

# **SIMULAÇÃO DA DINÂMICA DE PERCOLAÇÃO DE PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS MEDIANTE FENÔMENOS ESTOCÁSTICOS DE ADSORÇÃO, DIFUSÃO E CONVECÇÃO ATRAVÉS DO MEIO POROSO DA COLUNA**

**Leôncio Diógenes Tavares Câmara**

Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ,  
P.O. Box 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil.  
dcamara@iprj.uerj.br

**Cesar Costapinto Santana**

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,  
P.O. Box 6066, 13081-970, Campinas, SP, Brasil.  
santana@feq.unicamp.br

**Antônio José da Silva Neto**

Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ,  
P.O. Box 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil.  
ajsneto@iprj.uerj.br

**Resumo.** A limitação dos modelos macroscópicos em representar parâmetros estruturais, como topologia e morfologia, e efeitos populacionais na modelagem de sistemas cromatográficos tem implicações sobre a compreensão dos fenômenos que contribuem para os mecanismos de separação em meios porosos. A representação da estrutura porosa de uma coluna cromatográfica através de uma rede tri-dimensional cúbica de sítios interligados permitiu uma melhor avaliação entre os fatores estruturais da rede de poros da coluna e os fenômenos de adsorção, difusão e convecção mediante efeitos populacionais. Este último, implicitamente, levou em consideração efeitos estéricos entre as moléculas devido ao movimento limitado destas através dos poros. A aplicação de um modelo de rede cúbico interconectado mediante fenômenos estocásticos de adsorção, difusão e convecção conseguiu representar os aspectos dinâmicos relacionados com processos de separação em colunas cromatográficas. Com isso, foi possível estudar a dinâmica de retenção de soluto pela distribuição de moléculas no processo de separação ao longo da coluna. No caso do mecanismo convectivo, este levou a estados finais, em termos da razão  $C/C_0$ , equivalentes aos observados em processos cromatográficos experimentais em fase líquida. A adsorção apresentou influência na dinâmica de separação e nos estados finais de retenção de soluto.

*Palavras chave:* Modelos de rede, Monte Carlo, Cromatografia, Adsorção, Difusão, Convecção

## **1. Introdução**

A simulação dos processos de separação cromatográficos na literatura, geralmente, está relacionada com abordagens macroscópicas na modelagem fenomenológica dos mecanismos envolvidos. Nestes, os parâmetros microscópicos envolvidos com o mecanismo de separação encontram-se implícitos nos modelos, o que de certa forma os tornam limitados, principalmente nos casos envolvendo fenômenos de transferência de massa em meios porosos, como os processos cromatográficos de separação.

A modelagem através de redes regulares interligadas, que considera o resultado através de um conjunto de elementos microscópicos interdependentes, é uma das principais características da modelagem microscópica. Neste contexto, diversas aplicações em diferentes áreas têm surgido, mostrando o potencial da técnica no estudo de diversas fenomenologias (Câmara *et al.*, 2004; Cabral *et al.*, 2003; Küntz *et al.*, 2001; Knackstedt *et al.*, 2001; Monteagudo *et al.*, 2003; Meyers *et al.*, 2001a). A combinação de métodos estocásticos, como o Monte Carlo, com modelos de rede tem se mostrado eficaz no estudo de muitos sistemas, como por exemplo os processos envolvendo adsorção (Câmara *et al.*, 2004; Cabral *et al.*, 2003 e Grabowski *et al.*, 2002).

Aplicações de modelos de rede no estudo de processos de separação cromatográficos têm sido realizados, o que pode ser constatado através da literatura (Meyers e Liapis, (1998 e 1999); Meyers *et al.*, (2001a e 2001b); Kier *et al.*, 2000; Loh e Geng, 2003; Geng e Loh, 2004; Bryntesson, 2002; Loh e Wang, 1995 e Grimes *et al.*, 2000). No trabalho de Kier *et al.*, (2000), um modelo de rede bidimensional quadrado foi aplicado na representação de uma coluna cromatográfica utilizando a abordagem da modelagem *cellular automata*. Neste, tanto o movimento das partículas

quanto as diferentes interações estavam condicionadas a probabilidades definidas arbitrariamente. Loh e Geng (2003), aplicaram um modelo de rede cúbico de poros cilíndricos interconectados no estudo de sistemas cromatográficos de perfusão. Aspectos topológicos e morfológicos, como conectividade e distribuição de tamanho de poros, foram analisados, verificando, em ambos os casos, uma forte dependência destes sobre os fenômenos estudados. Em Geng e Loh (2004) a estrutura porosa da coluna foi modelada através de três diferentes distribuições de tamanho de poros do tipo gaussianas, representando os macro-poros, os micro-poros e os poros intersticiais. Um modelo de rede cúbico também foi utilizado por Bryntesson (2002) na determinação de difusividades nos estados transiente e permanente através de balanços de massa nos poros. Estes parâmetros tornavam-se divergentes em estruturas porosas com baixa conectividade. No trabalho de Loh e Wang (1995), um modelo de rede cúbico, similar ao utilizado por Loh e Geng (2003), foi aplicado na determinação das distribuições de tamanho de poros, através de correlações entre as simulações e dados experimentais de intrusão de mercúrio no meio poroso. Constatou-se que a fase estacionária porosa, utilizada em processos cromatográficos de perfusão, é formada por uma distribuição bimodal de poros, consistindo de macroporos (diâmetros de poros na ordem de 1000 Å) e microporos (diâmetros de poros na ordem de 100 Å). A utilização de modelos de rede cúbicos pode ser constatada através de outros trabalhos (Meyers e Liapis, (1998 e 1999); Meyers *et al.*, (2001a e 2001b) e Grimes *et al.*, 2000). Nos trabalhos de Meyers e Liapis (1998 e 1999), foram analisados aspectos convectivos e difusivos em colunas cromatográficas através do estudo dos efeitos da velocidade intersticial e da difusividade do soluto. Os resultados mostraram que a velocidade intersticial é muitas vezes maior que a velocidade de difusão de soluto. Estas quantidades aumentavam com o aumento da conectividade da estrutura, apresentando esta última um papel muito importante sobre os fenômenos de transporte no meio poroso da coluna. Em Meyers *et al.*(2001b), correlações com dados experimentais de adsorção de nitrogênio no meio poroso da coluna foram realizados a fim de se determinar parâmetros estruturais como conectividade e distribuição de tamanho dos poros e distribuição espacial destes. Foi constatado que o diâmetro médio de poro e a conectividade são reduzidos em condições de deposição no material adsorvente, aumentando a resistência à transferência de massa. Perfis dinâmicos da difusão de  $\beta$ -galactosidase, obtidos mediante a aplicação de um modelo de rede tridimensional em um modelo de adsorção dinâmico, foram obtidos em Meyers *et al.*(2001a). Os autores verificaram que o coeficiente de difusão é influenciado pela velocidade superficial do fluido na coluna, pelo diâmetro da partícula adsorvente e pela conectividade da estrutura de poros desta última. Foi observado que a capacidade de adsorção da coluna aumentava com o aumento da conectividade e diminuição do tamanho de partícula e da velocidade superficial do fluido.

No trabalho aqui realizado, é aplicado um modelo de rede tridimensional cúbico de sítios interconectados na representação de uma coluna cromatográfica, sendo estudada a dinâmica de percolação de soluto na coluna através de abordagens estocásticas de adsorção, difusão e convecção. Efeitos populacionais são considerados através do movimento conjunto de moléculas de soluto percolando a coluna.

## 2. Modelagem Estrutural e Fenomenológica

A simulação do processo dinâmico de separação cromatográfica apresentada neste trabalho resultou da combinação entre a modelagem do meio poroso da coluna e a modelagem do escoamento do conjunto de moléculas percolando o sistema.

O meio poroso da coluna cromatográfica foi representado por uma rede tridimensional cúbica interconectada de dimensões  $15 \times 15 \times 30$  (direções  $i, j$  e  $k$ , respectivamente), que corresponde a 6.750 interseções ou sítios (Vide Fig. 1). Nesta estrutura, a conectividade, que corresponde ao número de vizinhos ligados a cada sítio, tem valor igual a 6 (seis). Cada interseção ou sítio da rede corresponde a um ponto de adsorção no qual uma molécula de soluto pode ou não se adsorver, sendo permitida somente uma molécula por interseção. As moléculas podem se movimentar livremente pela estrutura, de um sítio para o vizinho, desde que a posição de destino não esteja ocupada por uma outra molécula. As paredes da estrutura tridimensional também limitam o movimento de moléculas para fora do sistema. Assim, as moléculas que entram na estrutura devem percolar todo o sistema de maneira a saírem através da parte inferior.

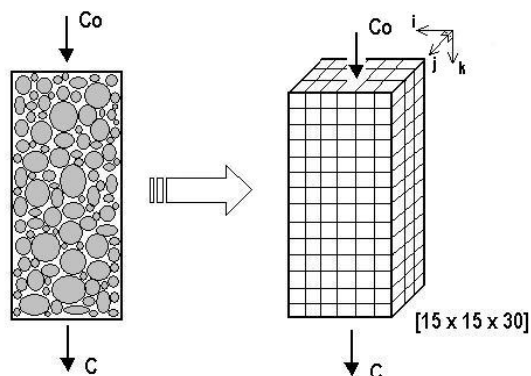


Figura 1 –Representação estrutural da coluna cromatográfica através de uma rede tridimensional cúbica

Na modelagem do escoamento, é empregada uma abordagem estocástica para representar a adsorção, a difusão e a convecção. Na adsorção, a molécula que se desloca para um novo sítio pode ser adsorvida de acordo com uma probabilidade de adsorção ( $p_{ads}$ ). Neste caso, é gerado um número randômico  $R$  (proveniente de uma frequência de distribuição uniforme com valores entre 0 e 1), sendo este comparado com uma probabilidade de adsorção ( $p_{ads}$ ) pré-definida. A molécula se adsorve no sítio se  $R$  for menor que  $p_{ads}$  ( $R < p_{ads}$ ). O mesmo procedimento é realizado para a dessorção das moléculas adsorvidas anteriormente. A probabilidade de dessorção ( $p_{des}$ ) é determinada pela relação.

$$p_{ads} + p_{des} = 1, \quad (1 \geq p_{ads} \geq 0) \quad (1)$$

A etapa de adsorção é representada a seguir, em que uma molécula de soluto  $A$  é adsorvida em um sítio  $s$  da rede



em que  $k_1$  e  $k_2$  representam a constante cinética de adsorção e dessorção, respectivamente. Vale ressaltar que a taxa de adsorção, através do mecanismo anterior (Eq. 2), é dependente da concentração de soluto e dos sítios de adsorção. Os sítios de adsorção correspondem às interseções ou sítios da rede cúbica.

As considerações estruturais e de escoamento acima descritas, que certa forma restringem o movimento de soluto através da coluna, tornam a modelagem do sistema de separação relacionada com processos de transferência de massa em meios porosos microporosos.

Dois diferentes mecanismos são considerados representativos do movimento das moléculas através da estrutura: difusivo e convectivo. No mecanismo difusivo (Eq. 3), as moléculas podem se movimentar nas 6 (seis) direções da rede cúbica, o que representa a ausência de força motriz forçando o escoamento em uma determinada direção.

$$\sum_{i=1}^6 p_{di} = 1 \quad (3)$$

De acordo com a Eq. 3, as chances das moléculas se movimentarem nas 6 (seis) direções da rede são iguais. A probabilidade da molécula seguir na direção  $i$  é representada por  $p_i$ . Como na adsorção e dessorção, as direções são escolhidas aleatoriamente, através de uma rotina geradora de números randômicos com frequência uniforme de probabilidades.

No mecanismo convectivo (Eq. 4), as moléculas não se deslocam contra o fluxo, no sentido axial da coluna ( $p_6=0$ ).

$$\sum_{i=1}^5 p_i = 1 \quad (4)$$

Com isso, o deslocamento de soluto torna-se favorecido no sentido axial ou descendente da coluna (Vide Fig. 1). De acordo com a Eq. 4, a molécula de soluto pode se movimentar com igual probabilidade nas 5 (cinco) direções da rede cúbica.

A convecção forçada é representada através da Eq. 5, em que a força motriz de deslocamento no sentido axial corresponde à probabilidade  $p_5$ . Neste caso, o aumento da força motriz de deslocamento axial ( $p_5$ ) diminui as chances de deslocamento nas outras direções.

$$\sum_{i=1}^4 p_i = 1 - p_5 \quad (5)$$

A simulação do escoamento das moléculas procede da seguinte maneira: mantém-se uma concentração de moléculas na entrada da coluna ( $C_0$ ) e monitora-se a concentração com o tempo na saída da coluna ( $C$ ). A concentração de moléculas é determinada pela razão entre o número de moléculas de soluto ocupando as interseções e o número total de interseções da rede. A concentração fora da coluna é mantida constante ( $C_{e0}$ ;  $k=0$ ), de maneira que a concentração na entrada da coluna ( $C_0$ ;  $k=1$ ) nunca é inferior a  $C_{e0}$ , ou seja, as moléculas entram na coluna mas não retornam para a fase líquida ou "bulk". Na saída da coluna é monitorada a concentração na saída ( $C$ ;  $k=30$ ). A partir da saída ( $k>30$ ), admite-se fase líquida diluída, na qual a concentração de moléculas de soluto é considerada nula.

### 3. Resultados e discussões

#### 3.1. Efeito do mecanismo difusivo na presença e ausência de adsorção

Os resultados apresentados nas Figs. 2 a 5 correspondem à condição de mecanismo difusivo (Eq. 3), em que é possível o movimento das moléculas de soluto em todas as direções da rede cúbica. As Figuras 2A e 2B apresentam os resultados do perfil de concentração com o tempo em um processo cromatográfico com alimentação contínua de soluto e com alimentação em degrau, respectivamente. Nesta última, a coluna foi alimentada a uma determinada concentração ( $C_0 = 0.978$ ) num intervalo discreto de tempo ( $t^*$ ) de 0 e 6000. Como pode-se observar, os perfis de concentração com o tempo são representativos de processos contínuos de separação cromatográfica. O primeiro caso (Fig. 2A) corresponde a uma típica curva de ruptura (curva “*breakthrough*”), sendo o segundo (Fig. 2B), correspondente ao perfil de distribuição na saída de acordo com a retenção das moléculas na coluna. Deve-se observar que este último não corresponde exatamente a um perfil de distribuição do tipo gaussiano. Perfis equivalentes aos da Fig. 2B são verificados experimentalmente em processos de separação cromatográficos, como pode-se constatar através do trabalho de Santos *et al.* (2004), em que foi obtida uma resposta cromatográfica similar na injeção de “Ketamina” (isômero S) em coluna de HPLC.

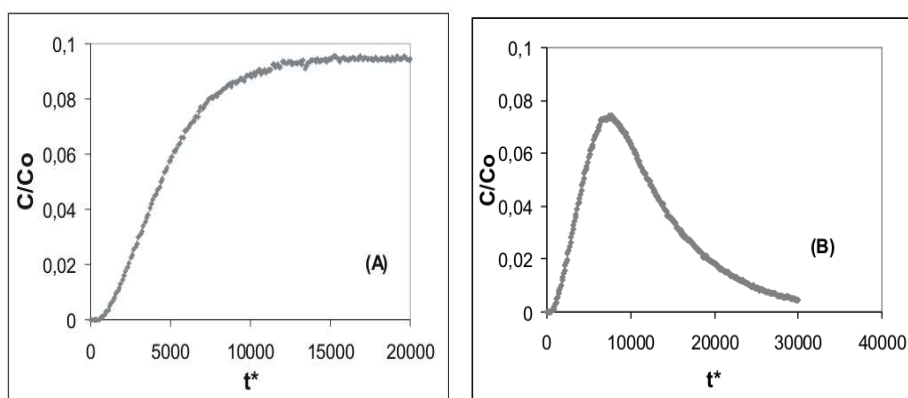


Figura 2. Perfis dinâmicos de concentração em alimentação contínua de soluto (Fig. 2A) e alimentação mediante um degrau (Fig. 2B);  $p_{ads}=0$ ;  $C_0=0.978$ ;  $t^*$  corresponde ao tempo discreto;  $N=1000$  simulações.

Influência pouco significativa foi observada com relação à concentração na entrada da coluna (Fig. 3), tanto em termos da concentração na saída quanto em termos da dinâmica de percolação. Constata-se um aumento da velocidade de percolação e uma diminuição da concentração na saída da coluna à medida que diminui-se a concentração na entrada da coluna ( $C_0$ ).

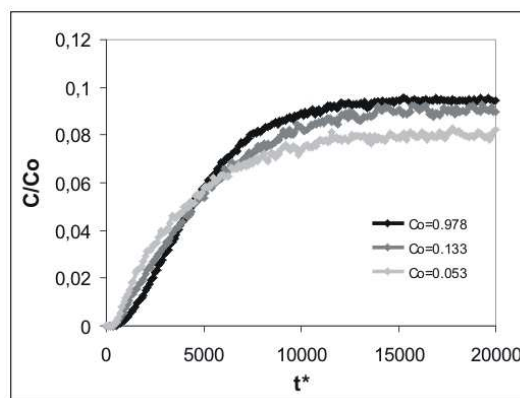


Figura 3. Perfis dinâmicos de concentração em diferentes concentrações iniciais ( $C_0$ );  $t^*$  corresponde ao tempo discreto;  $p_{ads}=0$ ;  $N=1000$ ,  $2000$  e  $5000$  simulações, respectivamente, à medida que  $C_0$  diminui.

A Fig. 4 apresenta os perfis de concentração com o tempo em duas diferentes condições de adsorção, em que foi variada a probabilidade de adsorção ( $p_{ads}$ ) de soluto nos sítios ou interseções da rede cúbica. Constata-se, neste caso, que o aumento da probabilidade de adsorção de soluto no sítio ( $p_{ads}$ ) levou a uma alteração tanto no estado final de

saturação quanto na dinâmica de deslocamento de soluto no sistema, sendo este último efeito mais significativo. Com isso, observa-se um aumento no tempo de resposta com a diminuição na inclinação da inflexão da curva de ruptura.

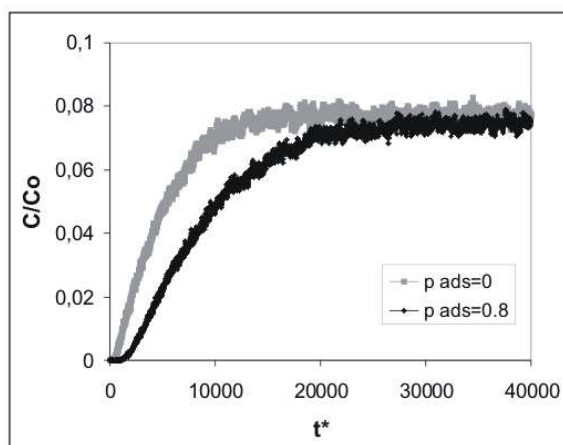


Figura 4. Perfis dinâmicos de concentração em diferentes condições de adsorção (probabilidades de adsorção -  $p_{ads}$ );  $t^*$  corresponde ao tempo discreto;  $N=1000$  simulações.

Perfis de concentração ao longo da coluna em função do tempo foram determinados considerando baixa (Fig. 5A) e alta (Fig. 5B) concentração de soluto na entrada da coluna. Constata-se, em ambos os casos, distribuições de soluto não uniformes ao longo da coluna. Em posições intermediárias da coluna a concentração aumenta significativamente com o tempo, apresentando pequenas variações na saída (em  $L^*=30$ ). Os perfis mostraram-se exponenciais nos períodos iniciais de tempos. O regime permanente era alcançado em etapas de tempo ( $t^*$ ) próximas a 20.000, período em que a variação da concentração ao longo do tempo torna-se nula. Na Fig. 5A, houve um aumento da concentração na entrada da coluna, o que provavelmente está relacionado à maior difusividade das moléculas devido a menor densidade destas, propiciando a difusão na direção da entrada da coluna.

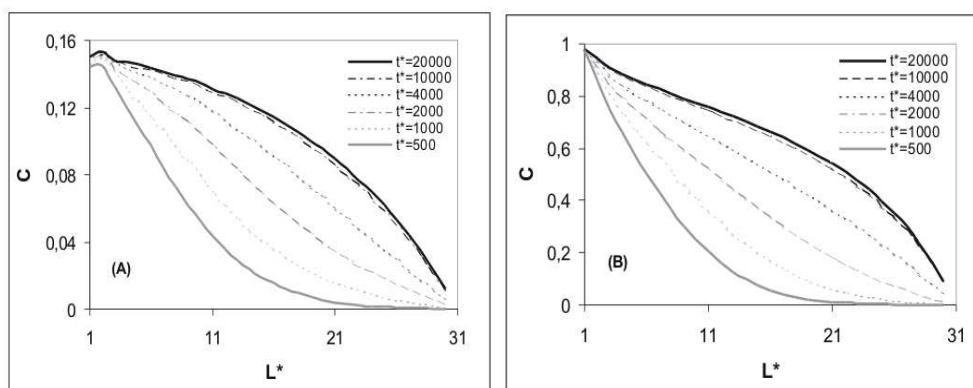


Figura 5. Perfis de concentração com o tempo ao longo da coluna (Fig. 5A,  $C_0=0.133$  e Fig. 5B,  $C_0=0.978$ );  $p_{ads}=0$ ;  $L^*$  corresponde ao comprimento em unidades da rede;  $N=1000$  simulações.

### 3.2. Efeito do mecanismo convectivo na presença e ausência de adsorção

As condições de movimento representativas do mecanismo convectivo (Eq. 4 e 5) levaram a resultados equivalentes, em termos qualitativos, aos da Fig. 2 (mecanismo difusivo), apresentando velocidades maiores de percolação da coluna e valores maiores de concentração na saída da mesma. Os resultados para a condição de convecção são apresentados através das Figs. 6 a 9.

A Fig. 6 apresenta o perfil de concentração em termos da razão  $C/C_0$  de acordo com a concentração na entrada da coluna ( $C_0$ ), sem adsorção ( $p_{ads}=0$ ). A diminuição da concentração na entrada da coluna ( $C_0$ ) levou a um aumento na razão  $C/C_0$ , tendendo esta última ao valor unitário. Este resultado aponta para uma dependência da resistência do meio cromatográfico com a concentração de soluto, o que levaria a diferentes valores de difusividade molecular. Assim, menores concentrações de soluto propiciariam maiores difusividades moleculares devido à maior liberdade de movimento do soluto, o que corresponderia a um meio de menor resistência. Com isso, em menores concentrações de

soluto a concentração na saída da coluna alcança valores próximos aos da concentração na entrada (razões  $C/C_0$  próximas a 1). No caso do processo estritamente difusivo (Eq. 3), a concentração de soluto na entrada da coluna pouco influencia a resistência do meio, que é alta, apresentando uma concentração de saída baixa.

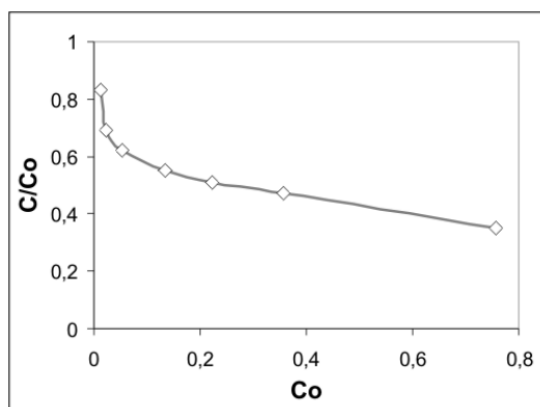


Figura 6. Perfis de concentração na saída ( $C/C_0$ ) de acordo com a concentração na entrada da coluna ( $C_0$ );  $p_{ads}=0$  e  $p_5=0$ ;  $p_{ads}=0$ ;  $N=1000$  simulações.

Perfis de concentração ao longo da coluna em função do tempo, na condição de convecção, em baixa (Fig. 7A) e alta (Fig. 7B) concentração na entrada da coluna, são apresentados a seguir. Esta condição levou a uma distribuição quase uniforme de soluto ao longo da coluna em longos tempos, o que é diferente da distribuição obtida para a condição de difusão (Fig. 5). Pode-se observar diferentes distribuições de concentração com o tempo nas duas situações de concentração na entrada da coluna. Em alta concentração na entrada (Fig. 7B), em tempos iniciais, o perfil de concentração mostrou-se exponencial, mudando para uma condição bem uniforme, em tempos maiores, apresentando um mínimo no perfil de concentração próximo à entrada. Este mínimo na concentração estaria relacionado à significativa resistência ao movimento das moléculas de soluto devido à sua alta concentração na entrada. Assim, a concentração alta na entrada propiciaria uma resistência ao transporte das moléculas levando a um declínio acentuado na concentração nestas posições. Em baixa concentração (Fig. 7A), o perfil de distribuição apresentou um ligeiro aumento de concentração na entrada da coluna, apresentando perfis equivalentes ao caso de alta concentração (Fig. 7B) nas posições intermediárias e na saída da coluna. O regime permanente neste caso era alcançado em etapas de tempo ( $t^*$ ) próximas a 8.000, o que é bem menor se comparado ao caso de difusão ( $t^*=20.000$ ).

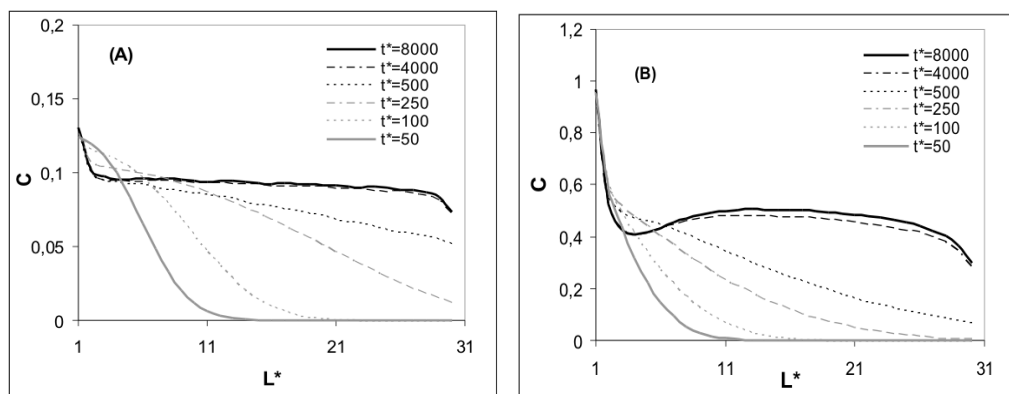


Figura 7. Perfis de concentração com o tempo ao longo da coluna (Fig. 7A,  $C_0=0,133$  e Fig. 7B,  $C_0=0,978$ );  $L^*$  corresponde ao comprimento em unidades da rede;  $p_{ads}=0$ ;  $N=1000$  simulações.

O resultado do efeito da força motriz sobre a dinâmica de percolação da coluna é apresentado através da Fig. 8, sendo variada a probabilidade de deslocamento axial ( $p_5$ ) das moléculas de soluto. Estes resultados foram obtidos sem considerar o fenômeno de adsorção nos sítios ( $p_{ads}=0$ ). A força motriz de deslocamento axial ( $p_5$ ) foi variada, mantendo um degrau de alimentação de soluto num período de tempo ( $t^*$ ) de 0 a 50 em todos os casos. Pode-se observar que a largura do pico na saída da coluna diminuía à medida que a força motriz era aumentada, apresentando um tempo de resposta menor. Esta é uma condição interessante em sistemas cromatográficos, uma vez que leva a respostas mais bem definidas, com menores espalhamentos e menores tempos. No entanto, outros resultados mostraram que a aplicação de forças motrizes ou velocidades maiores levavam a razões  $C/C_0$  menores, o que estaria relacionado à diminuição da

retenção de soluto na coluna. Resultados similares foram obtidos por Meyers *et al.* (2001a). Com isso, condições ótimas entre o fluxo de solvente e a retenção de soluto na coluna devem ser buscados de maneira a maximizar a resposta (resolução, tempo etc) e a capacidade de adsorção da superfície porosa adsorvente.

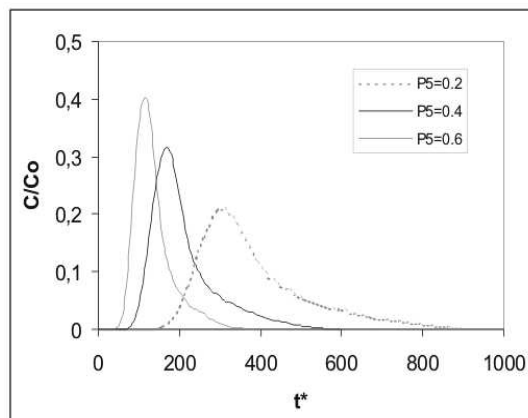


Figura 8. Perfis de concentração ao longo do tempo ( $t^*$ ) em diferentes condições de convecção ( $p_5$ ) aplicando um grau de concentração de  $t^*=0$  a 50;  $C_0=0.133$ ;  $N=1000$  simulações.

Na Fig. 9 são apresentados os resultados da influência da adsorção num mecanismo convectivo considerando uma força motriz axial (Eq. 5). Esta última, em termos de probabilidade, foi fixada em  $p_5 = 0,6$ . Constata-se, através dos resultados da Fig. 9, uma maior sensibilidade do processo cromatográfico à adsorção (probabilidade de adsorção,  $p_{ads}$ ) se comparado à condição anterior de difusão (Fig. 4). A variação pouco significativa da probabilidade de adsorção ( $p_{ads}$ ) levou a alterações significativas tanto na dinâmica de percolação quanto no estado final de retenção de soluto no material adsorvente. Observa-se, com o aumento da adsorção, um aumento no tempo de resposta e também quantidade de soluto retido na fase sólida adsorvente. Esta última verificada através do aumento na razão  $C/C_0$ .

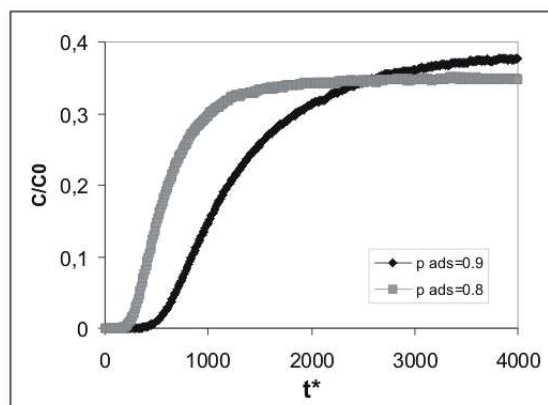


Figura 9. Influência da adsorção na dinâmica de separação mediante processo convectivo;  $p_5=0.6$ ;  $C_0=0.133$ ;  $N=1000$  simulações.

#### 4. Conclusões

A aplicação de um modelo de rede tridimensional cúbico de sítios interconectados combinado com abordagens estocásticas de adsorção, difusão e convecção mostrou resultados representativos de processos de separação cromatográficos. Efeito populacional ou de movimento conjunto de moléculas de soluto permitiu o estudo dinâmico da percolação através da coluna. Nesta última abordagem, aspectos implícitos de impedimento estérico, relacionados ao movimento conjunto de moléculas, tornaram possível analisar a influência da concentração de moléculas sobre os fenômenos de transporte na coluna.

Dos processos envolvidos com o movimento de moléculas através do sistema, o mecanismo difusivo foi o que apresentou maior resistência na percolação de moléculas de soluto através da coluna, sendo constatado através de menores razões  $C/C_0$ . Uma análise da distribuição de concentração ao longo da coluna, neste caso, mostrou um perfil de

distribuição não uniforme. O mecanismo convectivo, ao contrário da difusão, levou a maiores razões  $C/C_0$ , o que está associado a uma menor resistência na percolação das moléculas através da coluna. As condições de menor concentração na entrada da coluna ( $C_0$ ) levaram a maiores razões  $C/C_0$ , o que sugere uma dependência da resistência com a concentração de soluto. Com isso, quanto maior a concentração de soluto na entrada da coluna ( $C_0$ ) maior a resistência, sendo esta última inversamente proporcional à difusividade molecular. Os perfis de concentração ao longo da coluna mostraram-se uniformes na condição de convecção.

No caso da convecção, esta levou a estados finais, em termos da razão  $C/C_0$ , equivalentes aos observados em processos cromatográficos experimentais em fase líquida. Neste mecanismo, o aumento da força motriz axial levou a melhores resultados em termos de tempo de resposta e resolução. No entanto, tais condições resultaram na diminuição da capacidade de retenção de soluto pelo adsorvente. Portanto, valores ótimos de fluxo devem ser obtidos de maneira a alcançar melhores respostas sem comprometer a capacidade de retenção de soluto pelo material adsorvente.

A adsorção, tanto no mecanismo de difusão quanto de convecção, mostrou influenciar a dinâmica de percolação, levando a diferentes estados de saturação de soluto na fase adsorvente. No caso da convecção, foi constatada uma influência mais significativa.

Uma melhor adequação do modelo de rede aplicado à fenomenologia em estudo poder ser obtida através da utilização de modelos macroscópicos de adsorção já bem estabelecidos pela literatura. Estes últimos, podem ser combinados com os modelos de rede de maneira a se alcançar melhores representações e portanto uma melhor compreensão dos mecanismos de separação.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro por parte do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPERJ (Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

## 6. Referências

- Bryntesson, L.M., 2002, "Pore Network Modelling of the Behaviour of a Solute in Chromatography Media: Transient and Steady-State Diffusion Properties", *Journal of Chromatography A*, Vol. 945, pp. 103-115.
- Cabral, V.F., Tavares, F.W. and Castier, M., 2003, "Monte Carlo Simulation of Adsorption Using 2-D Models of Heterogeneous Solids", *AIChE Journal*, Vol. 49, No. 3, pp. 753-763.
- Câmara, L.D.T., Cerqueira, H.S., Aranda, D.A.G. and Rajagopal, K., 2004, "Application of a Three-dimensional Network Model to the Coke Formation in FAU, MFI and BEA zeolites", *Catalysis Today*, Vol. 98, pp. 309-315.
- Geng, A. and Loh, K.C., 2004, "Effects of Adsorption Kinetics and Surface Heterogeneity on Band Spreading in Perfusion Chromatography- A Network Model Analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 2447-2456 .
- Grabowski, K., Patrykiewicz, A. and Sokolowski, S., 2002, "Monte Carlo Simulation of Adsorption on Preadsorbed Layers", *Surface science*, Vol. 506, pp. 47-65.
- Grimes, B.A., Meyers, J.J. and Liapis, A.I., 2000, "Determination of the Intraparticle electroosmotic Volumetric Flow-Rate, Velocity and Peclet Number in Capillary Electrochromatography from Pore Network Theory", *Journal of Chromatography A*, Vol. 890, pp. 61-72.
- Kier, L.B., Cheng, C.K. and Karnes, H.T., 2000, "A Cellular Automata Model of Chromatography", *Biomedical Chromatography*, Vol. 14, pp. 530-534.
- Knackstedt, M.A., Sheppard, A.P. and Sahimi, M., 2001, "Pore Network Modelling of Two-phase Flow in Porous Rock: The Effect of Correlated Heterogeneity", *Advances in Water Resources*, Vol. 24, pp. 257-277.
- Küntz, M., Mier, J.V. and Lavallée, P., 2001, "A Lattice Gas Automaton Simulation of the Nonlinear Diffusion Equation: A Model for Moisture Flow in Unsaturated Porous Media", *Transport in Porous Media*, Vol. 43, pp. 289-307.
- Loh, K.C. and Wang, D.I.C., 1995, "Characterization of Pore Size Distribution of Packing Materials Used in Perfusion Chromatography Using Network Model", *Journal of Chromatography A*, Vol. 718, pp. 239-255.
- Loh, K.C. and Geng, A., 2003, "Hydrodynamic Dispersion in Perfusion Chromatography - A Network Model Analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 3439-3451.



- Meyers, J.J. and Liapis, A.I., 1998, "Network Modeling of the Intraparticle Convection and Diffusion of Molecules in Porous Particles Packed in a Chromatographic Column", *Journal of Chromatography A*, Vol. 827, pp. 197-213.
- Meyers, J.J. and Liapis, A.I., 1999, "Network Modeling of the Convective Flow and Diffusion of Molecules Adsorbing in Monoliths and in Porous Particles Packed in a Chromatographic Column", *Journal of Chromatography A*, Vol. 852, pp. 3-23.
- Meyers, J.J., Crosser, O.K. and Liapis, A.I., 2001a, "Pore Network Modelling of Affinity Chromatography: Determination of the Dynamic Profiles of the Pore Diffusivity of  $\beta$ -Galactosidase and its Effect on Column Performance as the Loading of  $\beta$ -Galactosidase onto anti- $\beta$ -Galactosidase varies with Time", *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, Vol. 49, pp. 123-139.
- Meyers, J.J., Nahar, S., Ludlow, D.K and Liapis, A.I., 2001b, "Determination of the Pore Connectivity and Pore Size Distribution and Pore Spatial Distribution of Porous Chromatographic Particles from Nitrogen Sorption Measurements and Pore Network Modelling", *Journal of Chromatography A*, Vol. 907, pp. 57-71.
- Monteagudo, J.E.P., Silva, L.F.L.R. and Lage, P.L.C., 2003, "Scaling Laws for Network Model Permeability: Application to Wellbore Oil Flow Simulation with Solid Deposition", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 1815-1829.
- Santos, M.A.G., Veredas, V., Silva Jr., I. J., Correia, C.R.D., Furlan, L.T. and Santana, C.C., 2004, "Simulated Moving-Bed adsorption for Separation of Racemic Mixtures", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 21, No. 01, pp. 127-136.

**SIMULATION OF THE DYNAMIC PERCOLATION OF CHROMATOGRAPHIC PROCESSES BY STOCHASTIC PHENOMENA OF ADSORPTION, DIFFUSION AND CONVECTION THROUGH A COLUMN POROUS MEDIUM**

Leôncio Diógenes Tavares Câmara  
Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ,  
P.O. Box 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil.  
dcamara@iprj.uerj.br

Cesar Costapinto Santana  
Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,  
P.O. Box 6066, 13081-970, Campinas, SP, Brasil.  
santana@feq.unicamp.br

Antônio José da Silva Neto  
Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ,  
P.O. Box 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil.  
ajsneto@iprj.uerj.br

**Abstract**

The limitation of macroscopic models to represent structural parameters, such as topology and morphology, and population effects in the modeling of chromatography systems has implications on the phenomenological comprehension that contribute to the separation mechanisms in porous medium. The representation of porous structure of chromatographic columns by a three-dimensional cubic network of interconnected sites allowed a better analysis between the structure factors of the column porous network and the phenomena of adsorption, diffusion and convection with population effects. This last one, implicitly, takes into account steric effects among molecules due to its limited motion through the porous. The application of an interconnected cubic network model associated with stochastic phenomena of adsorption, diffusion and convection represented the dynamic aspects related to separation processes in chromatographic columns. Therefore, it was possible to study the dynamic of solute retention by the molecules distribution in the separation processes through the column. In the convective mechanism case, it led to final states, in terms of the ratio  $C/C_0$ , that are equivalent to the observed results of experimental chromatographic processes in Liquid phase. The adsorption influenced both the separation dynamic and the final states of solute retention.

Keywords: Network model, Monte Carlo, Chromatography, Adsorption, Diffusion, Convection