adsorvente.

A molécula de CO₂ tem momento de dipolo igual a zero.

Desta forma precisamos calcular apenas as energias de interação: polarização, dispersão-repulsão e íon-quadrupolo definidas no capítulo I.

Utilizando os valores de α , χ e Q tabelados no apêndice e seguindo o mesmo critério empregado na análise de interação CH₄ - cátion e CH₄ - aniões vamos obter:

III.B.1.i - Interação CO₂ - cátion (CO₂-Na)

Tabela III.B.1.a

	W_{pol} (KJ/mol)	W_{D-R} (KJ/mol)	W_{I-Q} (KJ/mol)	
Energias de interação CO ₂ - cátion	lugar I	-27.4	-1.68	-15.9
	lugar II	-27.4	-1.68	-15.9
	lugar III	-0.19	-1.68	-1.3

III.B.1.ii - Interação CO_2 - aniões

Tabela III.B.1.b

		W_{pol} (KJ/mol)	$W_{\text{D-R}}$ (KJ/mol)	$W_{\text{ion-dipolo}}$ (KJ/mol)	$W_{\text{I-Q}}$ (KJ/mol)
Energias de interação CO_2 -oxigênios anel 6 R	$\text{CO}_2\text{-o}(1)$ $r=3.51 \text{ \AA}$	-2.23	-1.79	21.24	3.4
	$\text{CO}_2\text{-o}(3)$ $r=3.93 \text{ \AA}$	-1.42	-0.91	16.94	2.4

Tabela III.B.1.c

		W_{pol} (KJ/mol)	$W_{\text{D-R}}$ (KJ/mol)	$W_{\text{ion-dipolo}}$ (KJ/mol)	$W_{\text{I-Q}}$ (KJ/mol)
Energias de interação CO_2 -oxigênios anel 4 R	$\text{CO}_2\text{-o}(1)$ $r=5.06 \text{ \AA}$	-0.004	-0.20	0.85	0.10
	$\text{CO}_2\text{-o}(2)$ $r=5.07 \text{ \AA}$	-0.004	-0.20	0.85	0.09

Tabela III.B.1.d

		W_{pol} (KJ/mol)	W_{D-R} (KJ/mol)	$W_{\text{ion-dipolo}}$ (KJ/mol)	W_{I-Q} (KJ/mol)
Energias de interação CO ₂ -oxigênios anel 8 R	CO ₂ -O(3) r=3.56Å	-1.18	-1.64	15.49	2.5
	CO ₂ -O(2) r=3.68Å	-1.04	-1.35	14.49	2.2
	CO ₂ -O(3) r=4.59Å	-0.43	-0.36	9.32	1.2
	CO ₂ -O(2) r=3.76Å	-0.95	-1.18	13.88	2.1
	CO ₂ -O(3) r=4.75Å	-0.38	-0.29	8.70	1.0
	CO ₂ -O(2) r=5.05Å	-0.29	-0.20	7.70	0.9
	CO ₂ -O(2) r=5.11Å	-0.28	-0.19	7.52	0.8
	CO ₂ -O(3) r=5.57Å	-0.20	-0.11	6.33	0.6

Tabela III.B.1.e

		W_{pol} (KJ/mol)	\bar{W}_{pol} (KJ/mol)	W_{D-R} (KJ/mol)	\bar{W}_{D-R} (KJ/mol)	W_{I-Q} (KJ/mol)	\bar{W}_{I-Q} (KJ/mol)
Energias de interação. CO ₂ -oxigênios lugar aniônico	CO ₂ -O(1) r=3.05	-0.027	0.018	-4.16	-2.46	0.43	0.31
	CO ₂ -O(1) r=4.05	-0.009		-0.76		0.19	
	CO ₂ -O(2) r=3.05	-0.027		-4.16		0.43	

OBS: As distâncias CO_2 -cátion e CO_2 -ânions estão mostrados nas figuras III.9 e III.10. O tratamento dado para calcular as energias de interação CO_2 -oxigênios, quando o CO_2 está adsorvido nos lugares aniônicos, foi o mesmo que o dado para o cálculo das energias de interação CH_4 -oxigênios, ou seja, as moléculas adsorvidas foram deslocadas, mediante ajuste, do centro do anel 4R.

Além disso, utilizamos em todos os cálculos de energia um raio médio (igual a 1.65 \AA) para o CO_2 , uma vez que não pudemos determinar a orientação do eixo x que passa por seu centro e consequentemente determinar r_x . Nos cálculos de energia de interação íon-dipolo consideramos uma média nas possíveis orientações de eixo do CO_2 , fazendo uma integração de ângulo de 0 a $\pi/2$.

Segundo Barrer e Gibbons, em seu artigo sobre adsorção de CO_2 em faujasita (5), há uma grande diferença nos valores teóricos e experimentais de energia de interação CO_2 -Zeolita, quando se utiliza $\bar{\alpha}_{\text{CO}_2}$ (polarizabilidade média) nos cálculos de energia. Desta forma, utilizamos, como sugerido (5), a polarizabilidade perpendicular ($\alpha_{\perp \text{CO}_2}$) em nossos cálculos de energias de polarização e de dispersão-repulsão.

Fazendo uma somatória com os valores das tabelas III.B.1.a.... e vamos obter as energias de interação CO_2 -Zeolita:

Tabela III.B.1.f

Energias de interação CO_2 - Zeolita.

	lugar I (U_I)	lugar II (U_{II})	lugar III (U_{III})	lugar aniônico (U_{an})
U(KJ/mol)	-7.35	-16.76	-1.69	-5.93

III.B.2 - Energias de interação molécula adsorvida-molécula adsorvida

A energia de interação entre duas moléculas adsorvidas de CO_2 é, da mesma forma que no caso do metano, do tipo Lennard-Jones. Os constantes $\sigma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ da equação de Lennard-Jones encontram-se no apêndice desta e as distâncias CO_2-CO_2 são medidas na figura III.11 que é um corte na cavidade central da zeólita, mostrando a localização dos CO_2 adsorvidos.

Tabela III.B.2

Energias de interação CO_2 adsorvido - CO_2 adsorvido

	$\text{CO}_2(\text{I})-\text{CO}_2(\text{I})$	$\text{CO}_2(\text{II})-\text{CO}_2(\text{II})$	$\text{CO}_2(\text{an})-\text{CO}_2(\text{an})$	$\text{CO}_2(\text{I})-\text{CO}_2(\text{II})$	$\text{CO}_2(\text{I})-\text{CO}_2(\text{an})$	$\text{CO}_2(\text{II})-\text{CO}_2(\text{a})$
r (Å)	4.8	7.8	8.0	4.6	3.5	3.8
w (KJ/mol)	-1.40	-0.22	-0.19	-0.76	95.60	29.01

III.B.3 - Pressão de saturação P_{B0}

A temperatura crítica do CO_2 é $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ (31). Como trabalhamos abaixo desta temperatura não podemos usar a "fórmula semi-logarítmica pressão-temperatura" como fizemos no caso do metano.

Podemos considerar, no caso de CO_2 , a pressão de saturação igual à pressão de vapor saturado e tomando uma tabela de temperatura versus pressão de vapor saturado encontrada na referência (31), plotamos seus valores (ver figura III.12) e interpolamos achando P_s correspondente às duas temperatu-

ras que trabalhamos.

Tabela III.B.3.a

Pressão de saturação do CO ₂ P _s = P _{Bo}	T (K)	P _{Bo} (atm)
	273	34
	295	59.2

Podemos então calcular as pressões de saturação em cada lugar de adsorção, utilizando os P_s obtidos e considerando P_s = P_{Bo} (U_{III}) da mesma forma (e pelas mesmas razões) que no caso do metano. Tomando os valores da tabela III.B.1.f e a equação I.2.13 temos:

Tabela III.B.3.b

Pressão de saturação parcial

T (K)	P _{Bo} (U _i) (atm)	P _{Bo} (U _I) (atm)	P _{Bo} (U _{II}) (atm)	P _{Bo} (U _{an}) (atm)
273	34	2.8	0.04	5.2
295	59.2	5.9	0.13	10.5

III.B.4 - Quantidade de gás adsorvido na saturação: $(\frac{x}{m})_{sat}$

Como no caso do metano, aqui novamente utilizamos o método de Dubinin (30) para encontrar o valor de a_{sat} e consequentemente $(\frac{x}{m})_{sat}$ sendo:

$$(\frac{x}{m})_{sat} = a_{sat} / \rho_{CO_2} \quad \text{onde} \quad \rho_{CO_2} = 1.96 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

Tomando os valores experimentais (tabela II.5.2) e plotando $\ln a$ versus $(\ln ps/p)^2$ (ver figura III.13) encontramos:

Tabela III.B.4.a

Quantidade de CO ₂ adsorvido na saturação.	T (K)	a(g/g)
	273	0.278
	295	0.267

Conhecendo a podemos encontrar qual é o número de moléculas de CO₂ que está adsorvido na cavidade da zeolita quando há saturação, e o número de moléculas adsorvidas em cada tipo de lugar de adsorção. Assim, utilizando os valores de Mo, Mg e No tabelados no apêndice e seguindo o critério utilizado na análise da adsorção de metano:

Tabela III.B.4.b

Número de moléculas em cada lugar de adsorção quando a cavidade está saturada.

T (K)	N _{mI}	N _{mII}	N _{mIII}	N _{m an}	N _m (Total)
273	8	3	0	3.1	14.1
295	8	3	0	2.6	13.6

OBS: Aquí, como no caso do metano, não há ocupação junto ao lugar III, e a ordem de preenchimento foi feita considerando os lugares energeticamente mais favoráveis, conhecidos através dos cálculos de energia de interação molécula

adsorvida-zeolita (vistos na tabela III.B.1.f)

III.B.5 - Número de coordenação c

Baseados na discussão do ítem III.A.5 podemos repetir os cálculos e a análise encontrando o número de coordenação c para o caso do CO_2 . Devemos considerar, entretanto, que há uma diferença entre o caso do CH_4 e do CO_2 , porque neste último o lugar ocupado menos favorável energeticamente é o lugar aniônico (e para o caso do CH_4 era o lugar I).

Assim, seguindo a análise já feita (para o CH_4) e levando em conta a pequena diferença teremos:

III.B.5.i - lugar aniônico

$$c_{\text{an}} w_{\text{an}} = c_{\text{an,I}} w_{\text{an,I}} + c_{\text{an,II}} w_{\text{an,II}} + c_{\text{an,an}} w_{\text{an,an}}$$

onde

$$c_{\text{an,I}} = \frac{8}{11} \times 2 = \frac{16}{11}$$

$$c_{\text{an,II}} = \frac{3}{11} \times 2 = \frac{6}{11}$$

$$c_{\text{an,an}} = \frac{N_{\text{Ban, sat}}}{N_{\text{Aan}} + N_{\text{Ban}}} = \frac{N_{\text{man}}}{10}$$

Sendo N_{man} encontrado na tabela III.B.4.b

III.B.5.ii - lugar I

$$c_I w_I = c_{I,I} w_{I,I} + c_{I,II} w_{I,II} + c_{I,an} w_{I,an}$$

onde:

$$c_{I,I} = \frac{N_{I,sat} - 1}{N_{I,tot} - 1} = \frac{8-1}{8-1} = 1$$

$$c_{I,II} = \frac{3}{8} \times 3 = \frac{9}{8}$$

$c_{I,an}$ - deveria ser nulo uma vez que os lugares aniônicos são preenchidos após os lugares I; entretanto, os valores de energia de interação molécula adsorvida-zeólita estão muito próximos, o que poderia significar uma ocupação quase simultânea destes dois lugares e então consideramos:

$$c_{I,an} = \frac{N_{Ban,sat}}{8} \frac{U_{an.}}{U_I}$$

III.B.5.iii - lugar II

$$c_{II} w_{II} = c_{II,I} w_{II,I} + c_{II,II} w_{II,II} + c_{II,an} w_{II,an}$$

onde

$c_{II,I}$ e $c_{II,an}$ são nulos pois a ocupação junto aos lugares II é feita primeiramente e só após sua saturação começa a ocupação junto aos lugares an e I

$$c_{II,II} = \frac{N_{BII,sat} - 1}{N_{BII,tot} - 1} = \frac{3-1}{3-1} = 1$$

III.B.6 - Isoterma $(x/m) \times P_B (T)$

Aqui novamente fazemos um tratamento idêntico ao dado ao metano para encontrar as isotermas parciais de adsorção do CO_2 e a sua somatória, ou seja, a isoterma teórica. Os valores N_{mj} , $P_{Bo}(U_j, T)$ são tirados das tabelas III.B.4.b e III.B.3.b, e os $c_j w_j$ do item III.B.5:

III.B.6.i - Para $T = 295$ K

$(x/m)_I$	$X_{BI} \ 0.16$	$P_B(U_I, 295)$	$5.9 X_{BI} \exp[-4.61(1-X_{BI})^2]$
$(x/m)_{II}$	$X_{BII} \ 0.06$	$P_B(U_{II}, 295)$	$0.13 X_{BII} \exp[0.04(1-X_{BII})^2]$
$(x/m)_{an}$	$X_{Ban} \ 0.05$	$P_B(U_{an}, 295)$	$10.5 X_{Ban} \exp[-31.57(1-X_{Ban})^2]$

onde $(x/m)_j$ é dado em gramas de CO_2 adsorvido por grama de zeolita e $P_B(U_j, T)$ é dado em atmosferas.

III.B.6.ii - Para $T = 273$ K

$(x/m)_I$	$X_{BI} \ 0.16$	$P_B(U_I, 273)$	$2.8 X_{BI} \exp[-6.03(1-X_{BI})^2]$
$(x/m)_{II}$	$X_{BII} \ 0.06$	$P_B(U_{II}, 273)$	$0.04 X_{BII} \exp[0.05(1-X_{BII})^2]$
$(x/m)_{an}$	$X_{Ban} \ 0.06$	$P_B(U_{an}, 273)$	$5.2 X_{Ban} \exp[-34.12(1-X_{Ban})^2]$

As figuras III.14 e III.15 mostram, para $T = 296 \text{ K}$ e $T = 273 \text{ K}$ respectivamente, as curvas $(x/m)_j$ versus $P_B(U_j, T)$ assim como a somatória das mesmas, ou seja, a isoterma teórica $x/m \times P_B(T)$.

A figura III.16 mostra a comparação entre as isotermas teóricas (nas duas temperaturas) e os pontos experimentais.

CONCLUSÃO

Verificamos que o modelo de Hartwig-Woltman aplicou-se com algum sucesso às isotermas de CH_4 e CO_2 na zeolita 4A.

No caso do CH_4 a coincidência entre as isotermas teóricas e as experimentais foi maior que no caso do CO_2 e supomos que neste último a discrepância deve-se ao fato de termos utilizado uma molécula de CO_2 esférica para os cálculos de energia, pois não dispúnhamos de informação alguma sobre a orientação dos eixos do CO_2 adsorvido e optamos desta forma pela utilização de um raio médio em todos os cálculos.

O fato de introduzirmos uma modificação na posição das moléculas adsorvidas junto aos lugares aniônicos mediante ajuste, não constitui uma alteração no modelo, apenas foi feita para reduzir o efeito das grandes energias repulsivas.

Uma análise mais completa para determinar a posição exata das moléculas adsorvidas junto aos lugares aniônicos incluiria medidas de raio x, e para isto é necessário outro tipo de montagem experimental.

Finalizando devemos observar que no intervalo de pressão em que trabalhamos a coincidência entre as isotermas foi boa, mas não podemos extrapolar além dos limites de nossas curvas, principalmente porque podemos observar no final das mesmas, uma tendência para a divergência.

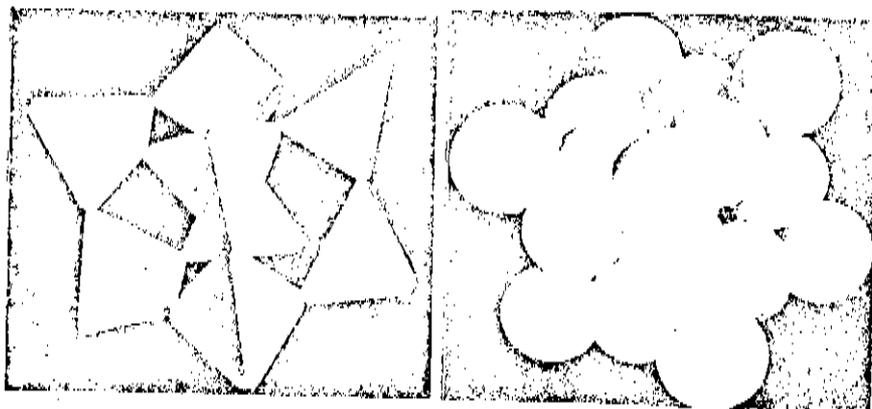


Fig. I.1 - Unidade cúbica de 8 tetraedros constituinte de alguns tipos de zeolitas. É chamada unidade D4R. A foto da direita mostra as posições dos átomos de oxigênio. Eles ocupam os vértices dos tetraedros.

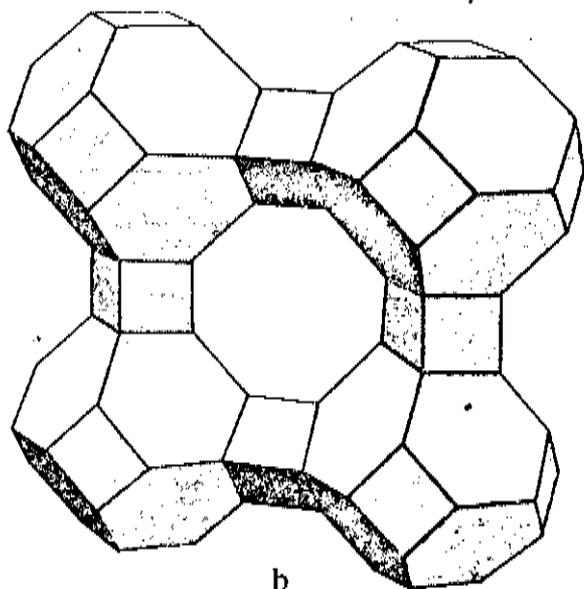


Fig. I.2 - Arranjo de octaedros truncados na rede da zeolita A. A ligação é feita pelas unidades D4R. Esta figura mostra metade da cavidade central ou metade da célula unitária.

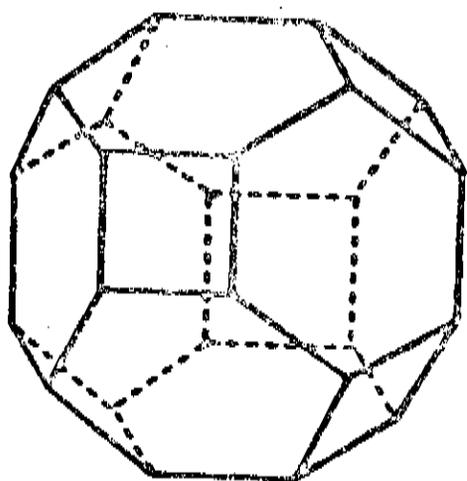
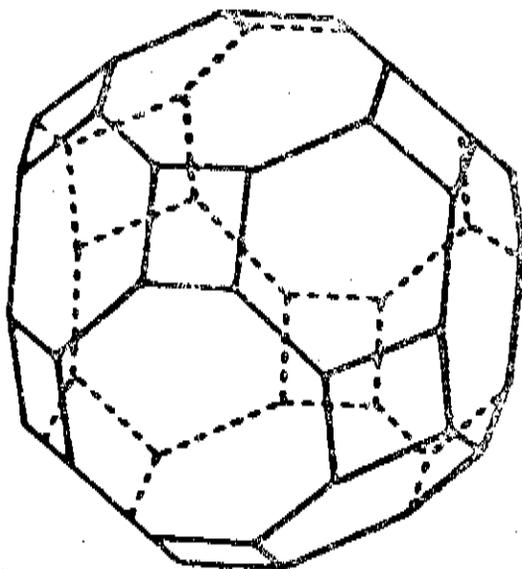
 β  α

Fig. I.3 - Octaedro truncado ou cavidade β constituinte da zeolita A. Nos vértices do octaedro estão os átomos de alumínio.

Fig. I.4 - Cuboctaedro truncado ou cavidade α constituinte da zeolita A. Ele é o centro da célula unitária e é pelos octógonos de suas faces que as moléculas gasosas penetram na cavidade.

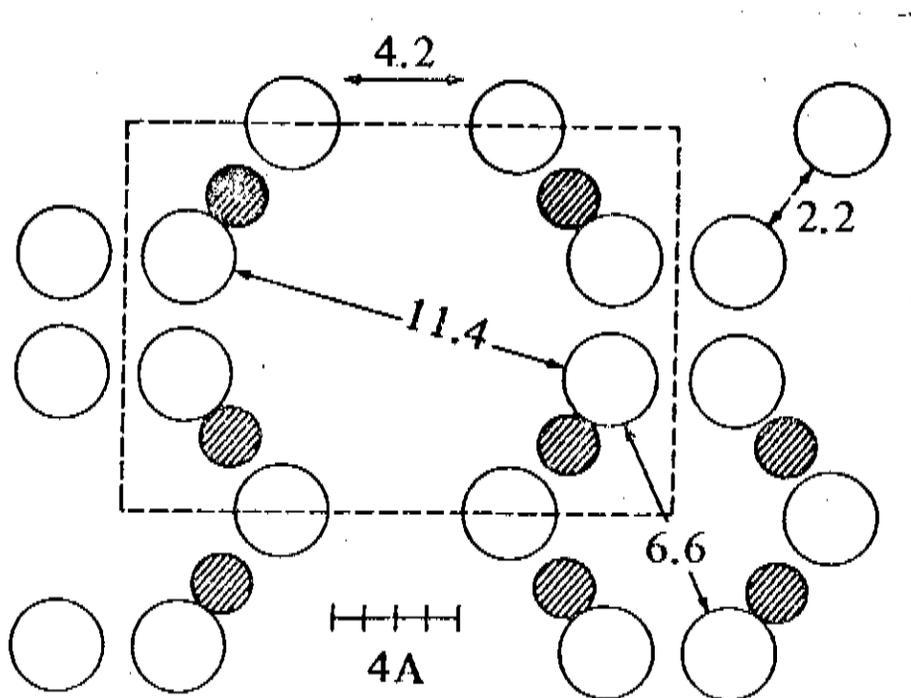


Fig. I.5 - Corte no plano 110 da estrutura da zeolita A, mostrando uma cavidade α com 11.4 Å de diâmetro e uma cavidade β com 6.6 Å de diâmetro. A entrada da cavidade α tem 4.2 Å de abertura e da cavidade β 2.2 Å. Os círculos claros são oxigênios e os sombreados representam o cátion Na^+ no lugar I.

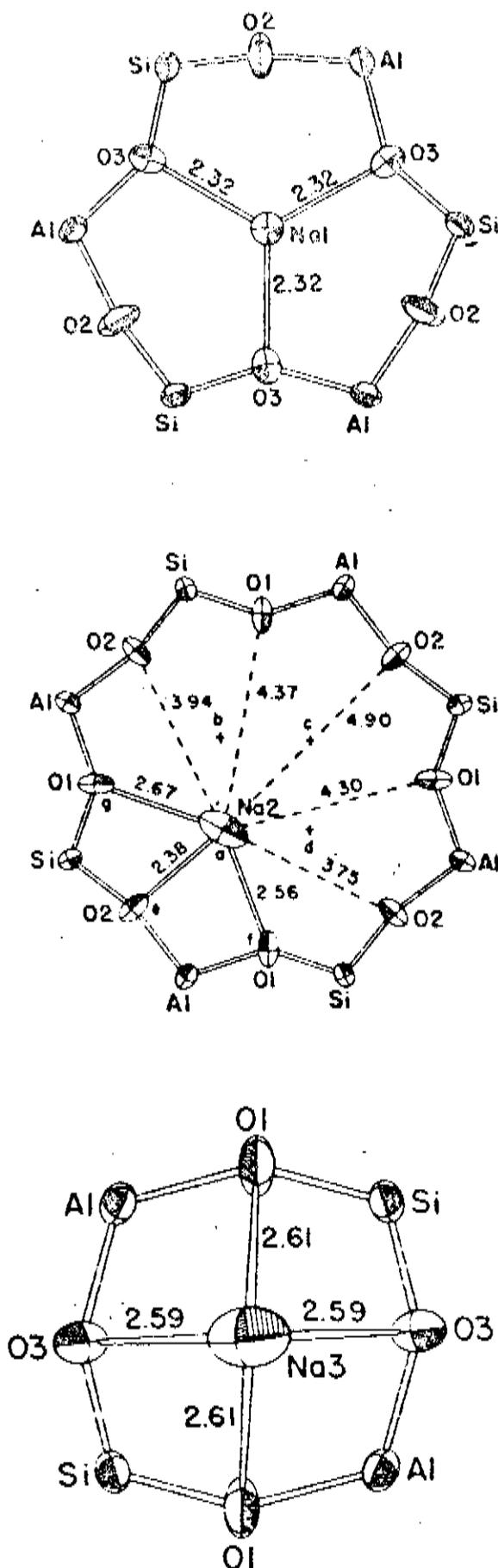
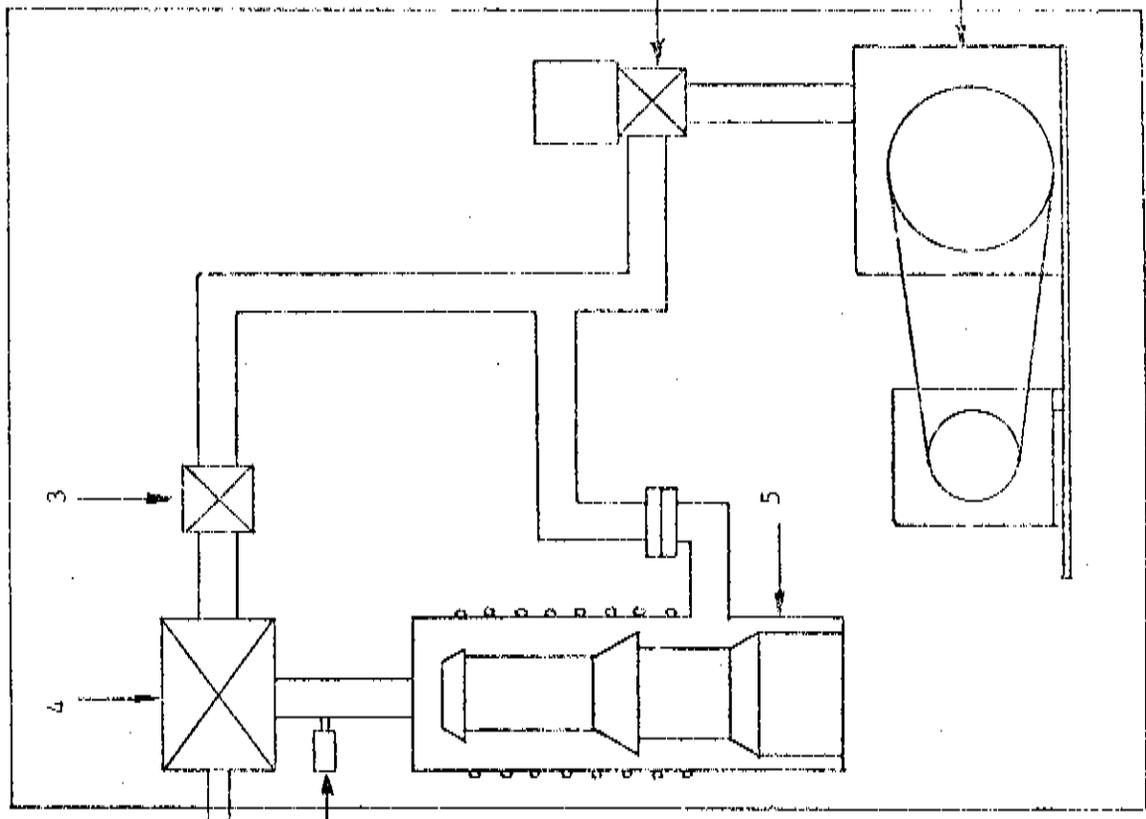
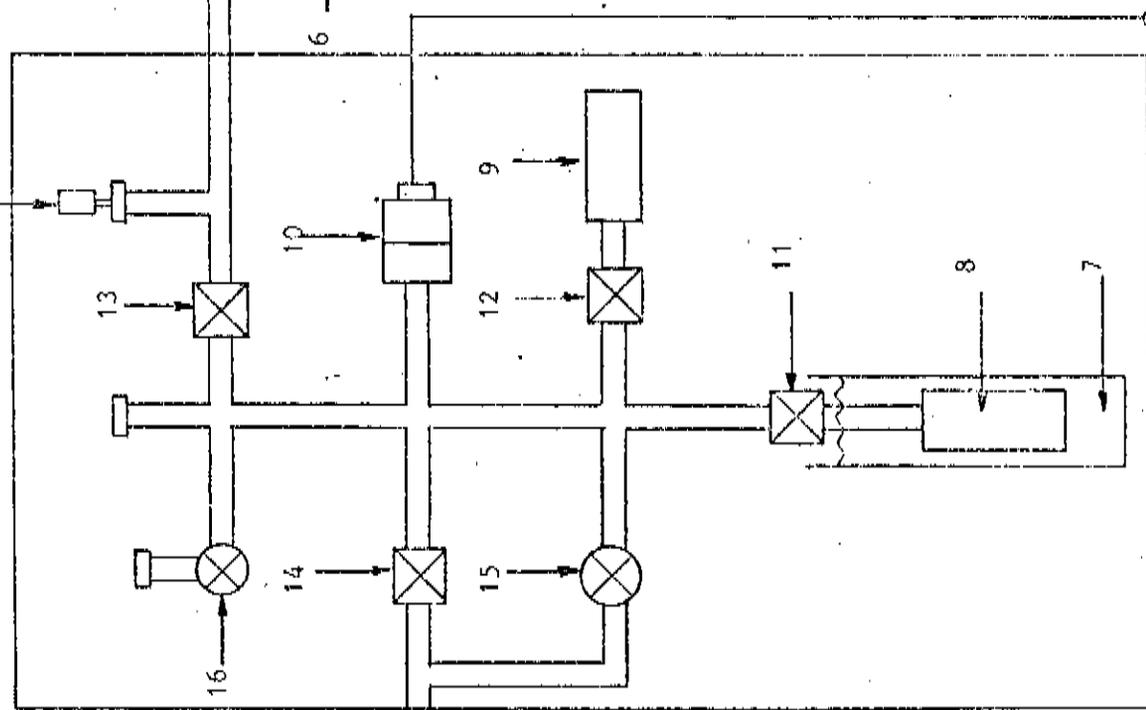


Fig. I.6 - Anéis 6R, 8R e 4R constituintes da zeolita A. Os cátions Na^+ estão localizados nos lugares I, II e III, respectivamente.

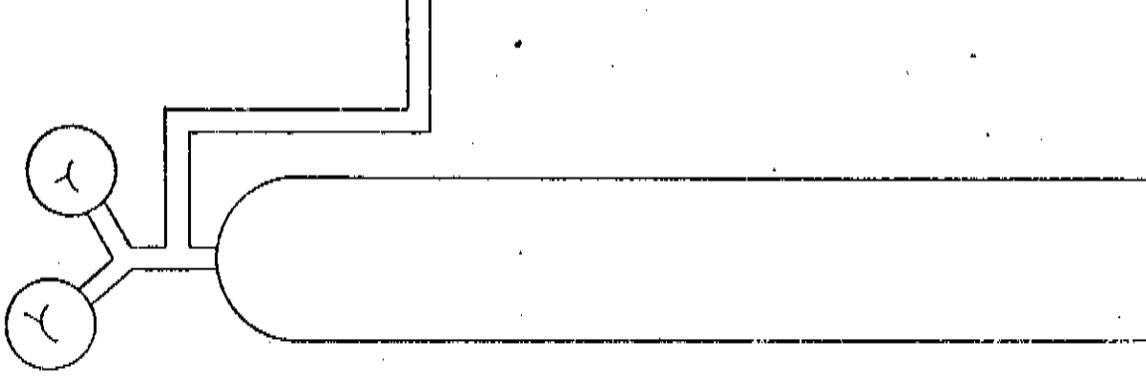
C - SISTEMA DE VÁCUO



B - PAINEL DE ADSORÇÃO



A - GARRAFA DE GÁS SOB PRESSÃO



Descrição da figura 11.1

A - GARRAFA DE GÁS SOB PRESSÃO

Acoplado manômetro com válvula redutora na saída 0-300 kg/cm²
0- 15 kg/cm²

CO₂ - Oxigênio do Brasil

CH₄ - Oxigênio do Brasil

B - PAINEL DE ADSORÇÃO

7. Caneca de isopor para banho térmico - capacidade 1 e 1/2 litro.

8. Câmara de cobre com a amostra de zeolita, volume interno:
10 cm³.

9. Volume calibrado - caneca de aço inox/volume interno: 127.9 cm³

10. Transdutor de pressão com Strain - gage INTERFACE modelo PT-S
com capacidade 5 kg/m²

11.

12.

13.

14.

Válvulas manuais APIS dimensão da abertura: 3/8"

15. Válvula agulha Edwards modelo LVS - diâmetro externo máx: 3mm

16. Válvula agulha Nupro - B- 4BMG

17. Medidor de vácuo Veeco TG-7-fundo de escala 1 mtorr

C - SISTEMA DE VÁCUO

1. Bomba primária Leybold - Herareus modelo D6-E

2. Válvula solenóide magnética Edwards modelo SVAR 8-4

3. Válvula manual

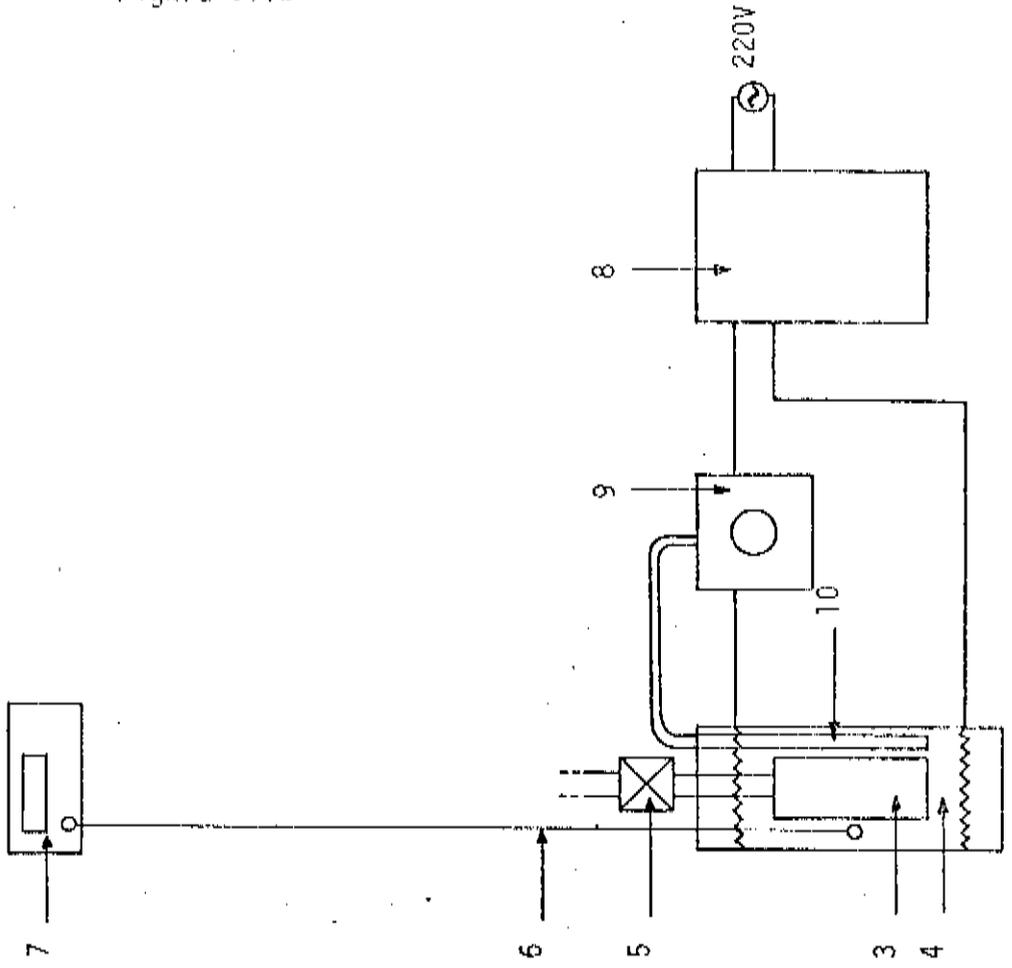
4. Válvula borboleta - Leybold - Herareus

5. Bomba de difusão - Veeco modelo EP 4 - 1W

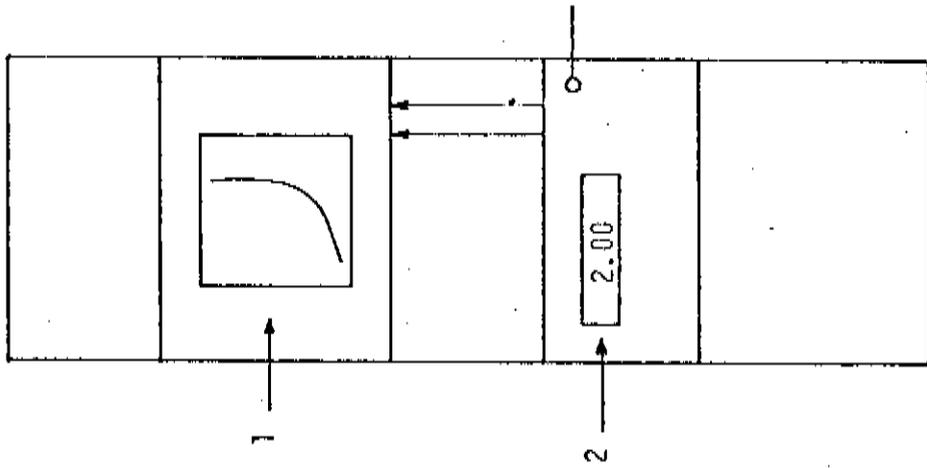
6. Medidor de vácuo Veeco TG-7 - fundo de escala 1 mtorr

Figura 11.2

B - Sistema de regeneração da amostra



A - Painel Eletrônico



Descrição da figura II.2

A - PAINEL ELETRÔNICO

1. Registrador xt Philips PM 9833 velocidades 3cm/h - 6000 cm/h
2. Indicador digital (com saída analógica) INTERFACE modelo IA-02, com display de 3 e 1/2 dígitos e precisão 0,1%

B - SISTEMA DE RENERAÇÃO DA AMOSTRA

3. Câmara da amostra
4. Forno de cerâmica com resistor 50 ohms
5. Válvula manual APIS
6. Termopar cromel-alumel
7. Multímetro digital. ECB
8. Variac
9. Controlador de temperatura
10. Bulbo com gás acoplado ao controlador

Figura 11.3

Isotermas Experimentais

$a \times P$

CH_4 { + T = 273K
 Δ T = 297K

CO_2 { o T = 273K
 . T = 295K

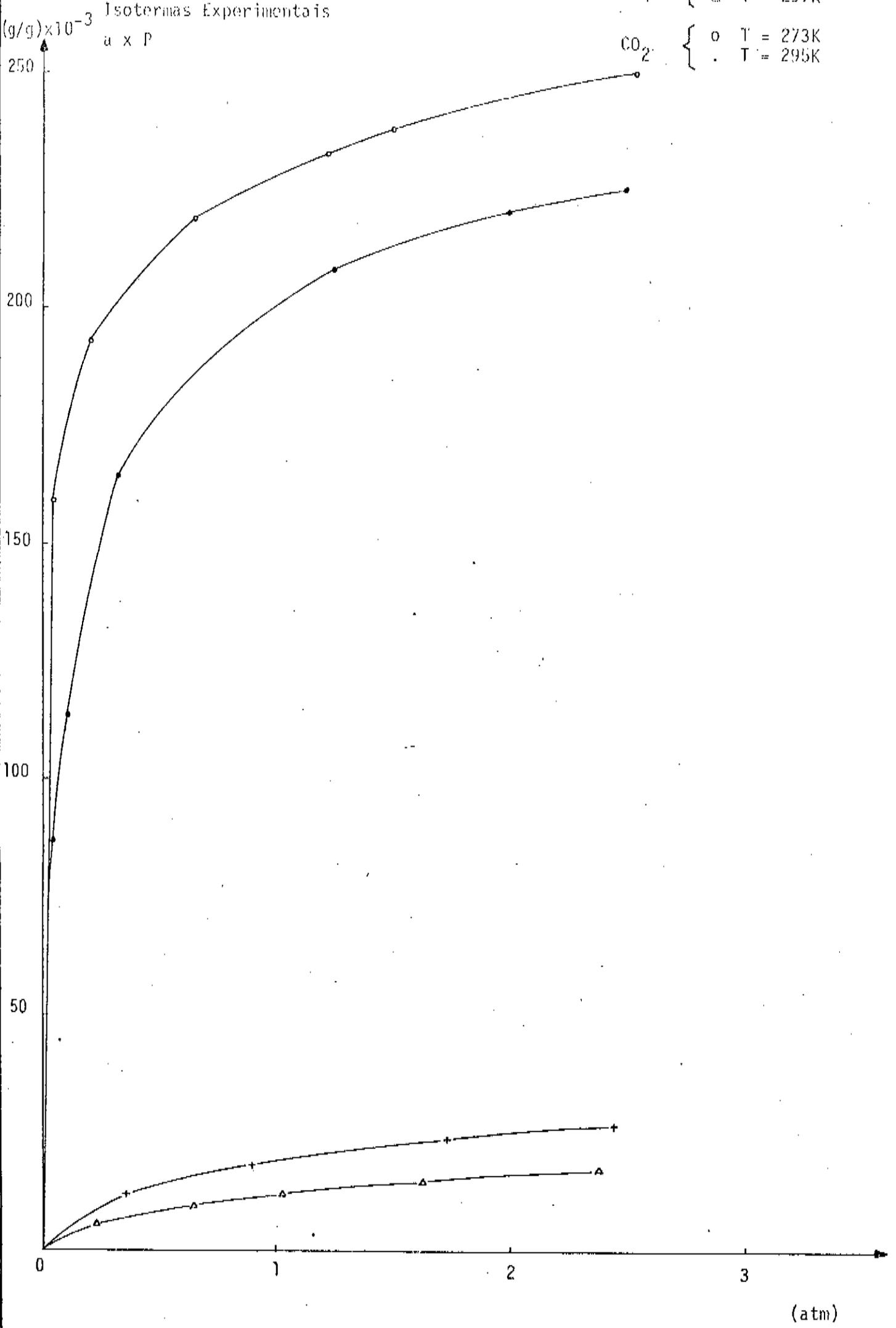


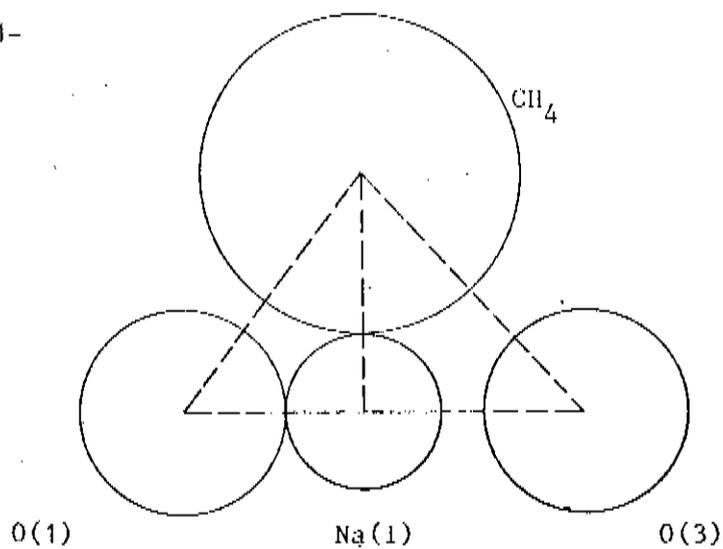
FIGURA III.1

ACOPLAMENTO METANO-CÁTION, METANO-ÂNIIONS

1 - LUCAR 1

2 - LUCAR ANIÔNICO

1-



2-

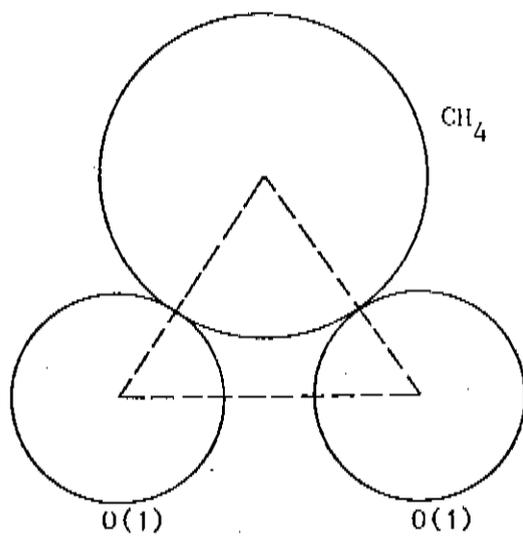
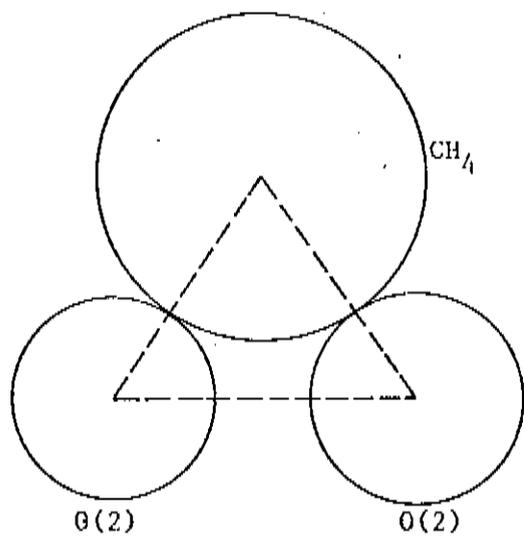
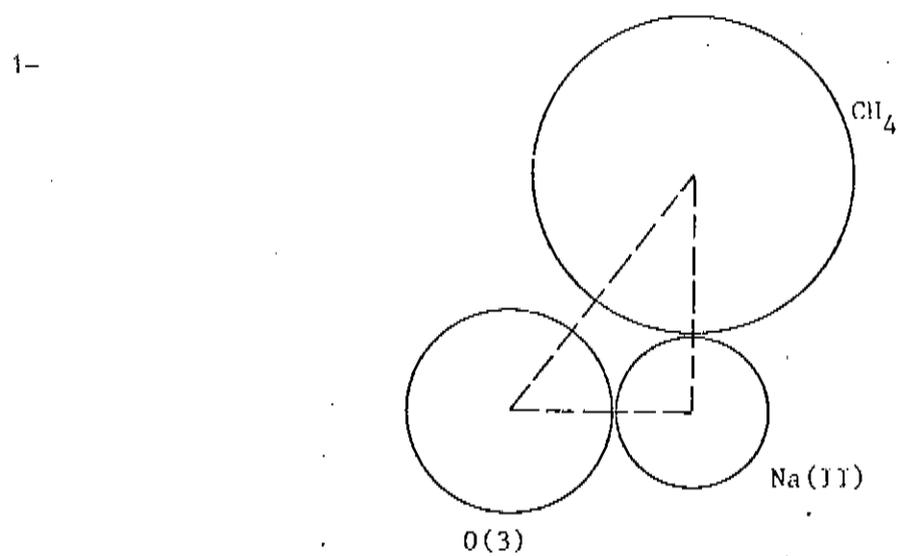
ESCALA $(1/10^8)$

FIGURA III.2

ACOPLAMIENTO METANO-CATION, METANO-ANIONS

1 - LUGAR II

2 - LUGAR III



2-

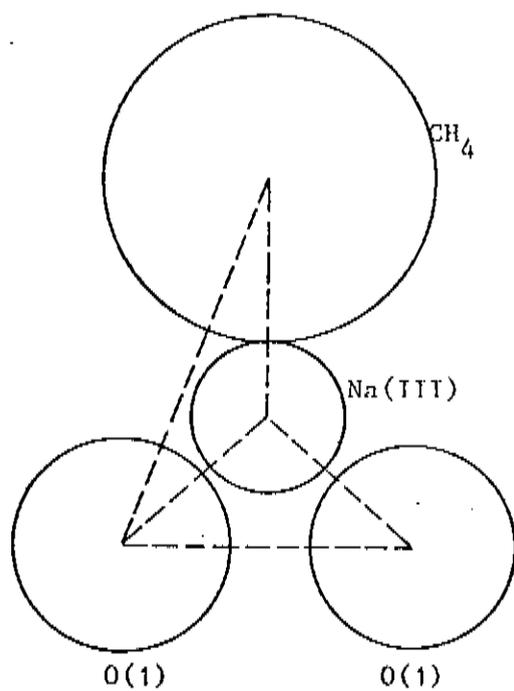
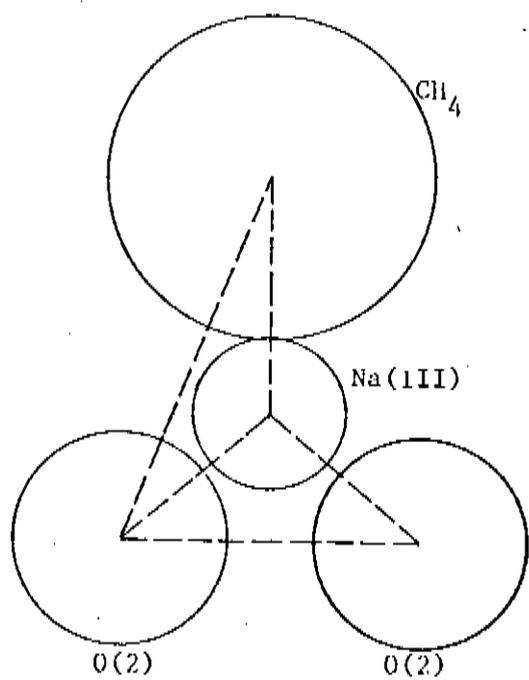
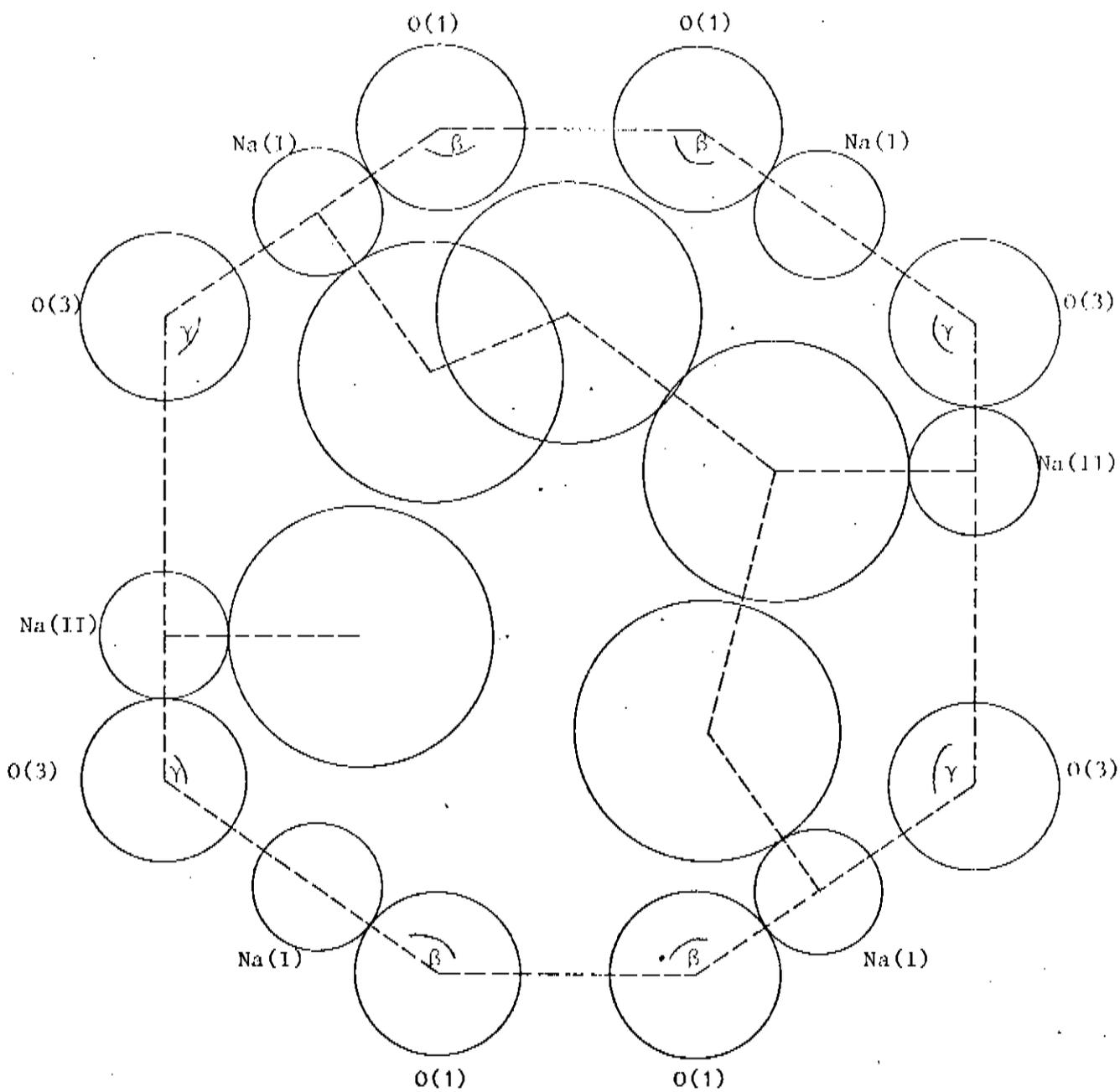
ESCALA $(1/10^8)$

FIGURA III.3
 CAVIDADE CENTRAL (α)
 LOCALIZAÇÃO DOS METANOS ADSORVIDOS
 CORTE NO PLANO (110)



ESCALA ($1/10^8$)

FIGURA 11.4

CAVIDADE CENTRAL (c)

LOCALIZAÇÃO DOS METANOS ADSORVIDOS

CORTE NO PLANO (110)

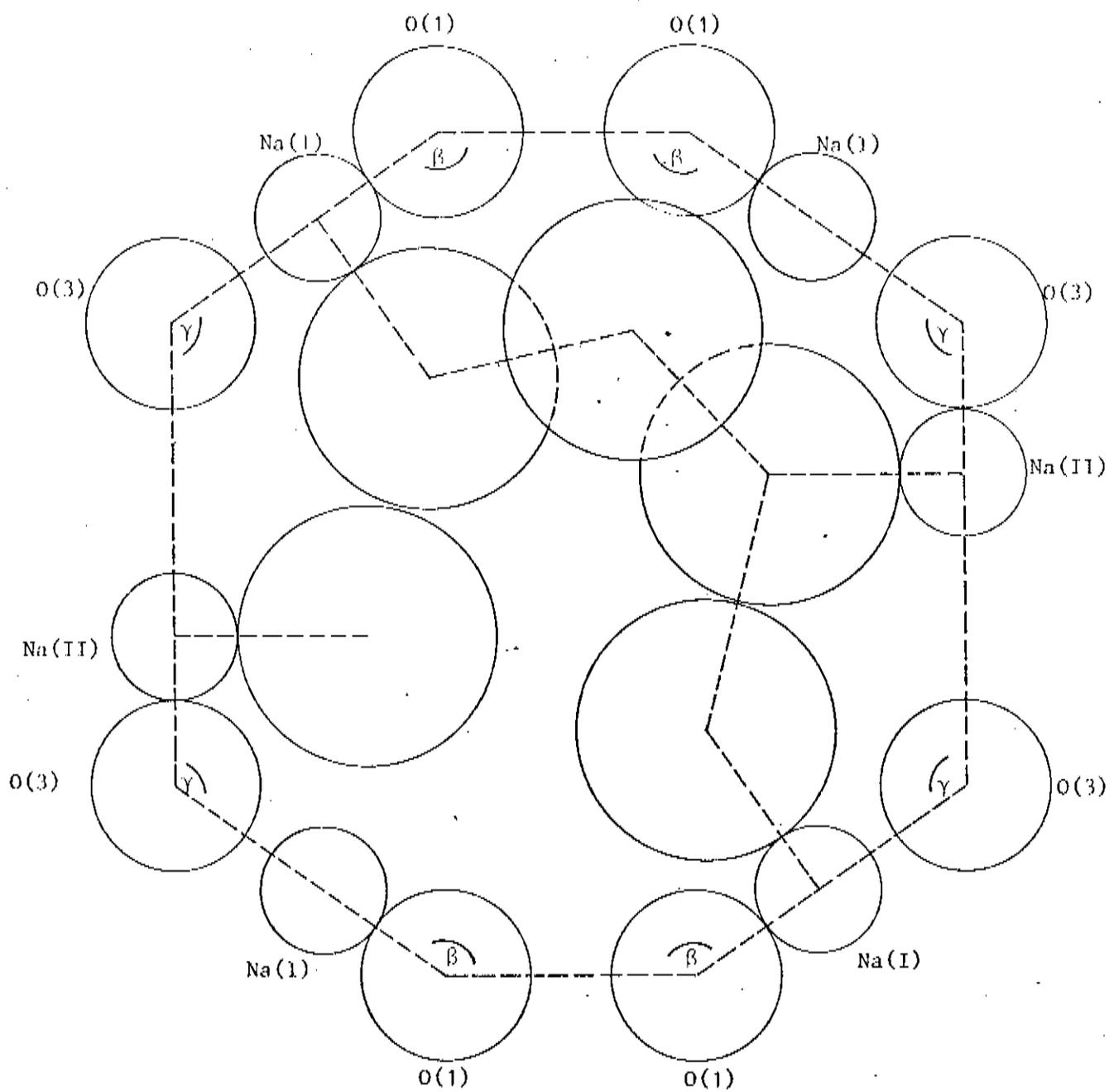
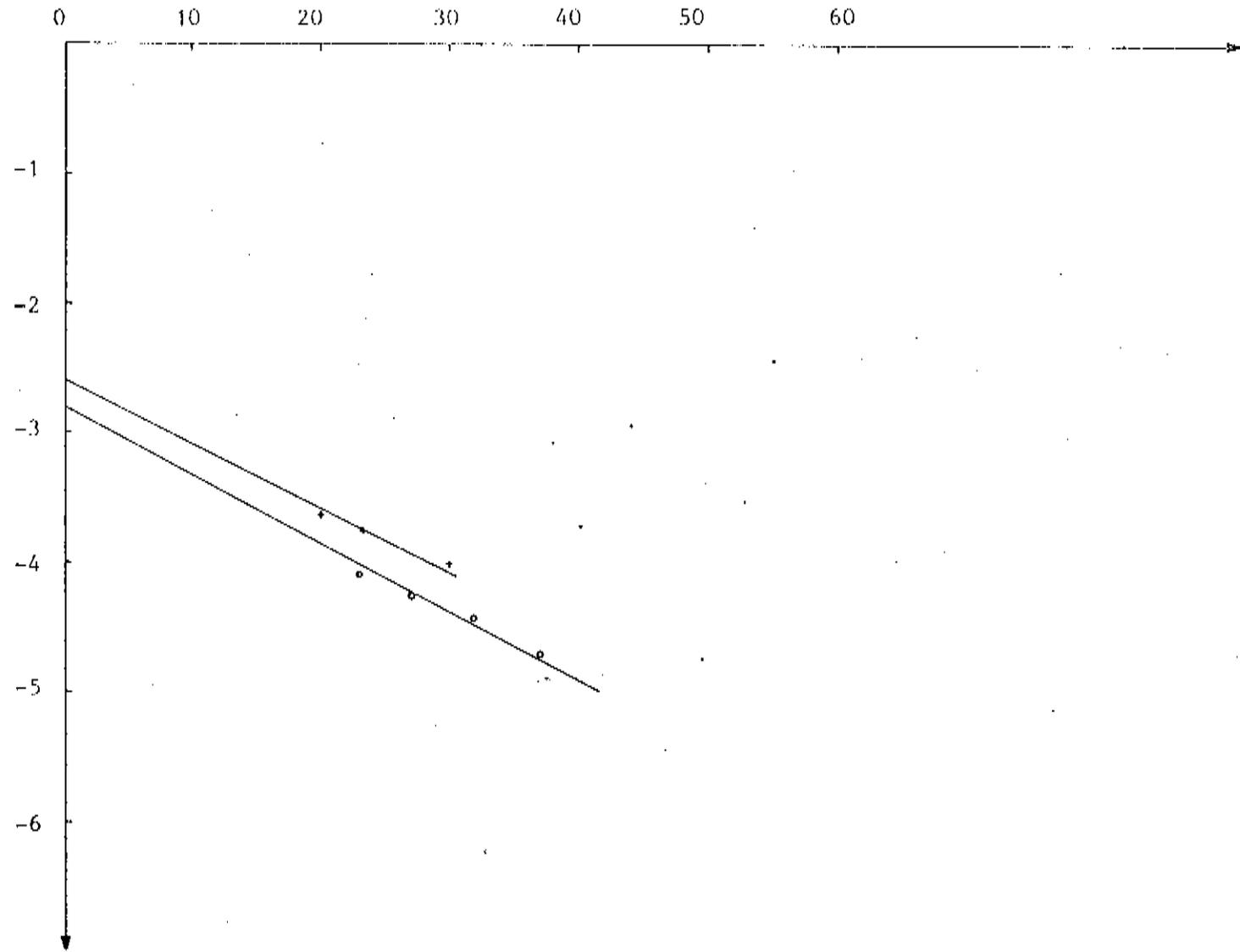
ESCALA $(1/10^8)$

FIGURA 111.5 $\ln a \times (\ln p_s/p)^2$

GAS: METANO

+ - T= 273 K

o - T= 297 K



$(g/g) \times 10^{-3}$

- + - isoterma parcial - Lugar I
- x - isoterma parcial - lugar II
- o - isoterma parcial - lugar aniônico
- - isoterma total ou isoterma teórica

GÁS: METANO

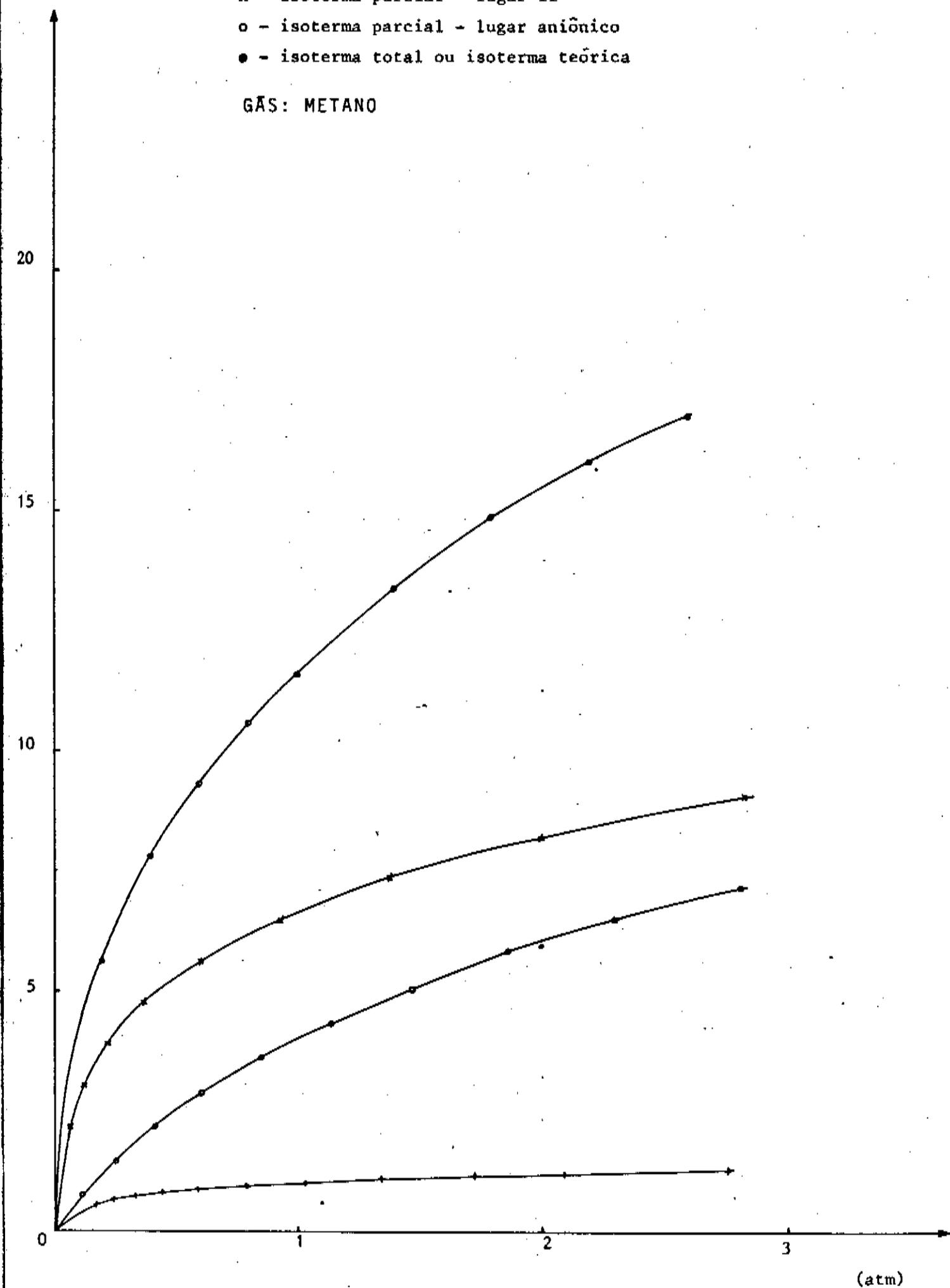
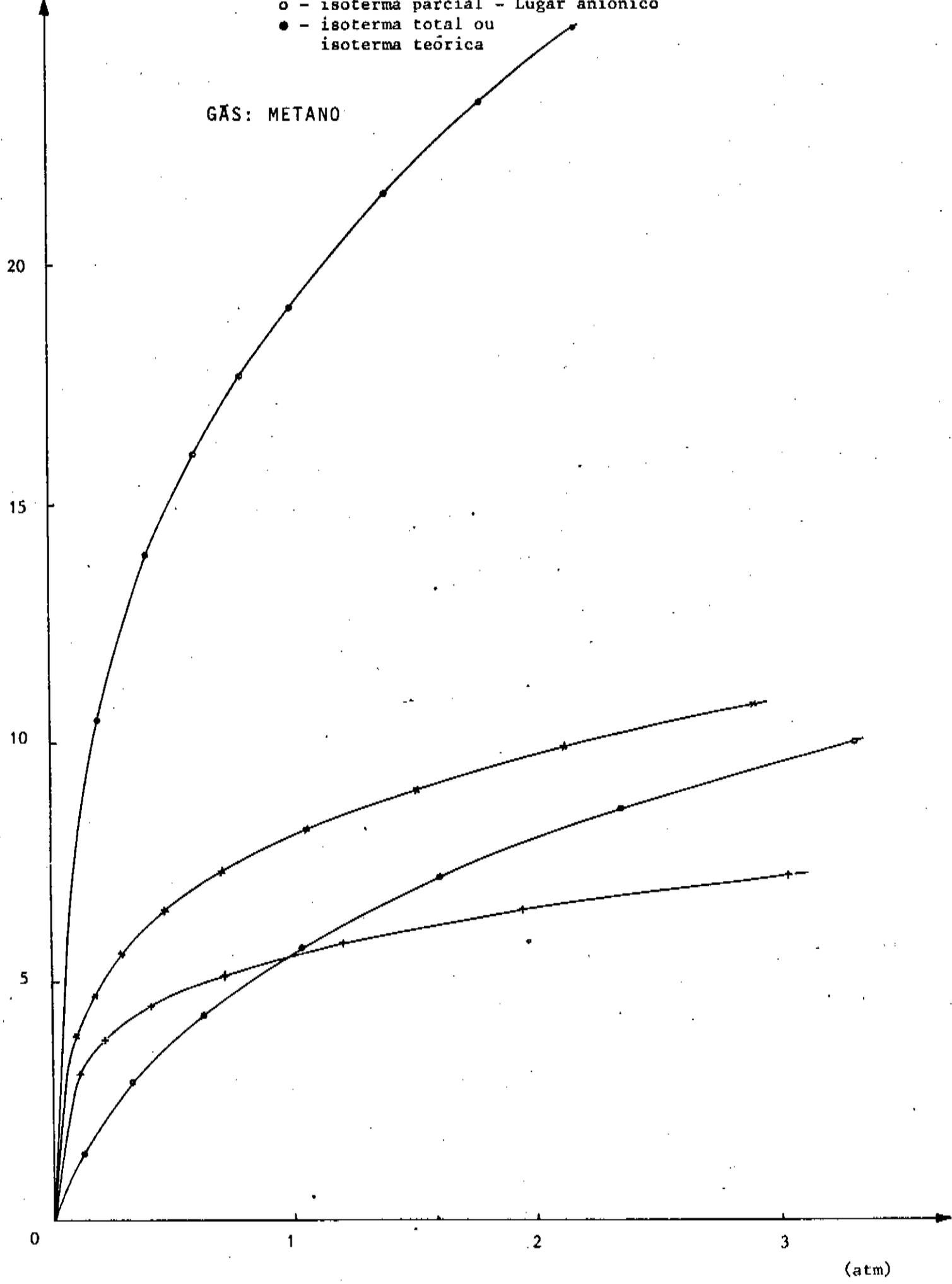


FIGURA III.7 $(x/m) \times P_B$ (Uj, 273)

$(g/g) \times 10^{-3}$

- + - isoterma parcial - Lugar I
- x - isoterma parcial - Lugar II
- o - isoterma parcial - Lugar aniônico
- - isoterma total ou isoterma teórica

GÁS: METANO



(atm)

$(g/g) \times 10^{-3}$

- - T = 297 K
- - T = 273 K

GÁS: METANO

PARA AS DUAS TEMPERATURAS AS CURVAS SÃO TEÓRICAS E OS PONTOS MARCADOS COM ● E ○ SÃO EXPERIMENTAIS.

40
30
20
10
0

1 2 3

(atm)

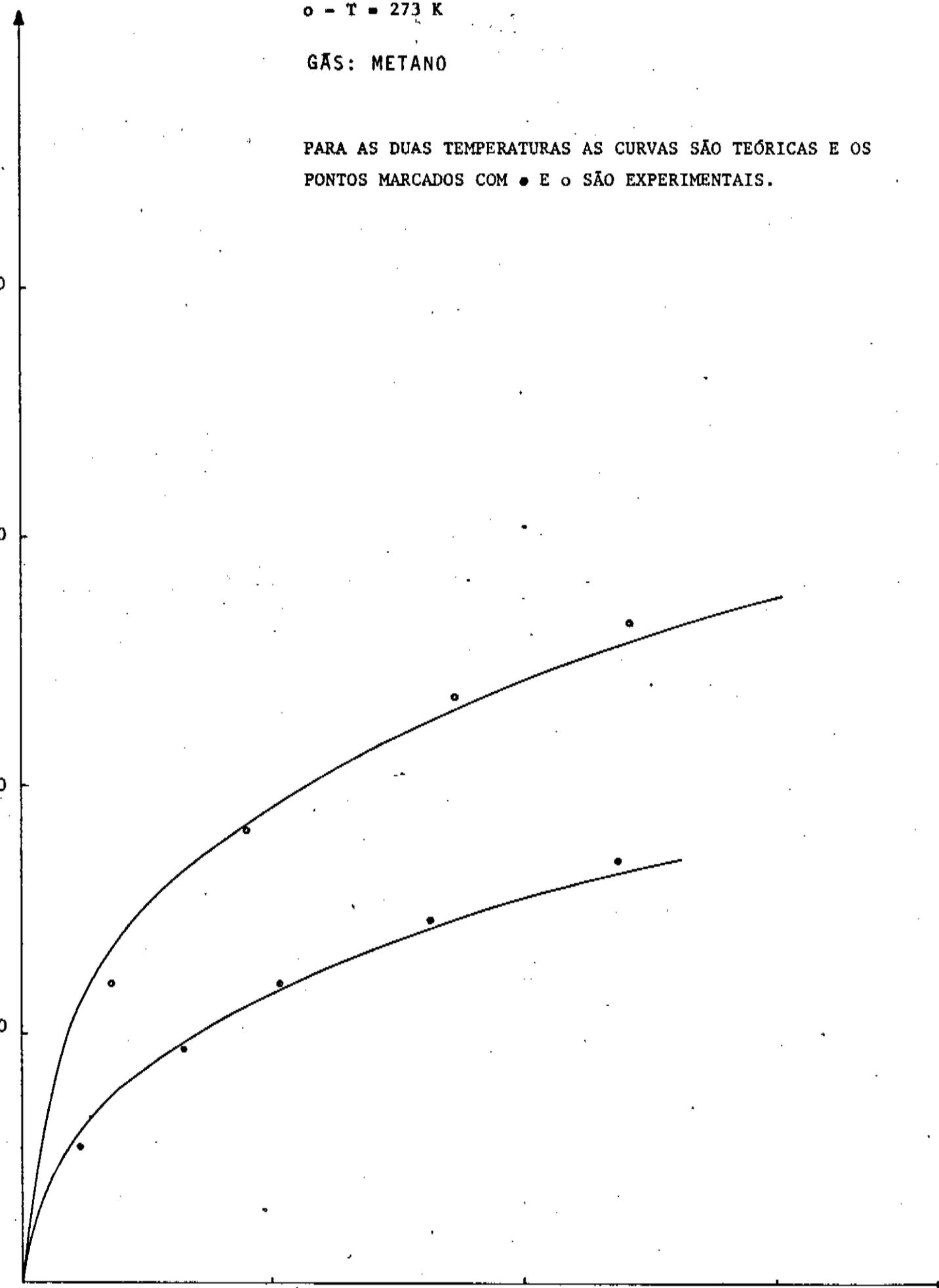


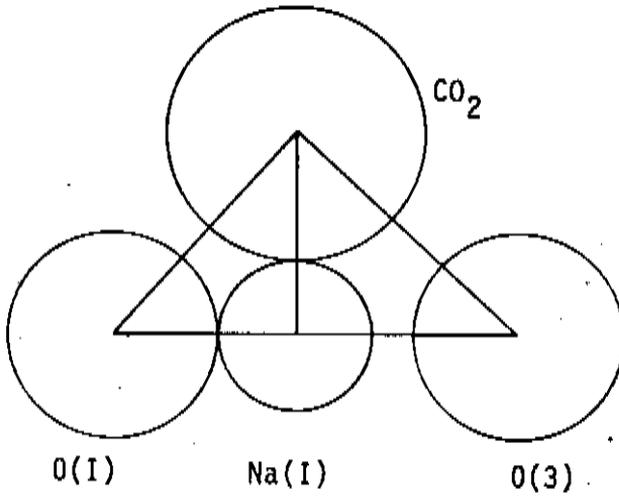
Figura III.9

Acoplamento CO_2 -câtion, CO_2 -ânions

1-lugar I

2-lugar aniônico

1



2

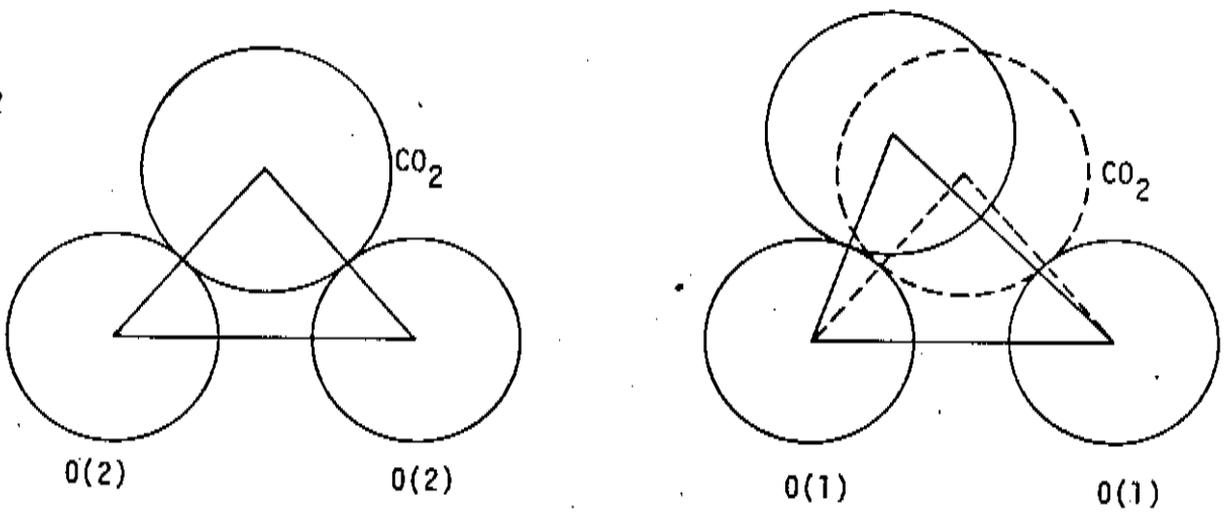
Escala $(1/10^8)$

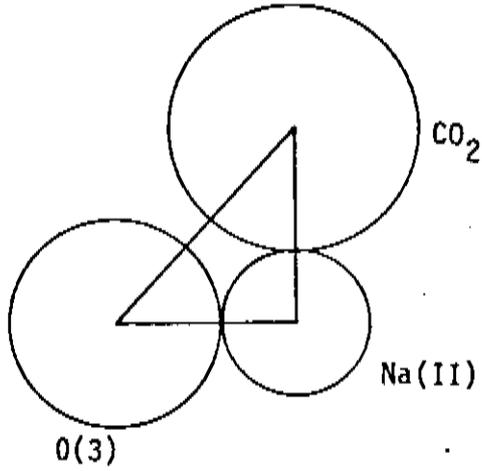
Figura III.10

Acoplamento CO_2 -cãtion, CO_2 -ânions

1-lugar II

2-lugar III

1



2

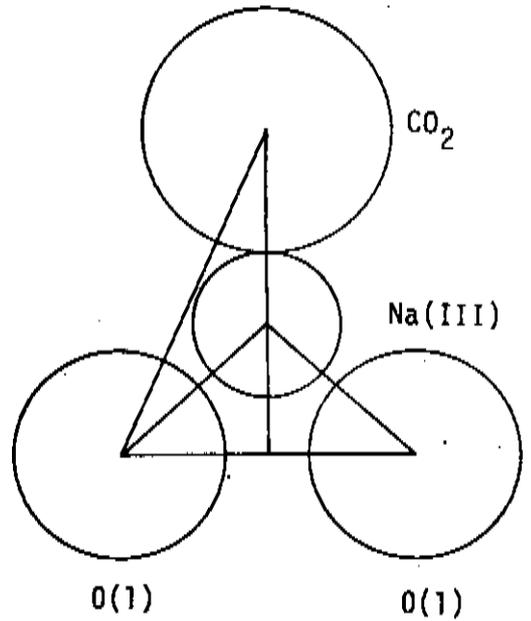
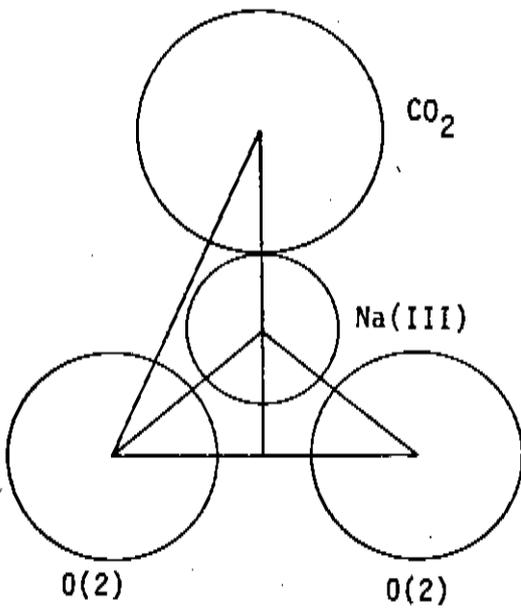
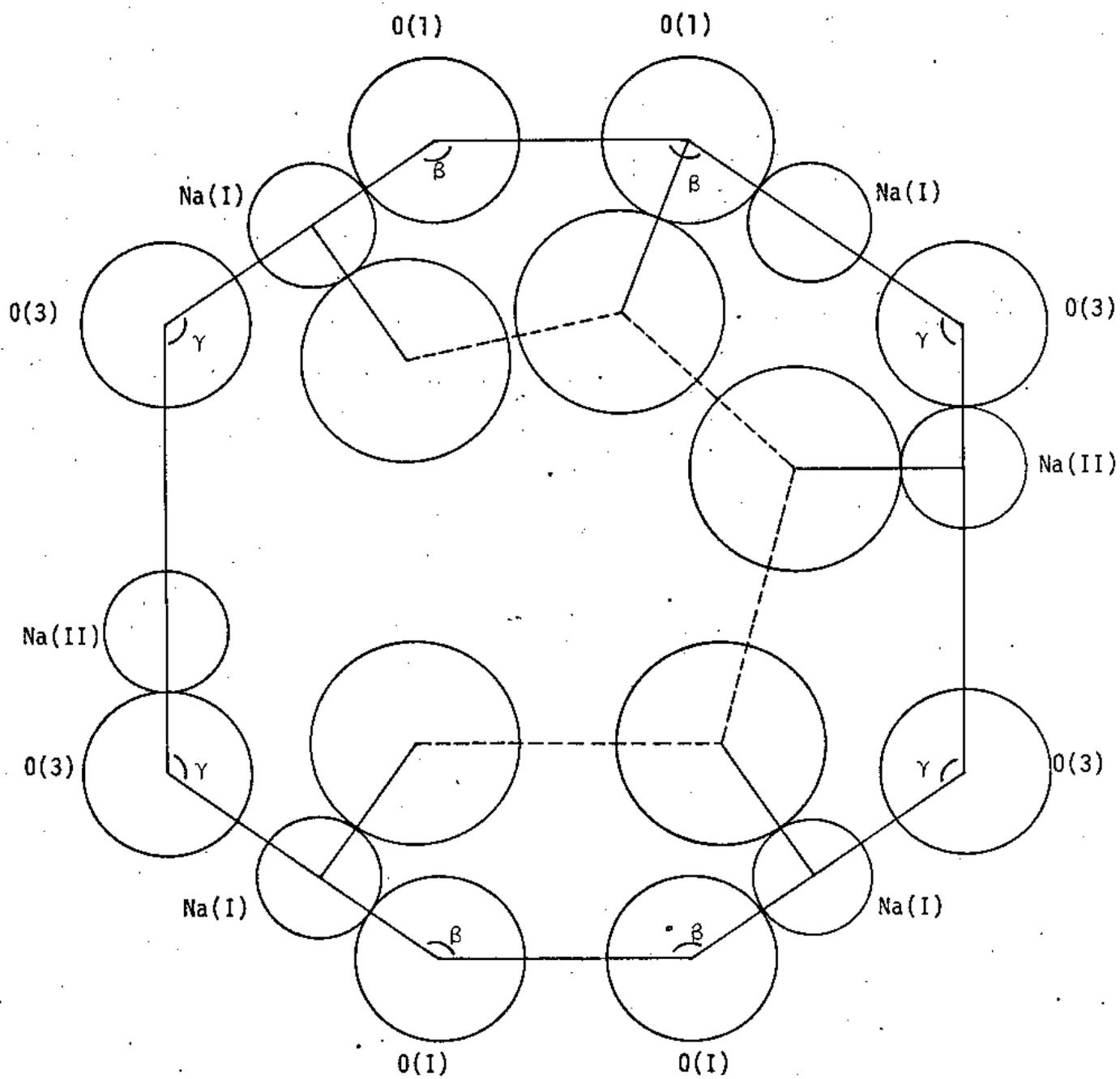


Figura III.11

Cavidade Central (α)Localização dos CO_2 Adsorvidos

Temperatura x Pressão de vapor

CO₂ Saturado

Pontos extraídos da Ref. (31)

T(K)	Ps (atm)
273	34
295	59.2

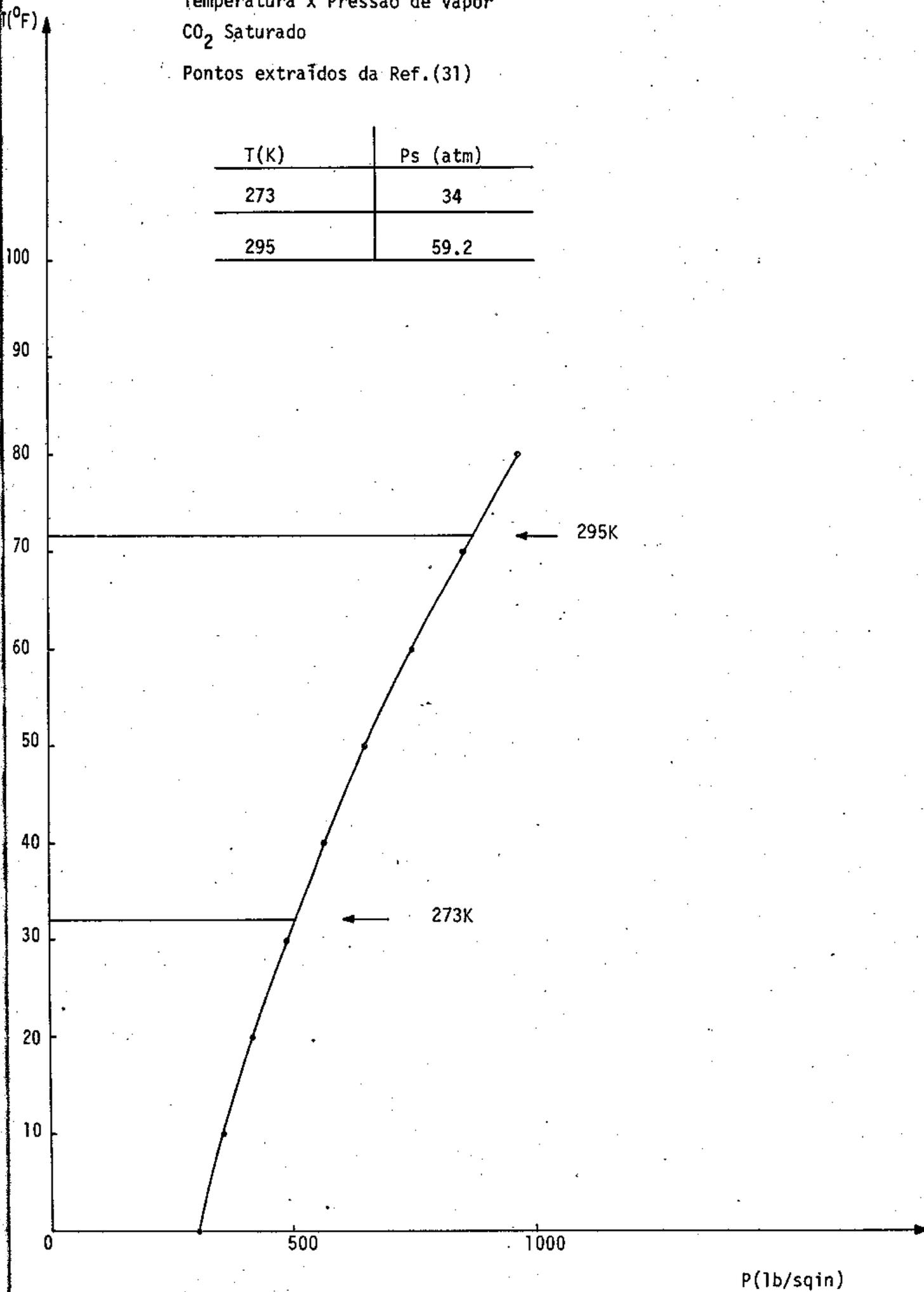
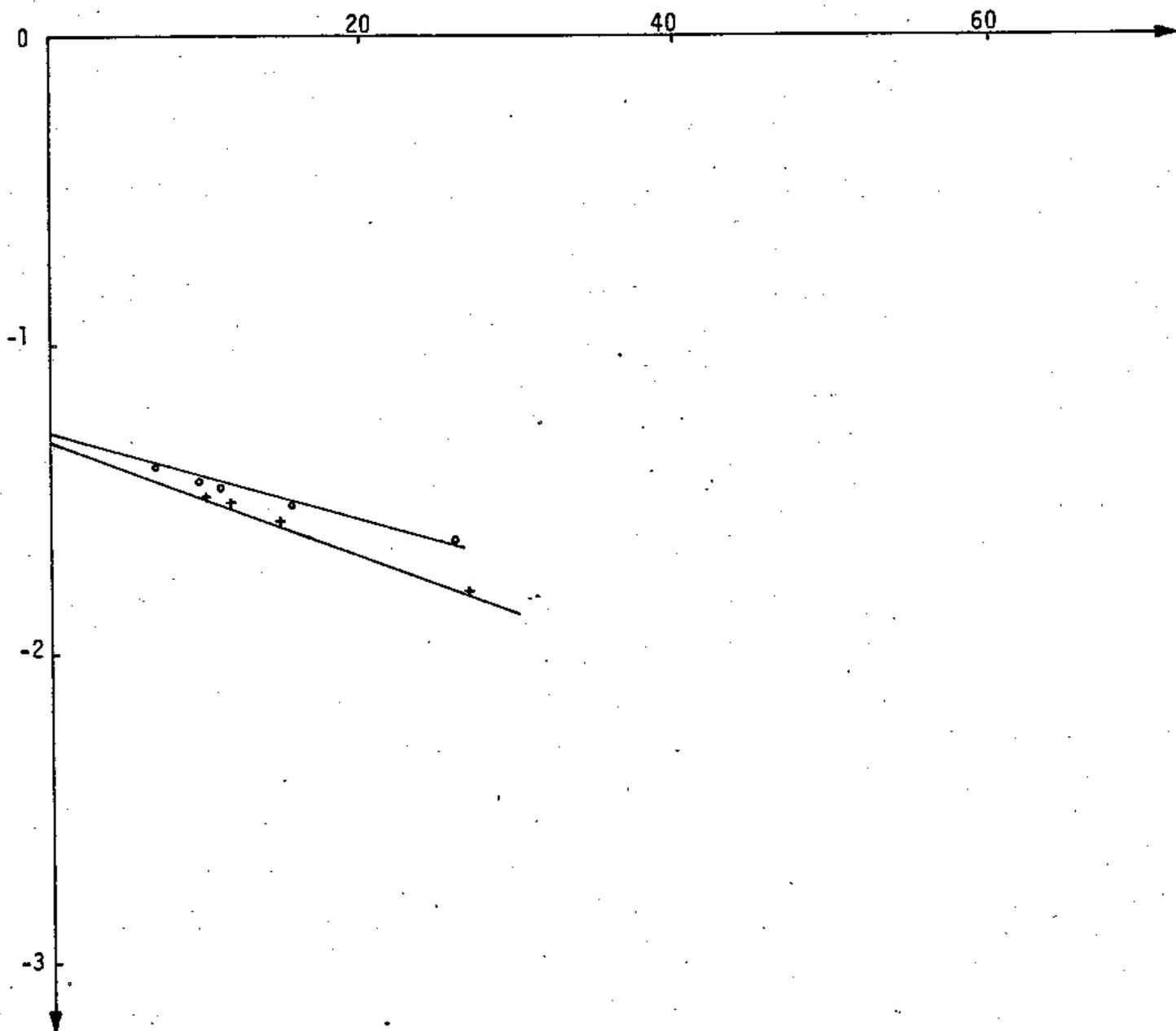


Figura III.13

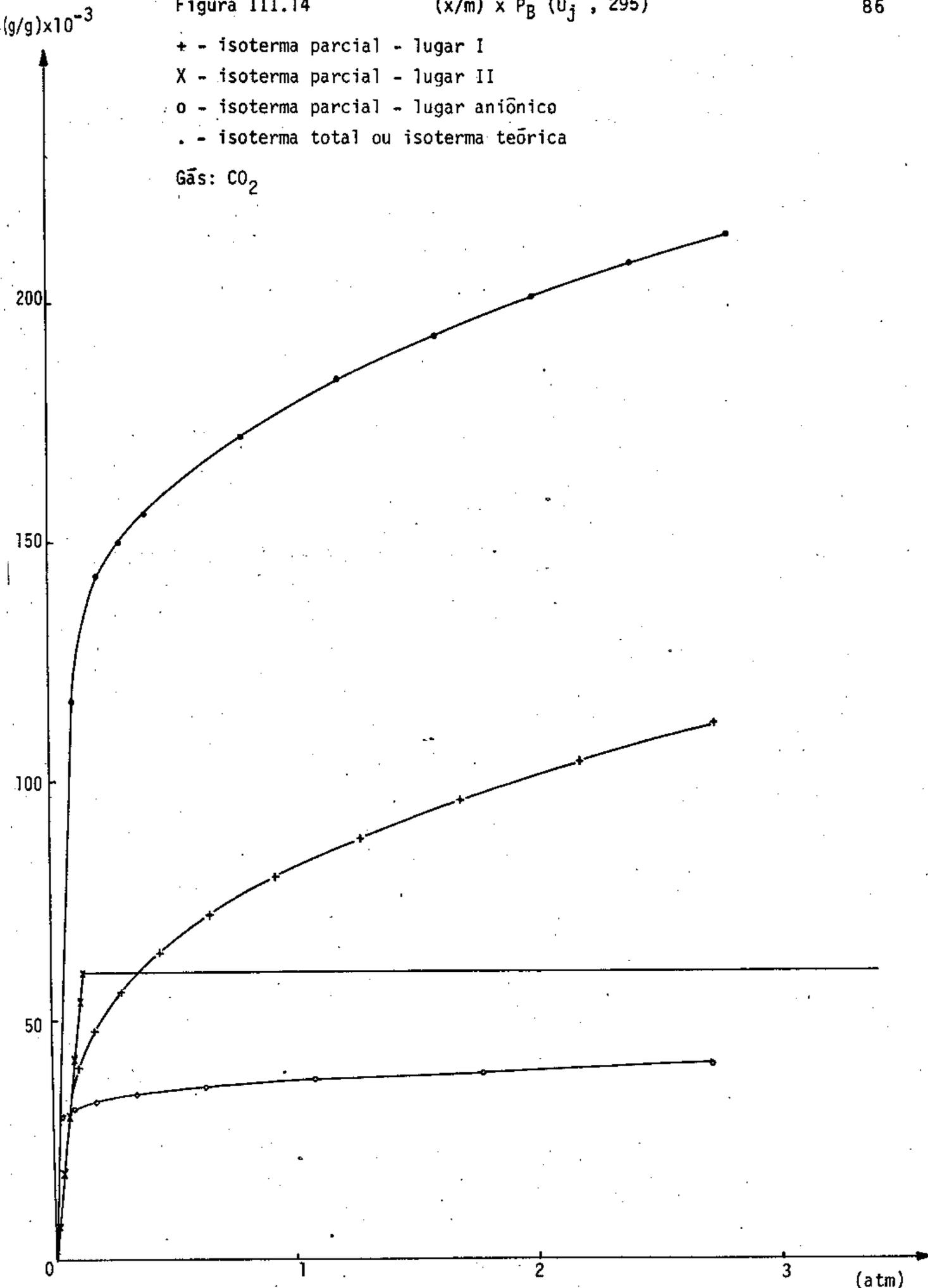
$$\ln a \times (\ln P_s/p)^2$$

+ T= 295K

o T= 273K

Gás - CO₂

- + - isoterma parcial - lugar I
 - X - isoterma parcial - lugar II
 - o - isoterma parcial - lugar aniônico
 - . - isoterma total ou isoterma teórica
- Gás: CO₂



Gás : CO_2

$(g/g) \times 10^{-3}$

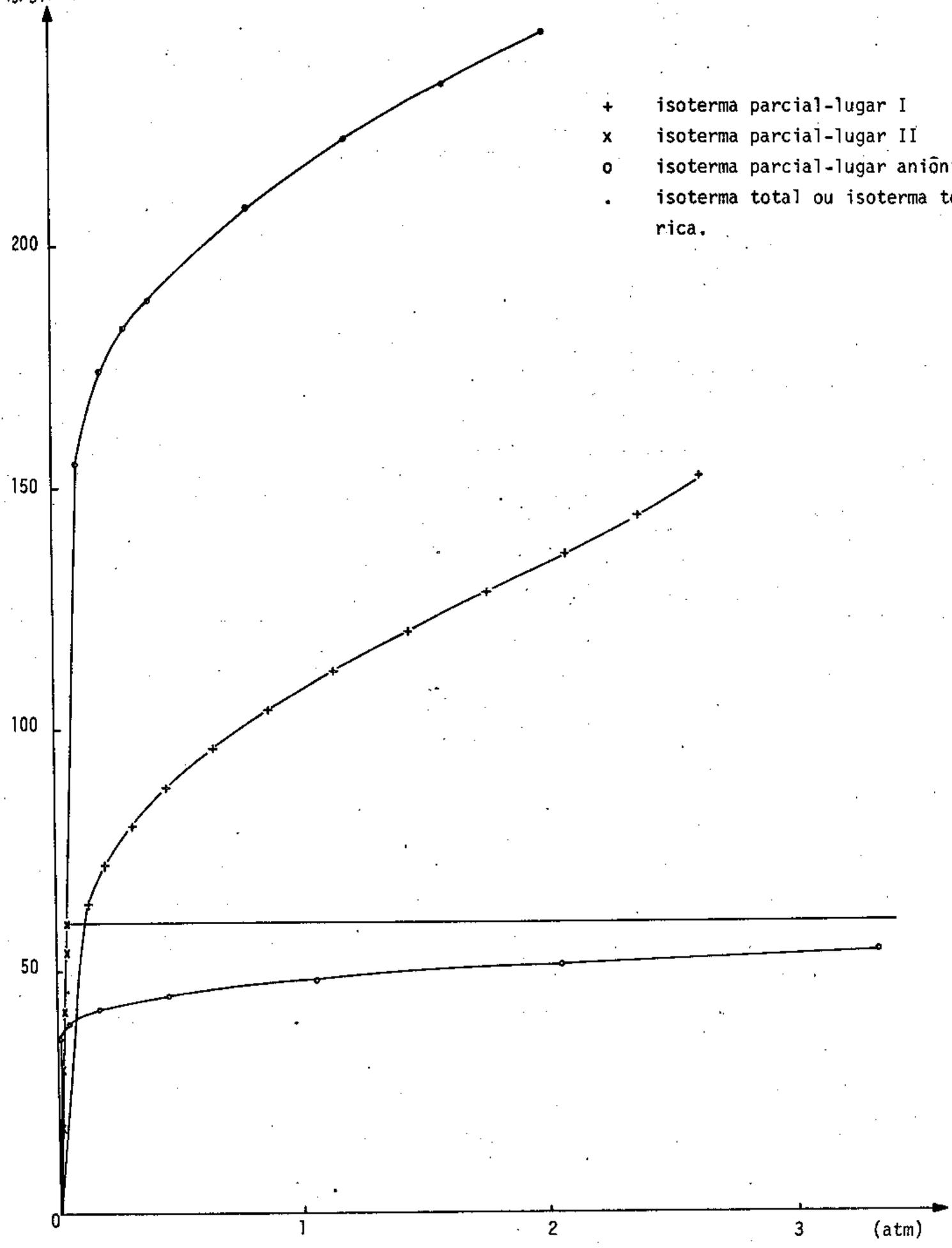
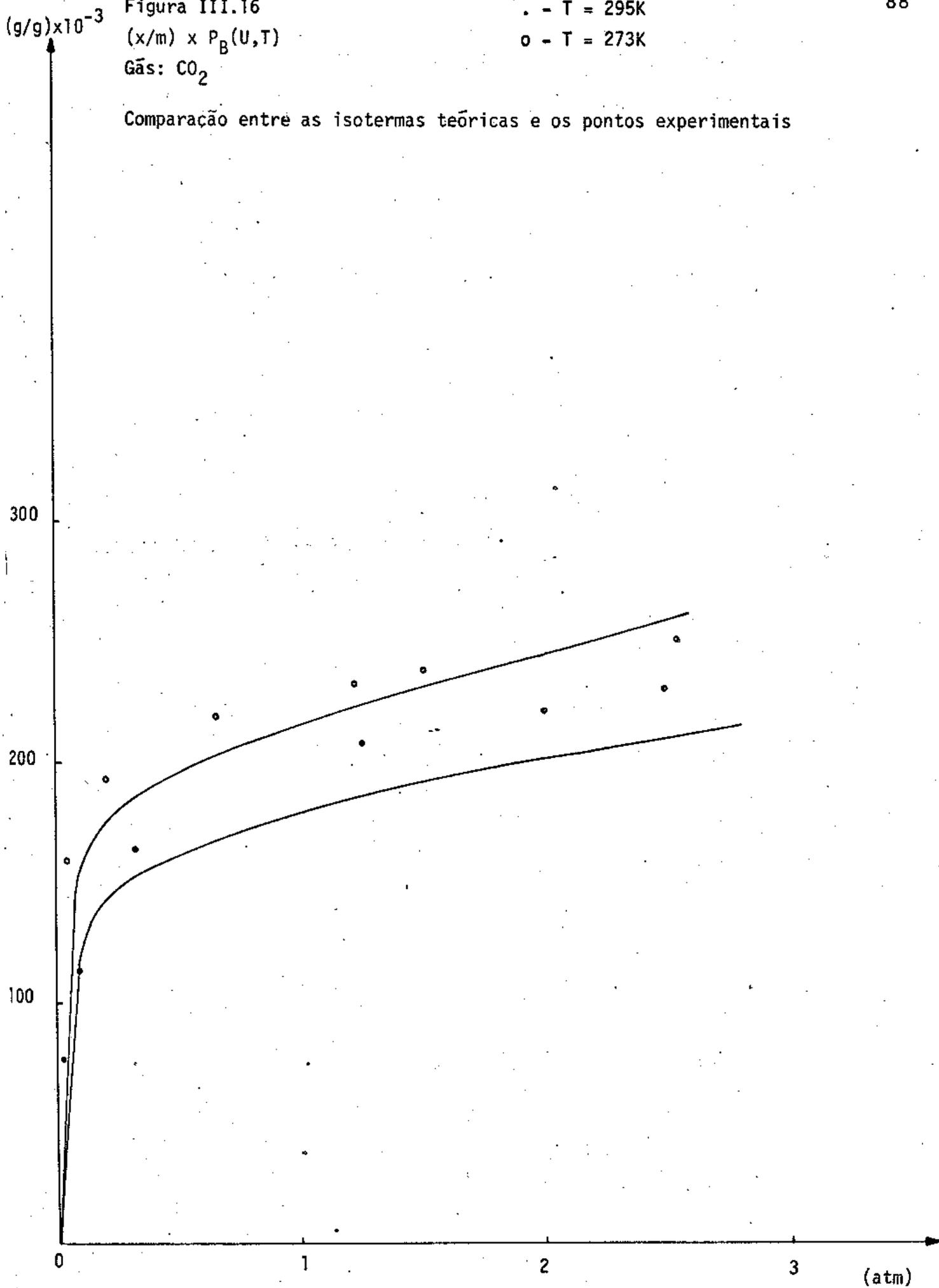


Figura III.16

 $(x/m) \times P_B(U,T)$ Gás: CO_2 . - $T = 295\text{K}$ o - $T = 273\text{K}$

Comparação entre as isotermas teóricas e os pontos experimentais



A P E N D I C E

Constantes utilizadas neste trabalho.

Símbolo	Significado	Valor	Referência
α_{CH_4}	polarizabilidade	$2.6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{molécula}$	(2,3,4)
χ_{CH_4}	susceptibilidade	$35.7 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{molécula}$	(2,3,4)
α_{Na^+}	polarizabilidade	$0.180 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{molécula}$	(2,3,4)
χ_{Na^+}	susceptibilidade	$6.95 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{molécula}$	(2,3,4)
α_{Oxig}	polarizabilidade	$1.65 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{molécula}$	(2,3,4)
χ_{Oxig}	susceptibilidade	$20.9 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{molécula}$	(2,3,4)
e	carga elétrica	$4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$	(2,3,4)
m	massa do elétron	$9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$	(2,3,4)
c	velocidade da luz no vácuo	$2.998 \times 10^{10} \text{ cm/seg}$	(2,3,4)
ϵ_{CH_4}	energia máxima de atração	$2.04 \times 10^{-14} \text{ ergs}$	(23)
σ_{CH_4}	diâmetro cinético	$3.817 \times 10^{-8} \text{ cm}$	(23)
$T_c (\text{CH}_4)$	temperatura crítica	-82.1°C	(2)
$P_c (\text{CH}_4)$	pressão crítica	45.80 atm	(2)
$\Delta H (\text{CH}_4)$	calor latente de vaporização	1.955 Kcal/mol	(2)

m_g (CH_4)	massa/molécula de gás adsorvido	$2.66 \times 10^{-23} \text{ g}$	(2)
M_o (4A)	massa de uma célula unitária de zeolita	$3.72 \times 10^{-21} \text{ g}$	(2)
N_o (4A)	número de cavidades/célula unit. de zeolita	1	(2)
$\bar{\alpha}_{\text{CO}_2}$	polarizabilidade média	$2.65 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{molécula}$	(2,5)
χ_{CO_2}	susceptibilidade	$30.9 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{molécula}$	(2,5)
Q_{CO_2}	momento de quadrupolo	$8.2 \times 10^{-26} \text{ e.s.u}$	(5)
$\alpha_{\perp \text{CO}_2}$	polarizabilidade perpendicular	$1.95 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{molécula}$	(5)
σ_{CO_2}	diâmetro cinético	$4.486 \times 10^{-8} \text{ cm}$	(23)
ϵ_{CO_2}	energia máxima de atração	$2.61 \times 10^{-14} \text{ ergs}$	(23)
M_g (CO_2)	massa/molécula de gás adsorvido	$7.31 \times 10^{-23} \text{ g}$	(2)

B I B L I O G R A F I A

1. A.W.Woltman and W.H.Hartwig, Reprinted from ACS SYMPOSIUM SERIES, NO, 135, (1980).
2. D.W.Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, New York, (1974).
3. R.M.Barrer, F.R.S. and W.I.Stuart, Proc.Roy.Soc., London 249A, 464, (1959).
4. R.M.Barrer and R.M.Gibbons, Trans Faraday Soc., 59, 2569 (1963).
5. R.M.Barrer and R.M.Gibbons, Trans.Faraday Soc., 61, 948, (1965).
6. J.J.Pluth and J.V.Smith, J.Am.Chem.Soc, 102, 4704, (1980).
7. G.G.Haselden, "Cryogenic Fundamentals", Academic Press, London, (1971).
8. J.W.McBain, The Sorption of gases and vapors by solids, Rutledge and Sons, London, (1932).
9. R.M.Barrer, Quart. Rev., 3, 293 (1949).
10. D.W.Breck, Molecular Sieves Zeolites, Advan.Chem.Serv. 101, Am.Chem.Soc.Washington, D.C., (1971).
11. R.M.Barrer, J.Soc.Chem.Ind. 64, 130, (1945).
12. D.W.Breck, W.G.Eversole, R.M.Milton, T.B.Reed and T.L.Thomas, J.Am.Chem.Soc. 78, 5963 (1956).
13. T.B.Reed and D.W.Breck, J.Am.Chem.Soc. 78, 5972, (1956).
14. W.M.Meier, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, (1968).

15. D.W.Breck, J.Chem. Educ. 41, 678 (1964).
16. W.Loewenstein, Amer.Mineral. 39, 92 (1942).
17. L.Broussard and D.P.Shoemaker, J.Am.Chem Soc. 82, 1041 (1960).
18. P.A.Howell, Acta Cryst. 13, 737 (1960).
19. J.V.Smith and L.G.Dowell, Zeitschrift fur Kristallographie, 126, 135 (1968).
20. R.Y.Yanagida, A.A.Amaro and K.Seff, The journal of Physical Chemistry, 77 , 805 (1973).
21. T.L.Hill. "An Introduction to Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachussetts, USA (1960).
22. M.H,F.Brito e O.Ferreira, "Adsorção em Carvão Ativado" trabalho apresentado na 35ª Reunião Anual da SBPC em Belém-Pará (1983).
23. J.O.Hirschfelder,C.F.Curtiss and R.B.Bird "Molecular Theory of gases and liquids", John Wiley and Sons, New York (1954).
24. M.M.Dubinin, J.Colloid and Interface Sci., 23, 487, (1967).
25. R.J.Harper, G.R.Stifed and R.B.Anderson, Canad.Jour.of Chem., 47, 4661, (1969).
- 26.J.W.Flock and D.N.Lyon,J.of Chem and Eng. Data, 19, 205, (1974).
27. T.Nakahara, M.Hirata and T.Ohmori, J.of Chem. and Eng. Data, 20, 195 (1975).

28. M.A.Fowler and E.A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics", Cambridge University Press, London, (1939).
29. Catálogo da Union Carbide - Molecular Sieves
30. B.P.Bering, M.M.Dubinim and V.V.Serpinsky, J.Colloid and Interface Sci., 21, 378, (1966).
31. "Refrigerating Data Book", 5ª ed., American Society of Refrigerating Engineers, New York , (1942).