



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FRANCISCO WILTON MIRANDA DA SILVA

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ NA ESTRUTURA
METALORGÂNICA Cu-BTC IMPREGNADA COM LÍQUIDOS
IÔNICOS POR TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE SIMULAÇÃO
MOLECULAR

FORTALEZA-CE

2014

Francisco Wilton Miranda da Silva

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ NA ESTRUTURA
METALORGÂNICA Cu-BTC IMPREGNADA COM LÍQUIDOS
IÔNICOS POR TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE SIMULAÇÃO
MOLECULAR**

*Tese apresentada junto à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química como requisito parcial para obtenção do
grau de Doutor em Engenharia Química pela
Universidade Federal do Ceará.*

Orientador (a): Profa. Dra. Diana Cristina Silva de
Azêvedo

Co-orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira
de Lucena.

FORTALEZA-CE

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- S58e Silva, Francisco Wilton Miranda da.
- Estudos de adsorção de CO₂ na estrutura metalorgânica Cu-BTC impregnada com líquidos iônicos por técnicas experimentais e de simulação molecular / Francisco Wilton Miranda da Silva. – 2014.
133 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.
Orientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.
Coorientação: Prof. Dr. Sebastião Mardonio Pereira de Lucena.
1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Simulação Monte Carlo. I. Título.

Francisco Wilton Miranda da Silva

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ NA ESTRUTURA METALORGÂNICA Cu-BTC
IMPREGNADA COM LÍQUIDOS IÔNICOS POR TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E
DE SIMULAÇÃO MOLECULAR**

Tese apresentada junto à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará.

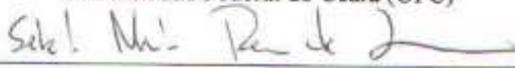
Aprovada em: 26/08/2014

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azêvedo (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Co-orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Moisés Bastos Neto

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'ana

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Ricardo Eugenio Bazán

Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)



Prof. Dr. Alirio Egídio Rodrigues

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP)

Aos meus queridos pais,

Lauro e Francisca

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS

a Deus pela força e paciência nos momentos mais difíceis da minha vida e fazer com que eu nunca desistisse de lutar;

a meus pai Lauro e Francisca por todo amor e carinho em todas as etapas da minha vida. Que apesar de não concordar com algumas escolhas minhas sempre me apoiaram e estiveram comigo. Serei eternamente grato;

aos meus irmãos Gilson e Arilson que apesar das desavenças sempre me apoiaram e estiveram comigo. A meus primos-irmãos Aislân e Júnior;

a minha cunhada Joélia e ao meu amado sobrinho Ismael que sempre alegria meus dias e de toda família;

a todos os meus familiares que compreenderam as inúmeras horas subtraídas de convivência;

a orientadora Profa. Diana Cristina Silva Azevedo pela oportunidade, pela confiança na minha capacidade, pelo senso de humor e até pelas “puxadas de orelha” durante a execução deste trabalho. Grato pelos quase 10 anos de ensinamentos;

ao co-orientador Prof. Mardônio quem me “socorreu” durante o doutorado quando já me faltava ideias. A você minha eterna gratidão;

a Érika Jardim pelo auxílio imensurável na execução deste trabalho. Muito obrigado Kínia;

aos professores Hosiberto e Moisés pelas sugestões e contribuições a este trabalho;

ao prof. Alírio e ao pesquisador Ricardo Bazán por fazerem parte da banca de avaliação;

a FUNCAP pela bolsa de estudos concedida;

aos amigos e ex-colegas do laboratório LPA: Jimmy, Diogo, Melina, Guilherme, Lincoln e Lívia. Aos ex-bolsistas e amigos Ronan e Taís pela ajuda prévia necessária. Em especial ao Allyson de Araújo quem me ajudou bastante nestes últimos anos. Muito obrigado Allyson;

aos amigos e colegas do laboratório 3D: Aias, Hugo, Pedro e Silvío. Em especial ao Adriano e Daniel pela parceria e auxílio na compreensão dos resultados e principalmente ao Paulo Graziane e Guilherme quem foram essenciais para execução deste trabalho;

aos amigos de estrada e doutorado Álvaro e Rafael pelo convívio nas horas de desespero, auxílio e apoio imensurável em diversos momentos além das horas de alegria e lazer;

aos meus eternos amigos Antônio José, Bruno Araújo, Élton Luís, Isaac e Lucas pelas inúmeras horas de descontração, conselhos, confiança e força. Em especial ao Antônio José, Bruno e Lucas quem estiveram bastante comigo nessa caminhada;

aos amigos feitos durante esse estágio: Andrea Parente, Allyson de Sousa, Glauriane, Halane, Larissa Sousa, Thatianne Caminha, entre outros que não me veem a cabeça;

a Dagila pelo carinho, companheirismo e ser um exemplo de garra e coragem na minha vida. E que apesar dos desentendimentos sempre me amou e me fez tornar mais forte. A você e ao pequeno Kaio minha gratidão;

as minhas queridas “hermanas” argentinas Marcela Mancini e Valeria Robles por me receberem tão bem em sua casa durante o estágio de intercâmbio em San Luis-Argentina;

aos meus amigos de San Luis-Argentina: Jhonny, Mauro, Gamal, Andres, Débora e Deicy;

aos meus amigos do mundo não acadêmico, Camerino, Carmen, Danilo, Edilanne, Felipe Pinheiro, Gelson, Jéssica Belo, Kiko, Paulinha e Raquel pelas conversas e horas de descontração e lazer;

e minha eterna gratidão,

a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para apaziguar essa árdua caminhada.

“Se um dia enxerguei mais longe foi porque me apoiei em ombros de gigantes”

(Isaac Newton)

RESUMO

A separação de CO₂ a partir de misturas gasosas industriais consiste em um importante tema tanto do ponto de vista científico quanto ambiental. O interesse suscitado pelo tema está diretamente relacionado à problemática da presença do dióxido de carbono tanto nos gases de combustão (*flue gas*) quanto no gás natural (GN) e biogás. A absorção usando aminas é uma tecnologia madura que tem sido utilizado na indústria do gás natural para remoção de CO₂. No entanto, apresenta algumas desvantagens, tais como corrosão dos equipamentos e alto consumo de energia para regenerar o absorvente. Líquidos iônicos (LIs) têm sido propostos como uma alternativa aos solventes orgânicos, devido à baixa volatilidade e elevada solubilidade do CO₂. Contudo, o seu elevado custo limita sua aplicação em processos de separação industriais por absorção. Neste contexto, a impregnação de pequenas quantidades de LIs em suportes porosos têm sido recentemente reportada para propósitos de captura de CO₂. Estruturas metalorgânicas têm sido apontadas como um adsorvente adequado devido a sua elevada capacidade de adsorção de CO₂ e à possibilidade de acomodar moléculas que lhes confirmam novas funcionalidades. Neste trabalho, investigamos a adsorção de CO₂ na estrutura metalorgânica Cu-BTC impregnada com líquidos iônicos por técnicas experimentais e de simulação molecular. Os líquidos iônicos utilizados para impregnação foram o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM-PF₆) e o bis(trifluorometilsulfonyl)-imida de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM-Tf₂N). No âmbito experimental, amostras comerciais de Cu-BTC foram impregnadas com LIs em diversas concentrações em peso (1, 5 e 10 wt%). Os materiais impregnados foram caracterizados por diversas técnicas de caracterização e avaliados em relação a adsorção de CO₂. Os resultados mostraram que a impregnação de LIs em Cu-BTC reduz a capacidade de adsorção de CO₂, contrariamente ao que foi predito por simulação molecular em trabalhos prévios. No contexto da simulação molecular, foram realizadas simulações de impregnação para gerar estruturas impregnadas com diferentes quantidades de LI. Simulações de adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ nas estruturas geradas foram realizadas utilizando o ensemble Grande Canônico (μ VT) para avaliar a presença de LI na estrutura da Cu-BTC. Observou-se que a presença de LI em várias concentrações aumentou a capacidade adsorptiva de CO₂ a baixas pressões (até ~ 3 bar), enquanto a adsorção dos outros gases não foi significativamente alterada. Contudo, a baixas concentrações impregnada (5 % wt), a adsorção de CO₂ não foi sensível à presença do LI. Por outro lado, quando foi aumentada a quantidade de LI impregnada em nossos experimentos, houve uma rápida degradação das propriedades texturais do material, conforme observado para amostra impregnada com 10 wt% de BMIM-PF₆. Assim, aparentemente, os poros da Cu-BTC são pequenos para incorporar líquidos iônicos nas concentrações que teoricamente levariam a maiores quantidades adsorvidas de CO₂.

Palavras chave: Adsorção; dióxido de carbono; impregnação; líquidos iônicos; Cu-BTC.

ABSTRACT

The separation of CO₂ from industrial gas mixtures has gained increasing attention from both scientific and environmental points of view. Such interest is directly related to the issue carbon dioxide as a greenhouse gas present in flue gas, natural gas (NG) and biogas. Absorption using amines is a mature technology and has been currently used in the natural gas industry for the removal of CO₂. There are some disadvantages though, such as equipment corrosion and high energy consumption required to regenerate the absorbent. Ionic liquids (ILs) have been proposed as an alternative solvent due to their low volatility and high solubility of CO₂. However, its high cost limits its widespread use in industrial separation processes by absorption. In this context, the impregnation of small amounts of ionic liquids in porous solids has been recently reported for CO₂ capture. Metal-organic frameworks have been pointed out as suitable adsorbents due to their high CO₂ uptake and to the possibility of accommodating molecules which provide them new functionalities. In this work, we have investigated CO₂ adsorption on Cu-BTC metal-organic framework loaded with ionic liquids by experimental and molecular simulation techniques. The ionic liquids used for impregnation were 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM-PF₆), and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (BMIM-Tf₂N). Samples of commercial Cu-BTC were impregnated with ILs in different concentrations (1, 5 and 10 wt%). The impregnated materials were characterized by various characterization techniques and assessed for CO₂ adsorption. The results showed that the impregnation process leads to a reduction in CO₂ uptake, contrary to what was predicted by molecular simulation in previous works. Monte Carlo simulations were also performed to generate impregnated structures with different amounts of IL. Simulations of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption on the thus generated structures were performed using the Grand Canonical ensemble (μ VT) to understand the location of loaded IL in the Cu-BTC structure. Increased CO₂ uptake was observed in GCMC simulations at low pressure (up to ~3 bar) whereas the adsorption of the other gases was not significantly altered. However, at low impregnation loads (e.g., 5 wt%), CO₂ adsorption was not expressively affected by the presence of the IL. On the other hand, when the amount of impregnated IL was increased in our experiments, there was a rapid degradation of the textural properties of the material, as observed for impregnated sample with 10 wt% of BMIM-PF₆. Apparently, Cu-BTC pores are too small to successfully incorporate ionic liquids in the concentration range that leads to enhanced CO₂ uptake as predicted by GCMC simulations.

Keywords: Adsorption; carbon dioxide; impregnation; ionic liquids; Cu-BTC.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 – (a) principais fontes emissoras de CO ₂ a partir da queima de combustíveis fósseis; (b) composições típicas de gás exausto pela queima de carvão, e (c) gás natural [adaptado de KARGARI e RAVANCHI (2012)].....	24
Figura 2.2 – Tipos de isotermas de adsorção física de vapores segundo a classificação da IUPAC natural [adaptado de ROUQUEROL <i>et al.</i> (2013)].....	30
Figura 2.3 – Ânions e cátions comumente utilizados para formar líquidos iônicos [adaptado de RAMDIN <i>et al.</i> , (2012)].....	41
Figura 2.4 – Efeito do tipo de ânion e da pressão na solubilidade do CO ₂ em LIs baseados no cátion BMIM [adaptado de AKI <i>et al.</i> (2004)].	43
Figura 2.5 – Efeito do comprimento do radical alquila do cátion na solubilidade de CO ₂ em LIs contendo o Tf ₂ N como ânion. Os radicais alquila foram o C4, C6 e C8 [adaptado de AKI <i>et al.</i> (2004)].....	44
Figura 2.6 – Solubilidade de CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CH ₄ , Ar e O ₂ em BMIM-PF ₆ a 25 °C. A solubilidade de N ₂ está abaixo do nível de detecção do equipamento usado. [adaptado de ANTHONY <i>et al.</i> (2002)].....	45
Figura 2.7 – Efeito de diferentes ânions fluorados na solubilização do CO ₂ a 303 K. A solubilidade de CO ₂ aumenta à medida que o número de grupos do ânion aumenta [adaptado de RAMDIN <i>et al.</i> , (2012)].....	45
Figura 2.8 – Isotermas de adsorção em Cu-BTC e Cu-BTC impregnada com 8 moléculas de LI por célula unitária: (a) CO ₂ ; (b) CH ₄ [adaptado de VICENT-LUNA <i>et al.</i> (2013)].....	48
Figura 2.9 – Ilustração dos termos de contribuição do potencial intramolecular: energia (a) de ligação; (b) de angulação; (c) de diedro [adaptado de COUTINHO (2000)].....	51
Figura 2.10 – Ilustração das forças atrativas, repulsivas e potencial de Lennard-Jones [adaptado de LIMA (2012)].....	53

Capítulo 3

Figura 3.1 – Esquema da balança de suspensão magnética: microbalança acoplada a célula de medição [Adaptado de MOELLMER <i>et al.</i> (2011)].	64
---	----

Capítulo 4

Figura 4.1 – Estrutura da Cu-BTC visualizada na direção [1 0 0]. Em branco: hidrogênio; cinza: carbono; rosa: cobre e vermelho: oxigênio.....	68
Figura 4.2 – Estrutura da unidade $\text{Cu}_2(\text{OOC})_4$. Os átomos de carbono são mostrados em cinza, os átomos de hidrogênio em branco, e os átomos de oxigênio e cobre estão em vermelho e rosa, respectivamente. Identificação dos carbonos C_1 , C_2 e C_3 [adaptado de GONÇALVES (2014)]......	69
Figura 4.3 – Estrutura da Cu-BTC mostrando os sítios preferenciais de adsorção [adaptado de GUTIÉRREZ-SEVILLANO <i>et al.</i> (2013)].	71
Figura 4.4 – Representação molecular dos líquidos iônicos usados neste trabalho: (a) BMIM; (b) PF_6 ; (c) Tf_2N	72
Figura 4.5 – Representação da molécula de CO_2 . Carbono em cinza e oxigênio em vermelho.....	74
Figura 4.6 – Representação da molécula de N_2 . Nitrogênio em azul e em lilás.....	75

Capítulo 5

Figura 5.1 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K em Cu-BTC.....	81
Figura 5.2 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K em Cu-BTC impregnado por BMM- PF_6	82
Figura 5.3 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K em Cu-BTC impregnada com BMIM- Tf_2N	82
Figura 5.4 – Difratogramas de raios X da Cu-BTC pura e impregnada com líquido iônico: (a) BMIM- PF_6 ; (b) BMIM- Tf_2N	83
Figura 5.5 – Cu-BTC- PF_6 -5%: (a) Análise termogravimétrica; (b) espectroscopia de massa.	86
Figura 5.6 – Cu-BTC- Tf_2N -5%: (a) Análise termogravimétrica; (b) espectroscopia de massa.....	87
Figura 5.7 – Espectro para Cu-BTC impregnada: (a) BMIM- PF_6 ; (b) Cu-BTC- Tf_2N	91
Figura 5.8 – Estruturas das espécies constituintes dos LIs: (a) PF_6 ; (b) Tf_2N ; (c) BMIM.....	92
Figura 5.9 – Isotermas de adsorção de CO_2 a 298 K em Cu-BTC após regeneração realizada a distintas temperaturas. O gráfico à direita é uma ampliação do intervalo de pressão até 1 bar.....	93

Figura 5.10 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 298 K em Cu-BTC impregnada com líquido iônico após regeneração realizada a distintas temperaturas. O gráfico à direita é uma ampliação do intervalo de pressão até 1 bar: (a) Cu-BTC-PF ₆ ; Cu-BTC-Tf ₂ N.....	94
Figura 5.11 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 298 K. Temperatura de ativação: 298 K	96
Figura 5.12 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 298 K. Temperatura de ativação: 343 K	96
Figura 5.13 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 298 K. Temperatura de ativação: 383 K	97
Figura 5.14 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 298 K. Temperatura de ativação: 423 K	97
Figura 5.15 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 298 K em Cu-BTC e Cu-BTC-PF ₆ -10%.....	98
Figura 5.16 – Isotermas de adsorção em excesso simuladas e experimentais em Cu-BTC: (a) CO ₂ ; (b) CH ₄ ; (c) N ₂	100
Figura 5.17 – Isotermas de adsorção simuladas de dióxido de carbono a 298 K em Cu-BTC impregnado com cargas crescentes de LI: (a) BMIM-PF ₆ ; (b) BMIM-Tf ₂ N. Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária.....	101
Figura 5.18 – Isotermas de adsorção simuladas de metano a 298 K em Cu-BTC impregnado com cargas crescentes de LI: (a) BMIM-PF ₆ ; (b) BMIM-Tf ₂ N. Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária.....	102
Figura 5.19 – Isotermas de adsorção simuladas de nitrogênio a 298 K em Cu-BTC impregnado com cargas crescentes de LI: (a) BMIM-PF ₆ ; (b) BMIM-Tf ₂ N. Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária.....	102
Figura 5.20 – Célula unitária da Cu-BTC impregnada com BMIM-PF ₆ : (a) 3 e (b) 8 moléculas de LI/célula unitária.....	104
Figura 5.21 – Perfil de ocupação das moléculas de CO ₂ adsorvido a 0,25 bar: (a) Cu-BTC; (b) Cu-BTC-PF ₆ -3; (c) Cu-BTC-PF ₆ -8; (d) Cu-BTC-PF ₆ -15. Em cinza: carbono; rosa: cobre e vermelho: oxigênio. O mapa de densidade das moléculas adsorvidas de CO ₂ estão representadas em laranja e amarelo.....	105
Figura 5.22 – Curvas de distribuição da energia de adsorção do CO ₂ em Cu-BTC pura e impregnada.....	106
Figura 5.23 – Isotermas de adsorção de misturas equimolares de CO ₂ /N ₂ em Cu-BTC impregnado: (a) BMIM-PF ₆ ; (b) BMIM-Tf ₂ N. Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária. Os pontos preenchidos representam dados de CO ₂ e os pontos vazios representam dados de N ₂	109
Figura 5.24 – Isotermas de adsorção simuladas de adsorção de misturas equimolares de CO ₂ /CH ₄ em Cu-BTC impregnado: (a) BMIM-PF ₆ ; (b) BMIM-Tf ₂ N. Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária. Os pontos preenchidos representam dados de CO ₂ e os pontos vazios representam dados de CH ₄	110

Figura 5.25 – Seletividade de adsorção de CO ₂ para misturas equimolares de CO ₂ /N ₂ em Cu-BTC e Cu-BTC-LI: (a) BMIM-PF ₆ ; (b) BMIM-Tf ₂ N.....	112
Figura 5.26 – Seletividade de adsorção de CO ₂ para misturas equimolares de CO ₂ /CH ₄ em Cu-BTC e Cu-BTC-LI: (a) BMIM-PF ₆ ; (b) BMIM-Tf ₂ N.....	113
Figura 5.27 – Isotermas simuladas de CO ₂ a 298 K em Cu-BTC e CuBTC-PF ₆ impregnado com 1 e 2 moléculas de LI/CU.....	115
Figura 5.28 – Isotermas de adsorção experimentais (Cu-BTC pura e Cu-BTC-PF ₆ -5%) e simuladas (Cu-BTC-PF ₆ -1 e Cu-BTC-PF ₆ -2) de CO ₂ em excesso a 298 K.....	116

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Capacidades de adsorção de CO ₂ a alta pressão em MOFs.....	33
Tabela 2.2 – Capacidades de adsorção de CO ₂ a 1 bar em MOFs.....	34
Tabela 2.3 – Calor de adsorção de CO ₂ a cobertura zero em vários adsorventes.....	36

Capítulo 3

Tabela 3.1 – Nomenclatura e características do adsorvente.....	56
Tabela 3.2 – Líquidos iônicos.....	57
Tabela 3.3 – Propriedades e pureza dos reagentes de líquidos iônicos.....	57
Tabela 3.4 – Características e propriedades dos gases utilizados: pureza, polarizabilidade (α), momento dipolo (μ) e momento quadrupolo (Q).....	58
Tabela 3.5 – Amostras de Cu-BTC impregnadas com líquidos iônicos.....	59
Tabela 3.6 – Informações técnicas da balança de suspensão magnética.....	63
Tabela 3.7 – Condições de regeneração dos adsorventes.....	65

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para Cu-BTC.....	70
Tabela 4.2 – Líquidos iônicos.....	72
Tabela 4.3 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para o BMIM.....	73
Tabela 4.4 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para os ânions.....	74
Tabela 4.5 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para o CO ₂	75
Tabela 4.6 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para o N ₂	76

Capítulo 5

Tabela 5.1 – Propriedades texturais da Cu-BTC pura e impregnada com líquido iônico.....	80
Tabela 5.2 – Resumo das perdas de massa obtidas a partir das curvas TGA.	88
Tabela 5.3 – Análise elementar de Cu-BTC impregnada com BMIM-PF ₆	89
Tabela 5.4 – Análise elementar de Cu-BTC impregnada com BMIM-Tf ₂ N.	90
Tabela 5.5 – Capacidade de adsorção de CO ₂ a 298K e 1 bar.....	95
Tabela 5.6 – Capacidade de adsorção de CO ₂ a 298K e 5 bar.....	95
Tabela 5.7 – Capacidade de adsorção de CO ₂ a 298 K calculadas por simulação.....	107
Tabela 5.8 – Solubilidade do CO ₂ (S) em BMIM-PF ₆ , quantidade adsorvida de CO ₂ excedente nas estruturas impregnadas e cálculo da solubilidade de confinamento.....	108
Tabela 5.7 – Correspondência entre o número de moléculas de LI por célula unitária da Cu-BTC e a fração mássica impregnada (IL%).....	114

ÍNDICE

Resumo	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Relevância.....	19
1.2. Objetivos do trabalho.....	22

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1. Problemática.....	23
2. 1.1. Tecnologias para captura de CO ₂	25
2.2. Fundamentos de adsorção.....	27
2. 2.1. Classificação de isothermas de adsorção e tamanhos de poros.....	29
2.3. Estruturas metalorgânicas.....	32
2. 3.1. Capacidade de adsorção de CO ₂	32
2.3.2. Entalpia de adsorção de CO ₂	35
2.3.3. Cu-BTC.....	38
2.4. Líquidos iônicos.....	39
2.4.1. Solubilidade do CO ₂ em líquidos iônicos.....	42
2.4.2. Limitações para o uso de líquidos iônicos.....	46
2.5. Adsorção de CO ₂ em adsorventes impregnados com líquidos iônicos.....	47
2.6. Fundamentos de simulação molecular.....	49
2.6.1. Ensembles.....	49
2.6.2. Campos de Força.....	50
2.6.2.1 Potencial Intramolecular.....	50
2.6.2.2 Potencial Intermolecular.....	51
2.6.3. Método de Monte Carlo.....	54

Capítulo 3 – Materiais e Metodologia Experimental

3.1. Materiais.....	56
3. 1.1. Adsorventes	57
3. 1.2. Líquidos iônicos.....	58
3. 1.3. Gases.....	58
3.2. Métodos	
3.2.1. Impregnação do adsorvente.....	58
3.2.1. Caracterização das amostras impregnadas	60
3.2.2.1. Difração de raios X (DRX)	60
3.2.1.2. Análise termogravimétrica combinada com espectroscopia de massa.....	60
3.2.2.3. Análise elementar (CHNS)	61
3.2.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR ATR).....	61
3.2.2.5. Caracterização textural.....	61
3.2.3. Isotermas de equilíbrio de adsorção.....	63

Capítul 4 – Simulação Molecular: Modelos e Métodos

4.1. Interações moleculares.....	67
4.2. Definição dos modelos.....	67
4.2.1. Adsorvente.....	67
4.2.1.1. Sítios de adsorção da Cu-BTC.....	70
4.2.2. Líquidos iônicos	71
4.2.3. Adsorvivos.....	74
4.2.3.1. Dióxido de carbono.....	74
4.2.3.2. Metano.....	75
4.2.3.3. Nitrogênio.....	75
4.3. Impregnação do adsorvente.....	76
4.4. Isotermas de adsorção e seletividade.....	77
4.4.1. Cálculo do volume livre acessível	77
4.4. Detalhes da simulação.....	78

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

5.1. Resultados Experimentais.....	79
5.1.1. Caracterização.....	79
5.1.1.1. Caracterização textural.....	79
5.1.1.2. Difração de Raio X.....	83
5.1.1.3. Análise termogravimétrica e de espectroscopia de massa.....	84
5.1.1.4. Análise elementar.....	89
5.1.1.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	91
5.1.2. Isotermas de adsorção de dióxido de carbono.....	93
5.2. Simulação molecular	99
5. 2.1. Validação do Campo de Força.....	99
5. 2.2. Adsorção monocomponente nas estruturas impregnadas.....	101
5.2.3. Sítios de adsorção da Cu-BTC. Adsorção de CO ₂	103
5. 2.4. Adsorção de misturas binárias nas estruturas impregnadas.....	108
5.2.5. Comparação entre dados experimentais e simulados.....	114

Capítulo 6 – Conclusão e Sugestões

6.1. Conclusão.....	117
6.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	118

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas.....	119
------------------------------------	-----

Apêndice

A.1 Apêndice A1.....	131
----------------------	-----

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. 1. Relevância

A separação de dióxido de carbono a partir de suas misturas do gás natural (GN) e gases de combustão é um importante tema para a comunidade científica e industrial. O dióxido de carbono constitui somente 0,035 por cento da atmosfera, contudo, é o gás mais abundante entre os gases de efeito estufa (GEE), o qual inclui também metano, óxido nitroso, clorofluorcarbonos (CFC's) e vapor d'água. Apesar do metano e clorofluorcarbonos possuírem maior efeito de gás estufa por unidade de massa de gás, o dióxido de carbono é o principal contribuinte devido à quantidade presente na atmosfera, sendo responsável por 60% dos efeitos do aquecimento global (YAMASAKI, 2003). O processo de purificação do gás natural é outro cenário em que a separação de CO₂ é importante. As reservas de gás natural associadas com petróleo são geralmente contaminadas com proporções em volume de até 70% de CO₂ e N₂. Contudo, as especificações para o transporte em gasodutos requerem concentrações de CO₂ abaixo de 2-3% (BAKER, 2002). O CO₂ reduz a densidade energética do GN e, também, é corrosivo na presença de umidade em gasodutos (GHOUI *et al.*, 2009).

Tecnologias de separação têm sido estudadas para a captura de CO₂, a saber: absorção em aminas, separação em membranas, adsorção e separação criogênica (EBNER e RITTER, 2009; KARGARI e RAVANCHI, 2012). A absorção usando aminas é o método mais utilizado e tem sido amplamente utilizada na indústria de gás natural por mais de 60 anos (YANG *et al.*, 2008). Este método tem várias desvantagens, tais como o elevado consumo de energia para regenerar os líquidos, corrosão de equipamento e emissões de compostos orgânicos voláteis (CAVENATI *et al.*, 2006; FINSY *et al.*, 2009). Neste contexto, líquidos iônicos têm sido propostos como uma alternativa promissora para os solventes voláteis convencionais, devido à sua baixa volatilidade, elevada estabilidade térmica, além da elevada solubilidade de CO₂ (RAMDIN *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2012).

Líquidos iônicos (LIs) são definidos como sais em estado líquido que possuem ponto de fusão inferior a 373 K, sendo constituídos por uma combinação de diferentes cátions e ânions (MAGINN, 2009). Em processos de absorção, é o ânion que desempenha um papel-chave na dissolução de CO₂, enquanto o cátion desempenha um papel secundário. Esta conclusão está de acordo com estudos experimentais e de simulação molecular (CADENA *et al.*, 2004; ANTHONY *et al.*, 2005). Dados experimentais de espectroscopia de infravermelho

revelaram que as interações favoráveis entre o CO₂ e o ânion de um líquido iônico são devidas a um mecanismo tipo ácido-base de Lewis, em que o CO₂ atua como um ácido de Lewis (KAZARIAN *et al.*, 2000). AKI *et al.* (2004) estudaram a dissolução de CO₂ em líquidos iônicos combinando o cátion BMIM com vários tipos de ânions, a saber: DCA, NO₃, BF₄, PF₆, TfO, Tf₂N e TMEM. Foi observado que o CO₂ é menos solúvel nos LIs com ânions que não contém flúor, NO₃ e DCA. As maiores solubilidades foram medidas em LIs com grupos de fluoretos de alquila (TfO, Tf₂N e TMEM). Para os LIs com ânions fluorados inorgânicos (BF₄ e PF₆) foram obtidas solubilidades intermediárias de CO₂. Os autores também concluíram que as interações mais relevantes entre o ânion e o CO₂ ocorrem devido a um mecanismo ácido-base de Lewis, apesar do mecanismo exato ainda não ser completamente esclarecido.

Uma limitação dos líquidos iônicos para sua aplicação em processos de separação industriais, tais como absorção, é seu alto custo (RAMDIN *et al.*, 2012; VICENT-LUNA *et al.*, 2013). Com o intuito de resolver este problema, a impregnação de líquidos iônicos em suportes porosos têm atraído muita atenção para propósitos de captura de CO₂ por adsorção (VICENT-LUNA *et al.*, 2013), pois pode proporcionar uma alta dispersão na matriz porosa que permita a utilização de pequenas quantidades de LI com cinética de solubilização *a priori* mais rápida que para o LI livre. Neste contexto, estruturas metalorgânicas (MOF) (do inglês *metal-organic frameworks*) têm sido propostas como um adsorvente/suporte adequado devido a sua elevada capacidade de adsorção de CO₂ (fisissorção) e facilidade de ajuste de suas propriedades texturais e superfície química (XU *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2011; GUPTA *et al.*, 2012; VICENT-LUNA *et al.*, 2013). VICENT-LUNA *et al.*, (2013) estudaram, por simulação molecular, a adsorção de CO₂ em Cu-BTC impregnado com líquidos iônicos, com diferentes tipo de ânions. Eles encontraram que a capacidade de adsorção de CO₂ é aumentada a baixa pressões, enquanto a adsorção de CH₄ e N₂ não sofre qualquer influência. Este efeito implica em maiores seletividades de adsorção de CO₂ em relação aos outros constituintes. GUPTA *et al.* (2012) estudaram por simulação atomística a adsorção de CO₂ na estrutura metalorgânica IRMOF-1 impregnada com líquidos iônicos. Os líquidos iônicos consistiam de um cátion comum, 1-n-butil-3-metil-imidazol (BMIM), e diferentes ânions, a saber: hexafluorofosfato (PF₆); tetrafluorborato (BF₄); bis(trifluorometilsufonil)imida (Tf₂N), e; íon tiocianato (SCN). Este estudo indicou que quanto maior a concentração de líquido iônico incorporada no suporte poroso, maior é a seletividade de adsorção CO₂/N₂ a baixas pressões. Este comportamento é devido ao maior número de íon que atuam como sítios favoráveis à

adsorção de CO₂. Em uma determinada concentração impregnada de LI, a seletividade de adsorção aumentou na ordem: Tf₂N < PF₆ < BF₄ < SCN. Esta ordem é similar a ordem da energia de ligação entre CO₂ e o ânion estimada por cálculos *ab initio*. Além disso, a ordem de seletividade segue a ordem decrescente do volume do ânion. O Tf₂N é o ânion mais volumoso enquanto o SCN é o menor.

Líquidos iônicos suportados em sólidos porosos foi testado primeiramente em membranas (LOZANO *et al.*, 2011). Utilizando as estruturas metalorgânicas como suporte, os trabalhos mais recentes investigaram apenas teoricamente, através de simulação molecular, o efeito da impregnação de LIs sob a capacidade de adsorção de CO₂ (CHEN *et al.*, 2011, VICENT-LUNA *et al.*, 2013). Até o momento, não temos conhecimento de nenhum estudo experimental para MOFs impregnadas com líquido iônico. Assim, neste trabalho, foi realizada a impregnação de dois LIs (BMIM-PF₆ e BMIM-Tf₂N) em Cu-BTC e medições experimentais de equilíbrio de adsorção foram combinadas com simulações de Monte Carlo, a fim de investigar a relação entre a impregnação com LI e a capacidade de adsorção de CO₂.

1. 2. Objetivos do trabalho

I. 2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a adsorção de dióxido de carbono em Cu-BTC modificada com líquidos iônicos através de estudos experimentais e de simulação molecular.

1. 2.2. Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos deste estudo, podemos citar:

- a) Realizar experimentos de impregnação a umidade incipiente em amostras de Cu-BTC. Foram avaliados dois tipos de líquido iônico para investigar o efeito do tipo do ânion: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazol (BMIM-PF₆) e o bis(trifluorometilsufonil)imida de 1-butil-3-metil-imidazol (BMIM-Tf₂N);
- b) Caracterizar as amostras de Cu-BTC impregnada por meio de diversas técnicas de caracterização: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica com espectrometria de massa (TGA-MS), análise elementar (CHNS), espectrofotometrias de absorção ao infravermelho (IR-ATR) e análise textural (isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K);
- c) Medir experimentalmente isotermas de adsorção de CO₂ nas amostras impregnadas investigando o efeito de empregar distintas temperaturas de regeneração sobre a capacidade de retenção de CO₂.
- d) Gerar, por simulação molecular, estruturas de Cu-BTC impregnadas com líquidos iônicos para serem comparadas com nossos dados experimentais;
- e) Avaliar, por simulação molecular usando o método de Monte Carlo, a capacidade e seletividade de adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ e suas misturas binárias (CO₂/CH₄ e CO₂/N₂) nas estruturas impregnadas em função da concentração de LI impregnada.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Problemática

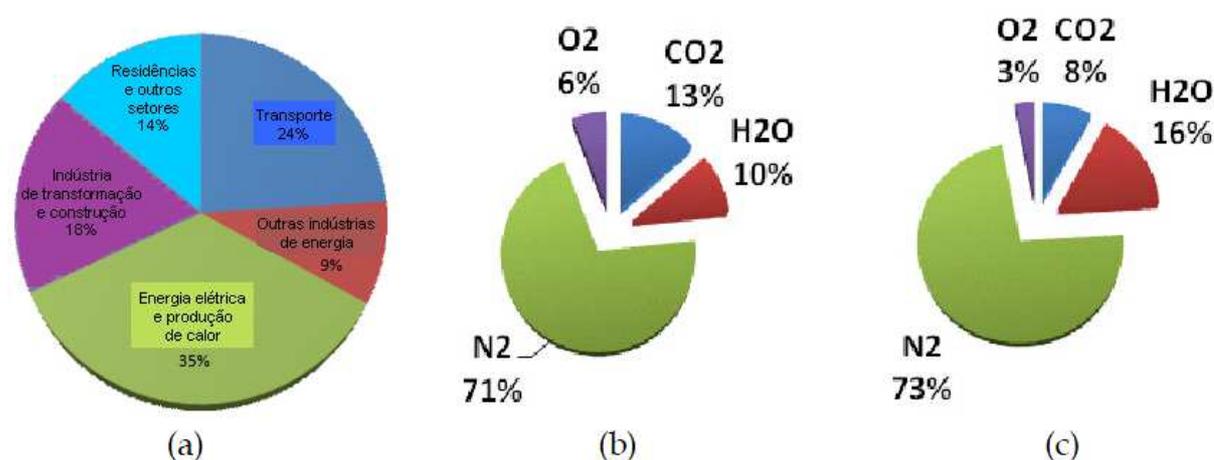
Os gases industriais que contém uma fração considerável de CO₂ vêm sendo objeto de numerosos estudos que envolvem interesses tanto científicos quanto ambientais. Este interesse ocorre devido ao CO₂ emitido na atmosfera ser apontado como um dos principais responsáveis pelo aquecimento global. Por outro lado, o CO₂ presente no gás natural ou biogás é indesejável, pois reduz o poder calorífico deste combustível por unidade de volume e, em contato com umidade, é corrosivo às linhas de gasoduto.

No âmbito da questão ambiental, as principais fontes emissoras de CO₂ em nível mundial são decorrentes da queima de combustíveis fósseis, principalmente para produção de energia elétrica (LEE *et al.*, 2002; GRANDE e RODRIGUES, 2008; SILVA *et al.*, 2012, SUMIDA *et al.* 2012). As emissões globais de CO₂ oriundas do uso de combustíveis fósseis foram de 23.684 milhões de toneladas anuais em 2001. Estas emissões estão concentradas em quatro setores: geração de energia elétrica, processos industriais, setor de transporte e setor de edifícios residenciais e comerciais, conforme mostrado na Figura 2.1 (a). As Figuras 2.1 (b) e (c) mostram as composições típicas das correntes gasosas originadas pela queima de carvão e gás natural, respectivamente (MOGHADASSI *et al.*, 2009). Conforme é observado, as composições de CO₂ nos efluentes de combustão variam de acordo com o combustível utilizado. A maioria das emissões de CO₂ proveniente da geração de energia e de processos industriais (i.e., produção de cimento, de hidrogênio, amônia, etc.) são na forma de gases de combustão, em que a concentração de CO₂ está entre 4 – 14% em volume (GRANDE e RODRIGUES, 2008).

Existem três opções para reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera: (i) reduzir a intensidade do uso da energia; (ii) reduzir a intensidade do consumo de carbono; e (iii) aumentar a captura de CO₂. A primeira opção sugere o uso eficiente de energia, enquanto a segunda requer a mudança para combustíveis não-fósseis tais como, hidrogênio e energias renováveis. Já a última opção envolve o desenvolvimento e aplicação de tecnologias para capturar, acondicionar e/ou empregar mais CO₂ como matéria-prima de processos fabris (KARGARI e RAVANCHI, 2012). Tecnologias de captura e armazenamento de carbono poderiam permitir ao mundo continuar usando combustíveis fósseis, mas com reduções

significativas nas emissões de CO₂, à medida que fontes de energias com baixa emissões de CO₂ poderiam estar sendo desenvolvidas para emprego em grande escala. De fato, os combustíveis fósseis representam a fonte primária de energia no mundo e a mudança sem o devido planejamento para combustíveis não-fósseis poderia gerar uma crise no setor energético, com impacto na economia global. O Painel Intergovernamental em Mudanças Climáticas (IPCC) tem reportado que sistemas de captura de CO₂ em plantas de produção de eletricidade podem reduzir as emissões de CO₂ em 80 – 90 %/kWh, com eficiência de 85-95 % (IPCC, 2005).

Figura 2.1 – (a) principais fontes emissoras de CO₂ a partir da queima de combustíveis fósseis; (b) composições típicas de gás exausto pela queima de carvão, e (c) gás natural [adaptado de KARGARI e RAVANCHI (2012)].



Outro cenário em que a separação de CO₂ é importante é o processo de purificação do gás natural. As reservas de gás natural associadas com petróleo são geralmente contaminadas com proporções em volume de até 70% de CO₂ e N₂. Contudo, as especificações para o transporte em gasodutos requerem concentrações de CO₂ abaixo de 2-3% (BAKER, 2002). CO₂ reduz a densidade energética do GN e, também, é corrosivo na presença de água em gasodutos (GHOUI *et al.*, 2009).

2.1.1 Tecnologias para captura de CO₂

Diversos avanços em tecnologias de separação têm sido registrados em todo mundo com o intuito de capturar o dióxido de carbono em diferentes esquemas de geração de energia: pós-combustão; pré-combustão e oxi-combustão (GRANDE e RODRIGUES, 2008). A descrição detalhada sobre estes três principais cenários para captura de CO₂ está disponível em diversos artigos sobre o estado da arte do assunto na literatura (KARGARI e RAVANCHI, 2012; SUMIDA *et al.*, 2012).

A remoção do CO₂ a partir de misturas de gases industriais têm sido estudada através de diferentes tecnologias de separação, dentre as quais destacam-se: absorção, separação por membranas, adsorção e destilação criogênica (YANG *et al.*, 2008; EBNER e RITTER 2009; SUMIDA *et al.*, 2012). A absorção usando aminas como solvente é um método de tecnologia dominada e tem sido utilizado na indústria do gás natural por mais de 60 anos para remoção de CO₂ (YANG *et al.*, 2008). Gases de combustão oriundos da queima de combustíveis fósseis contém quantidades significativas de CO₂. Contudo, o gás é de baixa qualidade devido à sua baixa concentração. Além disso, os gases de combustão se encontram em temperaturas relativamente elevadas, além de conter uma variedade de outras espécies e partículas que dificultam e encarecem a recuperação de CO₂ por absorção (KARGARI e RAVANCHI, 2012). No contexto de purificação do gás natural, o processo de absorção é geralmente caro por exigir equipamentos de grandes dimensões (*footprint*) além de envolver elevados custos energéticos. Sabe-se que os custos com a regeneração dos solventes pode constituir até 70% do custo total de operação de plantas de captura de CO₂ (IDEM *et al.*, 2006). Outras desvantagens do processo de absorção com aminas são: baixa capacidade de carregamento de CO₂; elevadas taxas de corrosão dos equipamentos; degradação da amina por SO₂, NO₂, HCl, HF e O₂, e alto consumo de energia durante a regeneração do solvente (YANG *et al.*, 2008).

Em relação a tecnologia de separação por membranas, um dos grandes desafios é a dificuldade de aliar ambas as propriedades de permeabilidade e seletividade em uma mesma membrana. Em geral, a maior parte das membranas poliméricas que são potencialmente permeáveis exibem baixos ou moderados valores de seletividade (KARGARI e RAVANCHI, 2012). Outra desvantagem está relacionada com o fato dessa tecnologia não ser eficiente para altos fluxos de gás (YANG *et al.*, 2008). A tecnologia de liquefação de CO₂ ainda é de uso incipiente e a separação de CO₂ por criogenia é limitada a vapores que contém altas concentrações de CO₂ (mais que 50 vol%), preferencialmente com concentrações acima de

90%. Neste contexto, essa tecnologia é considerada inviável para captura em correntes gasosas que contêm baixas concentrações de CO₂, que é caso dos gases de combustão (KARGARI e RAVANCHI, 2012).

Embora a adsorção seja uma operação unitária industrial comum, sua aplicação na captura de CO₂ é relativamente nova e bastante atrativa devido à importância do tema para proteção do meio ambiente (BULÁNEK *et al.*, 2010). O objetivo de capturar CO₂ por adsorção é produzir um vapor concentrado do gás, levá-lo a uma alta pressão, de modo que possa ser transportado a um sítio de armazenamento. Dependendo do sistema, o CO₂ deve ser separado em distintas faixas de temperatura e concentração. Portanto, é desejável encontrar materiais para os quais a afinidade pelo CO₂ possa ser ajustada, a fim de capturar o CO₂ a determinada temperatura e concentração (SONG, 2006).

Entre as tecnologias para separação do CO₂, a adsorção é considerada como promissora e acessível (BAE *et al.*, 2008; FINSY *et al.*, 2009). Unidades de separação por adsorção tais como PSA são simples, de fácil controle e apresentam baixos custos de operação e de investimento de capital (BAE *et al.*, 2008; GHOUFI *et al.*, 2009). A regeneração da coluna em geral não requer aquecimento, pois se trata de um processo para separação de espécies fracamente adsorvidas e que, portanto, podem ser dessorvidas por abaixamento da pressão. Outra vantagem é que as unidades PSA podem ser facilmente reduzidas em módulos adequados para aplicação em reservatórios de quantidade de gás menores (TAGLIABUE *et al.*, 2009).

Algumas classes de adsorventes e processos de adsorção têm sido usadas para estudar a separação de CO₂ a partir de correntes gasosas em condições de gases de combustão e de purificação do gás natural. Estes adsorventes incluem zeólitos, peneiras moleculares de carbono (CMS), carbonos ativados, estruturas metalorgânicas, entre outros (GHOUFI *et al.*, 2009; TAGLIABUE *et al.*, 2009; HAMON *et al.*, 2010; KARGARI e RAVANCHI, 2012). Além da utilização desses materiais, alguns estudos propõem impregnar/funcionalizar adsorventes microporosos (i.e., zeólitos) e mesoporos (SBA-15; MCM-41) com grupos amino para elevar a capacidade e seletividade de adsorção por CO₂, provavelmente devido à contribuição de adsorção química (CHATTI *et al.*, 2009; BEZERRA *et al.*, 2011; HOUSHMAND *et al.*, 2011; MELLO *et al.*, 2011; Bezerra *et al.*, 2014a,b). Estudos mais recentes propõem a impregnação de líquidos iônicos em sólidos porosos com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção e/ou seletividade pela combinação do fenômeno de

adsorção física e a solubilização do CO₂ no líquido iônico disperso. Alguns estudos teóricos têm demonstrado que a capacidade de adsorção de dióxido de carbono é aumentada a baixa pressões, enquanto a adsorção de metano e nitrogênio não sofre qualquer influência quando estruturas metalorgânicas estão impregnadas com líquidos iônicos (CHEN *et al.*, 2011; GUPTA *et al.*, 2011; VICENT-LUNA *et al.*, 2013).

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a adsorção de dióxido de carbono em estruturas metalorgânicas impregnadas com líquidos iônicos por técnicas experimentais e de simulação molecular. Assim, nas próximas seções, descrevemos os seguintes tópicos para melhor contextualizar o trabalho: fundamentos de adsorção, estruturas metalorgânicas, líquidos iônicos e fundamentos de simulação molecular.

2.2. Fundamentos de adsorção

O termo adsorção se refere ao fenômeno espontâneo e exotérmico que leva as moléculas de um fluido a aderir-se à superfície de um sólido em contato com este fluido. Este fenômeno ocorre sempre que a superfície de um sólido é exposta a um gás ou líquido. Desta forma, segundo ROUQUEROL *et al.* (1999), a adsorção consiste no enriquecimento do material sólido ou aumento da densidade do fluido nas proximidades da interface sólido-fluido. Sob certas condições, há um aumento apreciável na concentração de um componente particular e o efeito global depende da extensão da área interfacial. Por isso, os sólidos adsorventes industriais têm elevada área superficial (em geral, >1000 m²/g) e são, portanto, bastante porosos ou compostos por partículas muito finas (ROUQUEROL *et al.*, 2013).

Conforme o tipo de forças envolvidas entre a superfície sólida e o fluido, a adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) ou química (quimissorção). As forças envolvidas na fisissorção consistem em forças de dispersão-repulsão (do tipo van der Waals) e eletrostáticas (polarização, dipolo, quadrupolo). Por sua vez, na quimissorção, as forças envolvidas são mais fortes e envolvem a transferência ou compartilhamento de elétrons, tal como em uma ligação química.

Há várias definições envolvidas em processos de adsorção. Por definição, adsorvente é o nome dado ao sólido sobre o qual ocorre o fenômeno; adsortivo, o fluido em contato com o adsorvente; e adsorbato, as moléculas retidas na superfície ou poros do adsorvente. O fluido em contato com o adsorvente pode ser um líquido ou gás (RUTHVEN, 1984). No contexto

deste trabalho, o termo fluido será restringido somente a um gás, o que caracteriza a adsorção em fase gasosa.

Dados de equilíbrio de adsorção fornecem a informação mais importante para a concepção de processos adsorptivos de separação ou armazenamento (BASTOS-NETO, 2011). Independentemente do número de componentes do sistema, dados de equilíbrio dos componentes puros são fundamentais para avaliar a quantidade que tais componentes podem ser adsorvidas por um adsorvente (DO, 1998). Esta relação de equilíbrio, denominada por isoterma de adsorção, é um conceito fundamental da ciência de adsorção sendo definida como a relação de equilíbrio entre a quantidade de moléculas na fase adsorvida e sua pressão de equilíbrio ou concentração na fase fluida sob temperatura constante (DABROWSKI, 2001). A concentração do fluido pode ser expressa em termos de pressão (parcial, total, relativa) para sistemas gasosos, ou em unidades de concentração molar para sistemas líquidos.

As moléculas adsorvidas podem ser levadas a deixar a superfície do sólido e retornar para a fase gasosa. Este fenômeno é chamado de dessorção. Quando se observa o equilíbrio dinâmico entre o número de moléculas adsorvidas e dessorvidas em um determinado intervalo de tempo, temos o chamado equilíbrio de adsorção. Se esses fluxos de moléculas adsorvidas ou dessorvidas não coincidem, tem-se um processo de adsorção ou um processo de dessorção (KELLER e STAUDT, 2005).

A determinação experimental das isotermas é uma etapa prévia fundamental em qualquer estudo para um novo sistema adsorbato/adsorvente. Da informação obtida a partir da isoterma de adsorção, é possível estimar a quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo e, conseqüentemente, as dimensões dos equipamentos a serem utilizados considerando os efeitos do processo adsorptivo (BASTOS-NETO, 2005). Os processos de adsorção tem grande importância industrial, sendo aplicados em diversas áreas da indústria química e petroquímica. As principais aplicações práticas da adsorção são as seguintes: separação de parafinas e olefinas, separação de parafinas lineares e ramificadas, separação glicose/frutose, separação de isômeros óticos; secagem de gases e líquidos antes da alimentação em sistemas industriais; remoção de impurezas de meios líquidos e gasosos; recuperação de substâncias químicas a partir de gases industriais e purificação da água (DABROWSKI, 2001).

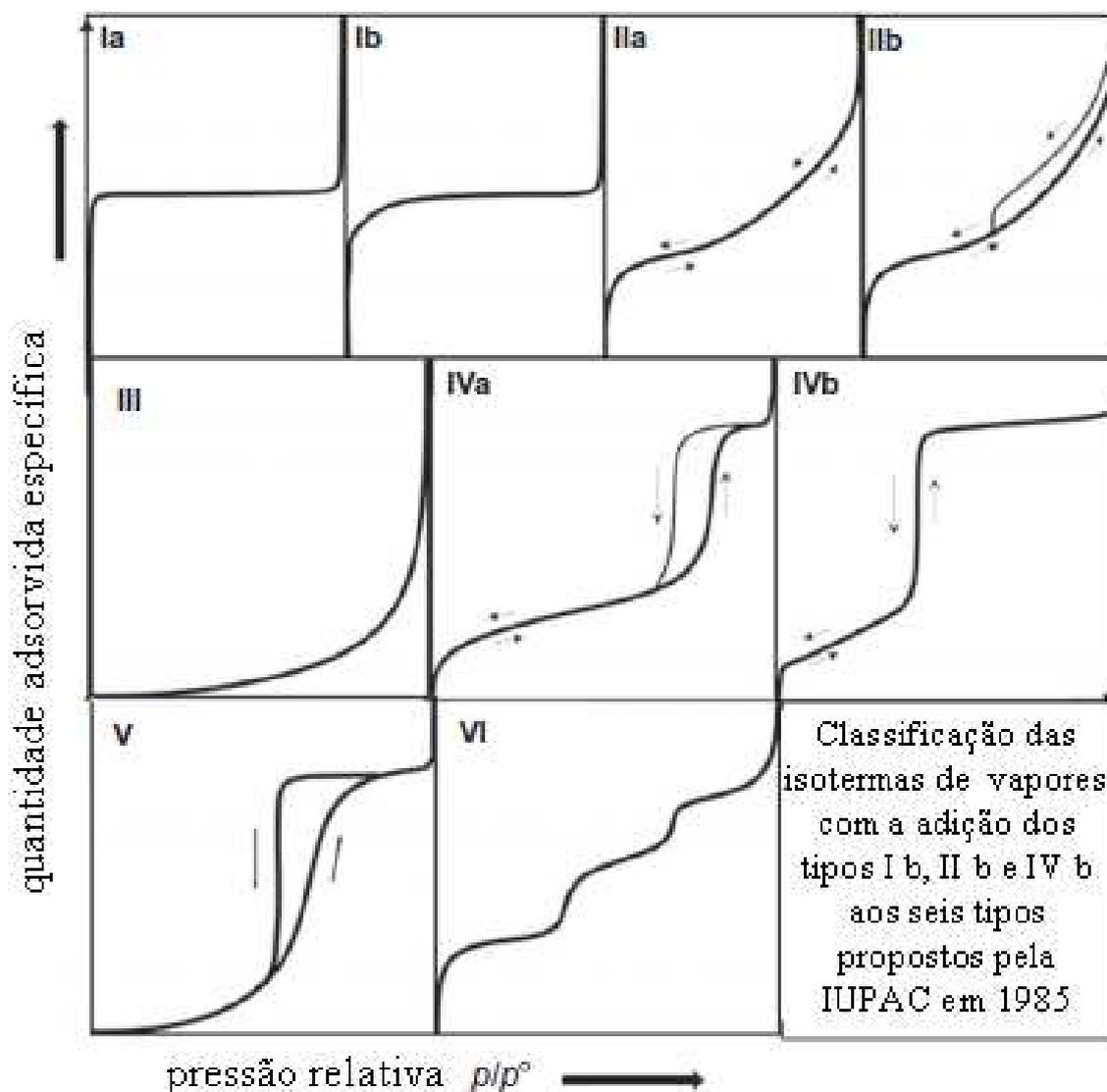
2.2.1. Classificação de isotermas de adsorção e tamanhos de poros

Isotermas de adsorção relacionam a quantidade de moléculas adsorvidas por unidade de massa de sólido e a pressão de equilíbrio P (no caso de gases) a uma dada temperatura, conforme definido anteriormente. Abaixo da temperatura crítica, a pressão é comumente normalizada pela pressão de saturação P^0 do adsorvido naquela temperatura, o qual implica na expressão adimensional da pressão relativa P/P^0 .

No âmbito da adsorção na fase gás, isotermas de adsorção experimentais registradas na literatura para diversos tipos de sistemas gás-sólido têm várias formas características. A maioria das isotermas resultantes de adsorção física de vapores (i.e. em temperaturas subcríticas) pode ser agrupada em um dos nove tipos da classificação estendida da IUPAC, ver Figura 2.2. Os tipos I a V foram propostos por S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming e E. Teller (BRUNAUER *et al.*, 1940) e o tipo VI foi posteriormente identificado por GREGG e SING (1982).

A classificação de isotermas segundo ilustrada na Figura 2.2 é recente (Rouquerol *et al.*, 2013) e bastante importante na caracterização textural de sólidos porosos, pois a forma da isoterma fornece informações preliminares em relação à estrutura porosa do adsorvente. Por exemplo, isotermas do tipo I são típicas da adsorção de gases em sólidos microporosos, tais como carbonos ativados, zeólitos e estruturas metalorgânicas. Note que as isotermas do tipo Ia e Ib sobem acentuadamente a baixas pressões relativas e atingem a capacidade máxima de adsorção do adsorvente: a quantidade adsorvida por unidade de massa do sólido aproxima-se de um valor limite quando P/P^0 tende a 1. Uma redução na largura dos microporos implica em um aumento na energia de adsorção assim como uma diminuição na pressão relativa na qual ocorre o preenchimento dos microporos. A diferença entre as isotermas do tipo Ia e Ib consiste na largura dos microporos, a saber: isotermas tipo Ia correspondem ao preenchimento de microporos estreitos enquanto a tipo Ib indica a presença de microporos mais largos.

Figura 2.2 – Tipos de isotermas de adsorção física de vapores segundo a classificação da IUPAC natural [adaptado de ROUQUEROL *et al.* (2013)].



A isoterma do tipo II possui vários estágios: inicialmente, é côncava ao eixo P/P^0 ; na região intermediária é quase linear, e; por fim, é convexa ao eixo P/P^0 . Isotermas deste tipo são obtidas na fisissorção em multicamadas em adsorventes macroporosos ou não porosos. Se o joelho da isoterma é acentuado, a adsorção no ponto B (não está mostrado, mas definimos aqui como sendo o ponto de início da região linear) é considerada como sendo o ponto da formação completa da monocamada e, então, o ponto de início da formação da multicamada. No caso da isoterma tipo IIa, observa-se que a isoterma é reversível (i.e, não há histerese de adsorção) típica da adsorção e dessorção em mono e multicamadas sobre uma superfície

aberta e estável. Por sua vez, adsorventes pulverizados ou compactados geram isotermas do tipo IIb, com a presença de histerese. Nesse caso, esse fenômeno ocorre devido à ocorrência de condensação capilar interpartículas (em geral dentro de amostras compactadas não rígidas). A isoterma do tipo III é característica de fracas interações gás-sólido, em comparação com as interações gás-gás, sendo pouco comum encontrá-las na prática.

As isotermas do tipo IVa e IVb exibem perfil de adsorção inicial semelhante à isoterma tipo II. No entanto, apresentam um estágio de saturação a elevadas pressões em um curto intervalo de pressão ou até mesmo resumido a um ponto de inflexão. Isotermas do tipo IVb são muito mais comuns que a IVa. Tais isotermas que são típicas de adsorventes mesoporosos e exibem um laço de histerese que está associada ao preenchimento e esvaziamento dos mesoporos por condensação capilar. Por sua vez, a isoterma do tipo V é inicialmente convexa ao eixo de pressão e, em seguida, há um aumento acentuado da pressão estabilizando-se a elevadas pressões relativas. Similar a isoterma do tipo III, ela resulta de fracas interações entre o adsorbato e o adsorvente. Contudo, ela ocorre em adsorventes micro e mesoporosos. Finalmente, isotermas do tipo VI são raramente encontradas e estão associadas à adsorção camada a camada em uma superfície extremamente uniforme tal como a superfície de grafites.

No contexto acima, as isotermas de adsorção foram relacionadas ao tamanho médio de poros do adsorvente: micro, meso e macroporos. A classificação de poros com base no tamanho médio de poros foi originalmente proposta por DUBININ (1960) e posteriormente adotada pela IUPAC (EVERETT, 1972), a saber: microporos, poros com tamanho médio menor que 2nm; mesoporos, tamanho médio entre 2 e 50nm, e; macroporos, tamanho maior que 50 nm. Adsorventes microporosos são extremamente importantes no contexto da adsorção de gases.

Nesta seção, foi apresentada uma base introdutória dos conceitos e definições comuns encontrados no âmbito dos processos de adsorção e dessorção. A maioria das informações foi obtida a partir de livros e teses clássicas da literatura (DO, 1998; RUTHVEN, 1984; DABROWSKI, 2001; ROUQUEROL *et al.*, 2009;2013). Sugerimos aos leitores que recorram a esses trabalhos caso desejem uma compreensão mais aprofundada dos conceitos mencionados.

2.3. Estruturas metalorgânicas

As estruturas metalorgânicas (MOFs) (do inglês *metal–organic frameworks*) são materiais cristalinos porosos formados pela conexão de agrupamentos metálicos com ligantes orgânicos. Devido as suas propriedades, como a elevada área superficial e o alto volume de poros, estes materiais têm apresentado um grande potencial para diversas aplicações como o armazenamento e a separação de gases por adsorção (GONÇALVES, 2014). Uma característica importante das MOFs é que a sua estrutura, seus poros e a sua funcionalidade são manipuláveis pela escolha do metal, dos ligantes orgânicos e forma que eles vão se conectar (XUAN *et al.* 2012). Assim, o número de MOFs potenciais é virtualmente ilimitado, pois com a mudança dos ligantes, da estrutura secundária, ou dos metais, podem ser gerados novos materiais com propriedades distintas. Esta síntese modular é uma das maiores vantagens destes materiais em relação aos tradicionalmente utilizados nos processos de adsorção, como o carbono ativado e os zeólitos (MUELLER *et al.*, 2006). Desde que o grupo do professor Omar Yaghi publicou a síntese e a estrutura da primeira MOF em 1999, centenas de estruturas metalorgânicas têm sido sintetizadas ao redor do mundo (ROWSELL e YAGHI, 2006)

Nesta seção, vamos discutir aspectos importantes relacionados à adsorção de dióxido de carbono em estruturas metalorgânicas, a saber: a capacidade de adsorção e entalpia de adsorção.

2.3.1. Capacidade de adsorção de CO₂

A capacidade adsorptiva mássica, que se refere à quantidade de CO₂ por unidade de massa de sólido, indica a massa de sólido requerida para preencher o leito adsorvente. Por sua vez, a capacidade adsorptiva volumétrica se refere à forma como a densidade de CO₂ pode ser armazenada por unidade de volume de leito de adsorvente tendo, portanto, influência significativa sobre o volume do reservatório de armazenamento. Estes parâmetros são de extrema importância quando avaliamos novos materiais adsorventes para captura de CO₂.

As elevadas áreas superficiais internas das MOFs permitem alcançar altas capacidades de adsorção de CO₂ devido ao seu eficiente empacotamento e acesso adequado das moléculas do adsorbato à superfície do poro. Por exemplo, a 35 bar, a capacidade de adsorção do CO₂ para MOF-177 alcançou uma densidade de armazenamento de 320 cm³ (STP)/cm³, que é

aproximadamente 9 vezes maior que a quantidade armazenada em um reservatório sem o sólido e é maior do que a obtida para materiais convencionais usados como o zeólito 13X e o carbono Maxsorb (MILLWARD e YAGHI, 2005).

Capacidades de adsorção de CO₂ a alta pressão em alguns MOFs são mostradas na Tabela 2.1. Na verdade, as maiores capacidades são observadas para materiais que exibem grandes áreas de superfície, embora excelentes propriedades de adsorção também tenham sido medidas em MOFs com superfícies moderadas, mas que tem uma densidade significativa de sítios de adsorção de alta afinidade, tais como sítios metálicos abertos (por exemplo, MIL-100(Cr) e MIL-101(Cr)). Capacidades de adsorção de CO₂ a baixa pressão em algumas MOFs são mostradas na Tabela 2.2. Sob estas condições de pressão e temperatura, as propriedades adsorptivas são ditadas pelas características químicas da superfície do adsorvente (SUMIDA *et al.*, 2012). Dados de capacidades de adsorção a baixa pressão são de fundamental importância para captura de CO₂ em cenários de pós-combustão, em que a pressão do *flue gas* (~ 1 bar) e a pressão parcial de CO₂ na mistura (P_{CO₂} ~ 0,15 bar) são baixas. Neste contexto, altas capacidades de adsorção a baixa pressão (especialmente na região de 0,15 bar) é uma característica desejável em novos materiais para que exibam um bom desempenho para captura de CO₂ em pós-combustão.

Tabela 2.1 – Capacidades de adsorção de CO₂ a alta pressão em MOFs.

MOF	A _{BET} (m ² /g)	Capacidade de ads. (mmol/g)	P (bar)	T (K)	Referência
PCN-68	5109	13	35	298	YUAN <i>et al.</i> , 2010
PCN-66	4600	12,2	35	298	YUAN <i>et al.</i> , 2010
PCN-61	3000	11,5	35	298	YUAN <i>et al.</i> , 2010
MIL-101(Cr)	4230	12,8	50	304	LLEWELLYN <i>et al.</i> , 2008
	3360	11,4	30	298	ZHANG <i>et al.</i> , 2011

MIL-100(Cr)	1900	10,0	50	304	LLEWELLYN <i>et al.</i> , 2008
MIL-53(Cr)	-	8	10	304	BOURRELLY <i>et al.</i> , 2005
MIL-53(Al)	-	8,2	10	304	BOURRELLY <i>et al.</i> , 2005
Cu-BTC	2211	14,2	40	303	HAMON <i>et al.</i> , 2010
	-	12,4	40	303	CAVENATTI <i>et al.</i> , 2008
	1571	8,2	15	298	LIAN <i>et al.</i> , 2009a,b
UiO-66	-	5,5	18	303	LOISEAU <i>et al.</i> , 2006

Tabela 2.2 – Capacidades de adsorção de CO₂ a 1 bar em MOFs.

MOF	A _{BET} (m ² /g)	Capacidade de ads. (mmol/g)	P (bar)	T (K)	Referência
Cu-BTC	1400	4,5	1	293	APREA <i>et al.</i> , 2010
	2211	3,6	1	303	HAMON <i>et al.</i> , 2010
	-	4,2	1	298	YAZAYDIN <i>et al.</i> , 2009b
Cu-BTC	-	4,2	1	303	CAVENATTI <i>et al.</i> , 2008
Cu-BTC (4%wt. H ₂ O)	-	6,1	1	298	YAZAYDIN <i>et al.</i> , 2009b

Cu-BTC (8%wt. H ₂ O)	-	4	1	298	YAZAYDIN <i>et al.</i> , 2009b
MIL-53(Cr)	-	2,2	1	304	BOURRELLY <i>et al.</i> , 2005
MIL-53(Al)	-	2,4	1	304	BOURRELLY <i>et al.</i> , 2005
MIL-53(Al), USO-1-Al	1300	2,4	1	298	ARSTAD <i>et al.</i> , 2008
IRMOF-1	2304	1,9	1	296	ZHAO <i>et al.</i> , 2009
MIL-47	600	1,8	1	298	YAZAYDIN <i>et al.</i> , 2009a
ZIF-8	1135	1	1	298	

2.3.2. Entalpia de adsorção de CO₂

A entalpia de adsorção é um parâmetro que tem influência significativa sobre o desempenho de um dado material para captura de CO₂. A magnitude da entalpia de adsorção está relacionada com a afinidade da superfície porosa pelo CO₂. Esta magnitude é essencial para determinar propriedades como seletividade e a energia necessária para liberar as moléculas de CO₂ durante a regeneração. Na verdade, o uso de materiais que possuem elevada afinidade por CO₂, se por um lado é desejável pois está diretamente relacionado com a seletividade, por outro lado pode aumentar o custo de regeneração devido à grande quantidade de energia requerida para quebrar as fortes interações gás-sólido. Por exemplo, zeólitos têm sido adsorventes clássicos para processos de adsorção em modo PSA para muitas separações da indústria petroquímica (RUTHVEN, 1994). No entanto, no caso do CO₂ as altas entalpias de adsorção implicam em uma grande dificuldade de regenerar esses adsorventes sem aquecimento, o que leva a uma baixa produtividade e aumento dos custos (RAMSAHYE *et al.*, 2007).

Devido aos diferentes sítios energéticos presentes na superfície das MOFs, as entalpias de adsorção são comumente expressadas como uma função da quantidade adsorvida. As entalpias de adsorção podem ser medidas essencialmente por dois diferentes métodos, a saber: de forma indireta, através da aplicação de relações termodinâmicas a dados de equilíbrio obtidos a diferentes temperaturas (calor isostérico de adsorção), ou de forma direta, através de procedimentos calorimétricos (DUNNE *et al.*, 1996; ROUQUEROL *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2012). Assim, é necessário especificar exatamente qual tipo de calor está sendo medido em um processo de adsorção. Para uma revisão sobre os procedimentos de determinação de entalpias de adsorção sugerimos aos leitores que recorram aos seguintes trabalhos: LLEWELLYN, 2000; LLEWELLYN e MAURIN, 2005; ROUQUEROL *et al.*, 2009,2013; SILVA *et al.*, 2012.

Uma das definições de entalpia de adsorção é o calor de adsorção à baixa cobertura ou à cobertura zero (*zero coverage*). Este calor se refere à energia liberada devido à adsorção das primeiras moléculas, ou seja, a concentrações suficientemente baixas quando a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a fase adsorvida é linear, obedecendo a Lei de Henry (ROUQUEROL *et al.*, 1999). É também nesta condição que os sítios de adsorção de maior força (num adsorvente heterogêneo) são preenchidos. A Tabela 2.3 lista os calores de adsorção de CO₂ a cobertura zero para diversas MOFs. Observe que os maiores calores de adsorção são para as MOFs que possuem funcionalizações de grupos amino ou sítios de adsorção altamente polares (presença de sítios metálicos abertos). O mesmo comportamento é observado para outras classes de adsorventes tais como zeólitos, carbonos ativados e estruturas mesoporosas funcionalizadas com grupos amino.

Tabela 2.3 – Calor de adsorção de CO₂ a cobertura zero em vários adsorventes.

Natureza	Adsorvente	Tipo de funcionalização	$-\Delta H_{zc}$ (kJ/mol)	Referência
MOF	MIL-100(Cr)	Sítios metálicos	62	LLEWELLYN <i>et al.</i> , 2008
	MIL-101(Cr)	Sítios metálicos	44	LLEWELLYN <i>et</i>

				<i>al.</i> , 2008
	MIL-53(Cr)	–	32	BOURRELLY <i>et al.</i> , 2005
	MIL-53(Al)	–	35	BOURRELLY <i>et al.</i> , 2005
	MIL-53(Al)-NH ₂	Aminas	50	ARSTAD <i>et al.</i> , 2008
	Cu-BTC	Sítios metálicos	35	WANG <i>et al.</i> , 2002
	Cu-BTC	Sítios metálicos	29	GRAJCIAR <i>et al.</i> , 2011
Zeólita	Z13X	–	45	DUNNE <i>et al.</i> , 1996
			70	ZIMMERMANN e KELLER, 2003
		–	50	BEZERRA <i>et al.</i> , 2014a
	Z13X-MEA-0,2%	Aminas	60	BEZERRA <i>et al.</i> , 2014a
	Z13X-MEA-10%	Aminas	145	BEZERRA <i>et al.</i> , 2014a
Carbóno ativado	AC	–	38	BEZERRA <i>et al.</i> , 2014b
	AC-MEA-10%	Aminas	47	BEZERRA <i>et al.</i> , 2014b

Observe que para alguns adsorventes, os valores de entalpias reportados variam significativamente. Por exemplo, o calor à cobertura zero de CO₂ no zeólito 13X varia entre 50 e 70 kJ/mol. Este resultado é provavelmente devido às variações do processo de síntese e preparação das amostras (por exemplo, presença de ligante), além da provável diferença entre os métodos de determinação do calor. Este comportamento sugere a importância de assegurar a otimização das condições experimentais antes de qualquer avaliação de propriedade de adsorção.

2.3.3. Cu-BTC

Dentre as várias estruturas metalorgânicas, a Cu-BTC, primeiramente reportada por Chui *et al.* (1999), é um dos materiais mais estudados para captura de CO₂ por adsorção. A estrutura da Cu-BTC [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ (benzeno-1,3,5-tricarboxilato)] é composta por dímeros de cobre conectados a ligantes tridentados de benzeno-1,3,5-tricarboxilato, formando uma estrutura tridimensional com duas cavidades principais: uma central octaédrica com seção quadrática de diâmetro de 9 Å e oito tetraédricas laterais de seção quadrática de diâmetro de 5 Å, os quais estão unidos aos canais principais por janelas triangulares de 3,5 Å de diâmetro (WANG *et al.*, 2008).

Diversos trabalhos têm reportado a Cu-BTC como um adsorvente potencial para captura de CO₂ a partir de misturas CO₂/CH₄ (HAMON *et al.*, 2010; ASADI *et al.*, 2013) e CO₂/N₂ (WANG *et al.*, 2002; NOBAR e FAROOQ, 2012; SUMIDA *et al.*, 2012). Esta MOF é facilmente sintetizada a partir de matérias-primas não muito caras e está disponível comercialmente. Várias rotas de síntese desse material têm sido reportadas na literatura (CHUI *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2005; CHOWDHURY *et al.*, 2009; HAMON *et al.*, 2010). Tais rotas exibem diferenças na proporção de reagentes, modo de mistura dos reagentes, duração, temperatura e solvente usados.

Neste contexto, focamos no estudo da Cu-BTC como suporte potencial para impregnar líquidos iônicos para aplicações de captura de CO₂ por adsorção.

2.4. Líquidos iônicos

Líquidos iônicos (LIs) são definidos como sais em estado líquido que possuem ponto de fusão inferior a 373 K, sendo constituídos por uma combinação de diferentes cátions e ânions (MAGGIN, 2009). No âmbito da captura de CO₂, os líquidos iônicos têm sido propostos como solventes promissores alternativos aos solventes voláteis convencionais devido a sua baixa volatilidade e outras propriedades interessantes (RAMDIN *et al.*, 2012).

Atualmente, a captura de CO₂ é dominada pela tecnologia de absorção baseada em aminas como solventes, por exemplo, monoetanolamina (MEA) (ROCHELLE, 2009). A captura de CO₂ com aminas envolve uma reação química com uma elevada entalpia de reação liberada (KIM e SVENDSEN, 2007). Conseqüentemente, uma alta quantidade de energia na forma de calor é requerida para liberar o CO₂ capturado na etapa de regeneração. No caso da captura de CO₂ pós-combustão, a adaptação de uma unidade de captura e armazenamento de CO₂ (CCS) (do inglês, *CO₂ capture and storage*) em uma planta de produção de energia, usando aminas como solventes, reduziria a produção de energia entre 25 – 40%, aumentando o preço da energia elétrica em 0,01 – 0,7 \$/kWh em relação a uma planta sem dispositivos de CCS (HASZELDINE, 2009). O consumo energético para remoção de uma tonelada de CO₂, usando solução aquosa de MEA (30%, por exemplo) e considerando 90% de remoção de CO₂, é estimado ser entre 2,5 – 3,6 Gigajoule (GJ). Cerca da metade dessa energia é requerida para regeneração do solvente (ROCHELLE, 2009). Deste modo, as metodologias existentes de captura de CO₂ estão longe de cumprir a relação custo-benefício e daí são pouco atraentes para aplicações em grande escala, particularmente em usinas térmicas já em operação. Assim, muitos esforços têm se concentrado a encontrar novos solventes para captura de CO₂.

Devido aos problemas associados com solventes de aminas, conforme mencionado inicialmente, os líquidos iônicos (LIs) têm sido propostos como um solvente alternativo aos solventes de aminas que usualmente são voláteis, corrosivos e susceptíveis a degradação (ANTHONY *et al.*, 2002). O uso de líquidos iônicos era bastante limitado a alguns exemplos na eletroquímica e química orgânica até o final da década de 1990. Contudo, este cenário mudou de forma acentuada, como resultado de um trabalho publicado por FREEMANTLE (1998), descrevendo as possíveis aplicações de líquidos iônicos como novos solventes para química verde. No âmbito da captura de CO₂, o interesse por líquidos iônicos se deve às suas atraentes propriedades, a saber: baixa volatilidade; elevada estabilidade térmica; não inflamabilidade; possibilidade de funcionalização e, principalmente; elevada solubilidade do

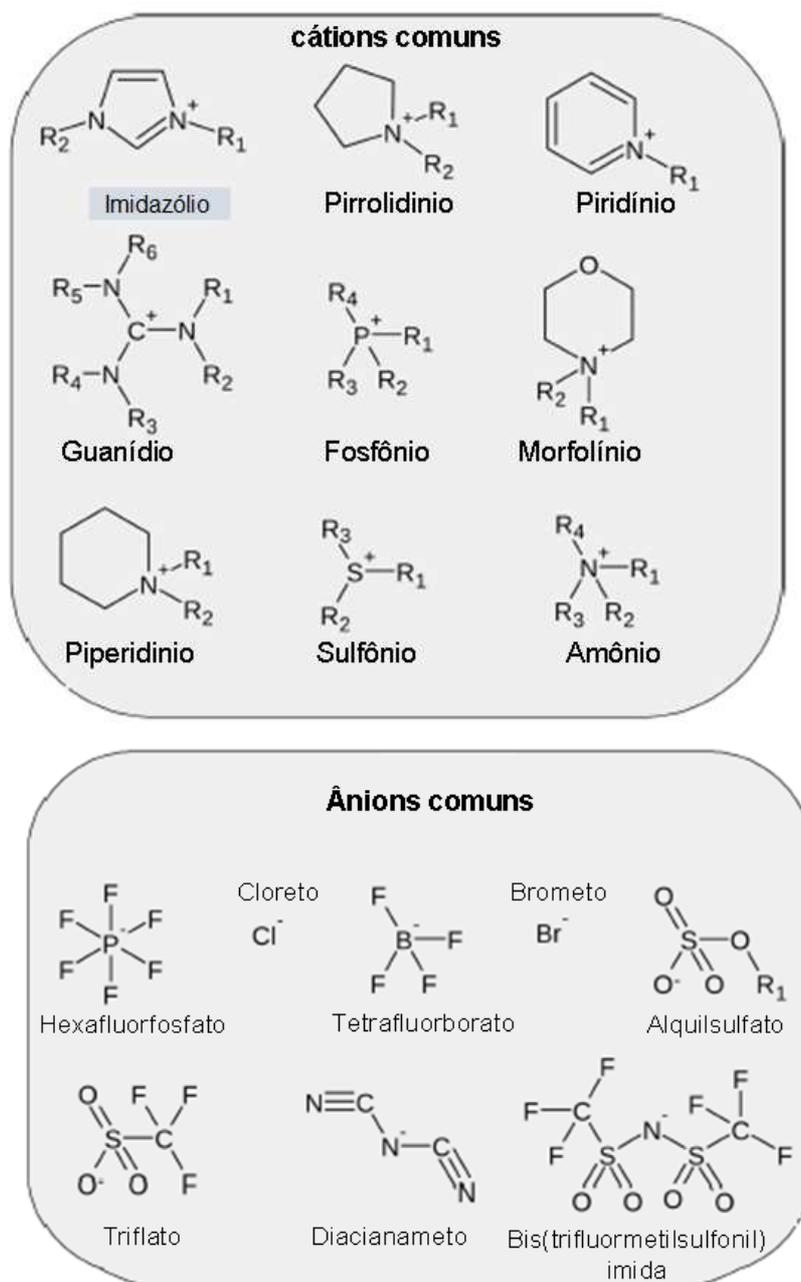
CO₂ (MAGGIN, 2009; RAMDIN *et al.*, 2012). A substituição de solventes voláteis convencionais por líquidos iônicos bem menos voláteis poderia evitar a poluição ambiental devida à emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) para atmosfera. Além disso, a possibilidade de funcionalização de LIs fornece um grau de liberdade extra para concepção de solventes com características específicas.

BLANCHARD *et al.* (1999) foram os primeiros a observar que quantidades significativas de CO₂ poderiam ser dissolvidas em líquidos iônicos à base de imidazol. Este estudo iniciou uma explosão de pesquisas científicas sobre a absorção de CO₂ em líquidos iônicos, causando um rápido crescimento da literatura nesse assunto (SEDDON, 2003). Uma característica interessante é que o mecanismo de captura por absorção é muitas vezes baseada em fisissorção, em que envolve fraca associação entre as moléculas dos LIs e o CO₂ (em vez de ligações químicas), com calores de absorção de cerca de -11 kJ/mol (CADENA *et al.*, 2004; ANTHONY *et al.*, 2005). Tendo em conta o baixo calor envolvido, a vantagem evidente para capturar o CO₂ é a baixa energia necessária para a regeneração do solvente.

O número de líquidos iônicos potencialmente sintetizáveis é muito grande, visto que diversos LIs podem ser preparados combinando diferentes pares de cátions e ânions. Alguns exemplos de cátions e ânions comumente utilizados são mostrados na Figura 2.3. Em geral, R₁ são grupo alquila. Entre esses LIs, a classe do imidazólio é a mais amplamente investigada e relatada na literatura (KAZARIAN *et al.*, 2000; AKI *et al.*, 2004; ANTHONY *et al.*, 2002,2004).

A seguir, vamos discutir aspectos importantes relacionados à captura de CO₂ por líquidos tais como solubilidade, seletividade, preço, etc.

Figura 2.3 – Ânions e cátions comumente utilizados para formar líquidos iônicos [adaptado de RAMDIN *et al.* (2012)].



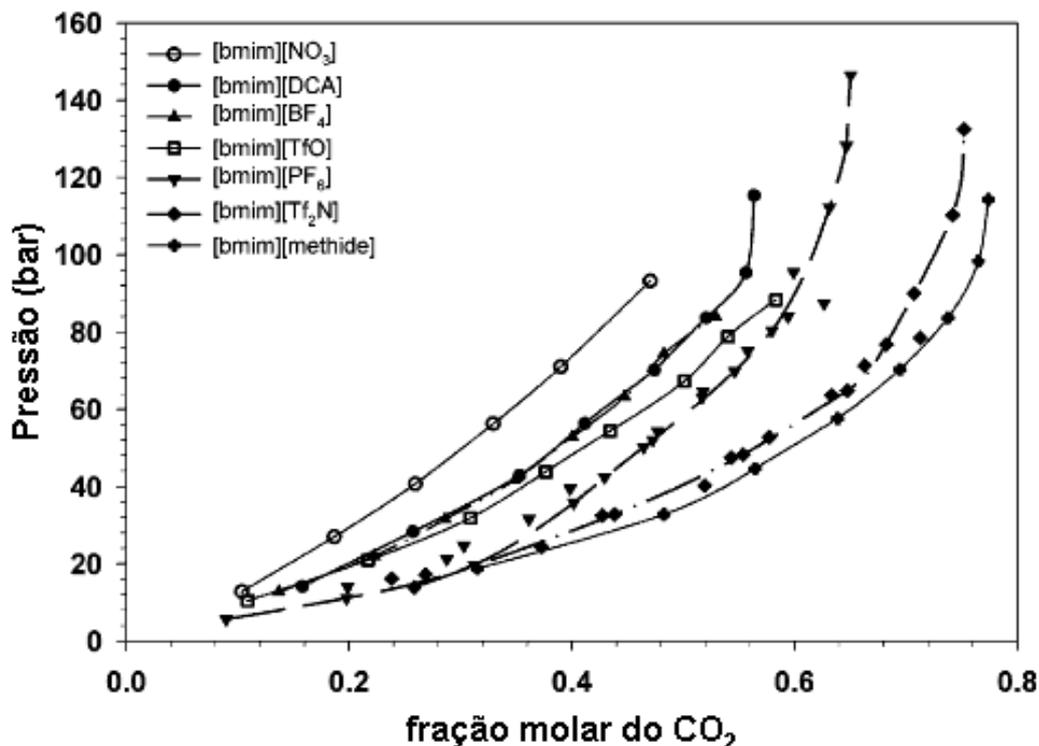
2.4.1. Solubilidade do CO₂ em líquidos iônicos

Considerando-se o mecanismo físico de absorção do CO₂, é necessário ter em conta a solubilidade do CO₂ para eleger os líquidos mais efetivos para este processo (HASIB-UR-RAHMAN *et al.*, 2010). Neste caso, o ânion desempenha um papel-chave na dissolução de CO₂, enquanto que o cátion desempenha um papel secundário. Esta conclusão está de acordo com estudos experimentais e de simulação molecular (CADENA *et al.*, 2004; ANTHONY *et al.*, 2005). Para ajudar a entender a elevada solubilidade do CO₂ em LIs a base do imidazol, CADENA *et al.* (2004) usaram simulação molecular e técnicas experimentais. Os autores encontraram que o CO₂ se associa primeiramente com o ânion (PF₆), independentemente do cátion.

Dados experimentais de espectroscopia de infravermelho revelaram as interações favoráveis entre o CO₂ e os ânions BF₄ e PF₆ (KAZARIAN *et al.*, 2000). Sugeriram que a interação é do tipo ácido-base, em que o ânion atua como uma base de Lewis e o CO₂ atua um como ácido de Lewis. Além disso, os dados espectroscópicos forneceram forte evidência de que a interação entre o CO₂ e o ânion BF₄ deve ser mais forte do que com o PF₆, uma vez que BF₄ é uma base mais forte. KANAKUBO *et al.* (2005) realizaram análises de difração de raios X sobre o sistema BMIM-PF₆ e observaram que o CO₂, preferencialmente, se organiza em torno do anion PF₆. Adicionalmente, estudos experimentais e de simulação têm demonstrado que o CO₂ é mais solúvel em líquidos iônicos baseados em alquilimidazol (HASIB-UR-RAHMAN *et al.*, 2010). A origem desta elevada solubilidade poderia estar relacionada com a porção aniônica que aumenta as interações, favorecendo distribuições particulares de moléculas de CO₂ em torno do cátion.

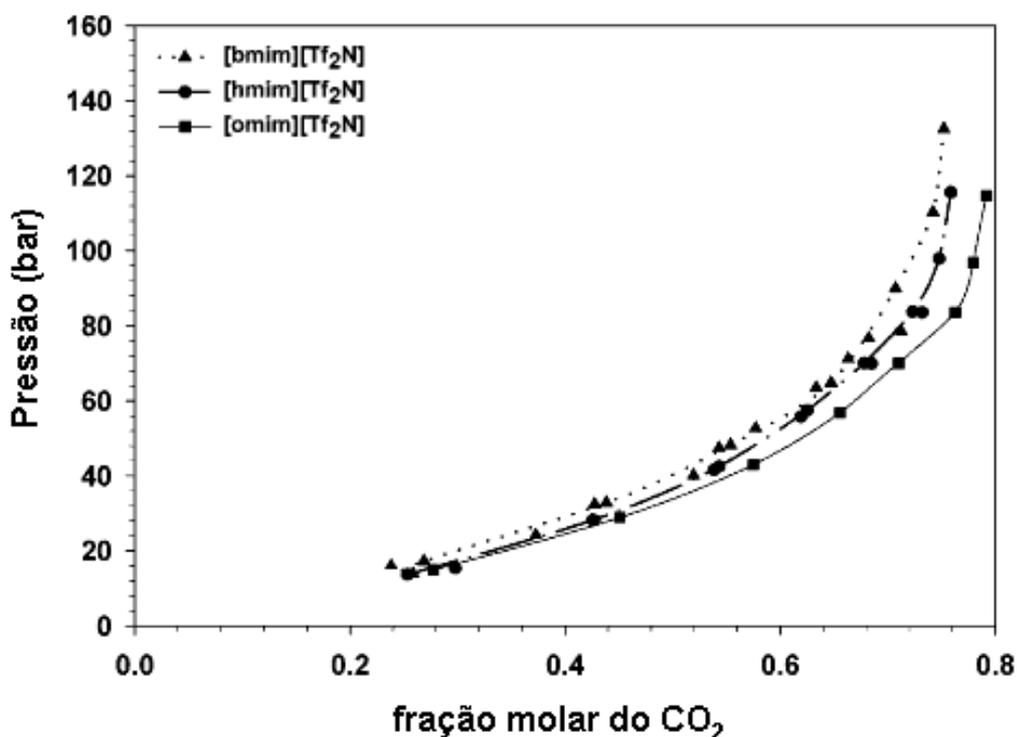
AKI *et al.* (2004) estudaram o efeito do ânion combinando o cátion BMIM com vários tipos de ânions, a saber: DCA, NO₃, BF₄, PF₆, TfO, Tf₂N e Tmem (ver Figura 2.4). Foi observado que o CO₂ é menos solúvel nos LIs com ânions que não contém flúor, NO₃ e DCA. As maiores solubilidades foram registradas para os LIs com grupos de fluoretos de alquila (TfO, Tf₂N e Tmem). Para os LIs com ânions fluorados inorgânicos (BF₄ e PF₆), foram obtidas solubilidades intermediárias de CO₂. Os autores também afirmaram que as interações mais relevantes entre o ânion e o CO₂ eram de natureza ácido-base de Lewis, apesar de o mecanismo exato ainda não ser totalmente conhecido.

Figura 2.4 – Efeito do tipo de ânion e da pressão na solubilidade do CO₂ em LIs baseados no cátion BMIM [adaptado de AKI *et al.* (2004)].



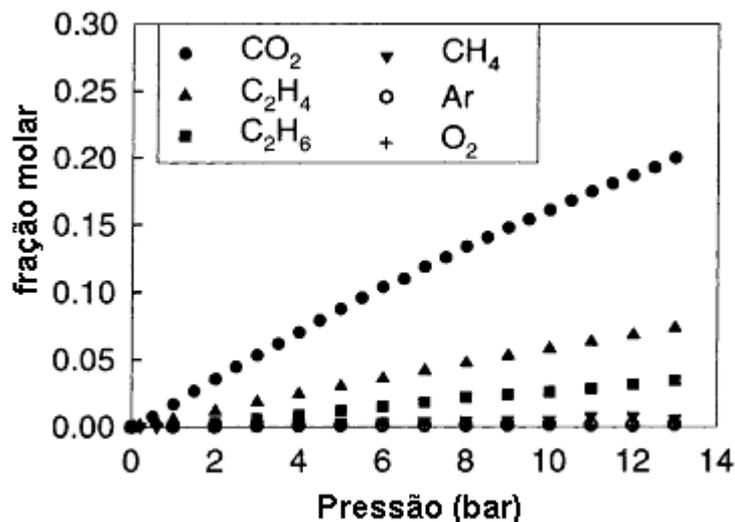
AKI *et al.* (2004) também estudaram o efeito do comprimento do radical alquila ligado ao anel do imidazol (butil-, hexil- e octil-). Os autores comparam a solubilidade do CO₂ no BMIM-Tf₂N, HMIM-Tf₂N e OMIM-Tf₂N. A Figura 2.5 mostra a solubilidade do CO₂ a 40 °C. Em geral, a solubilidade de CO₂ aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquila em todas as pressões, sendo esse aumento melhor observado a pressões mais elevadas. Por exemplo, a uma pressão de 83,7 bar, a solubilidade aumentou da fração molar de 0,72 no HMIM-Tf₂N para 0,76 no OMIM-Tf₂N. Contudo, as variações nas solubilidades não são tão evidentes quanto as obtidas quando se troca o ânion, demonstrando, portanto, que o cátion de fato possui um papel secundário.

Figura 2.5 – Efeito do comprimento do radical alquila do cátion na solubilidade de CO₂ em LIs contendo o Tf₂N como ânion. Os radicais alquila foram o C4, C6 e C8. [adaptado de AKI *et al.* (2004)].



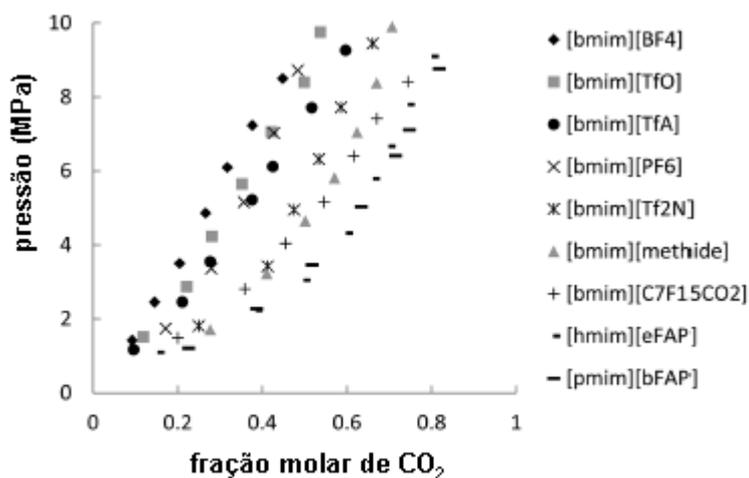
ANTHONY *et al.* (2002) estudaram a solubilidade de diversos gases no LI BMIM-PF₆ livre. Os autores encontraram que o dióxido de carbono é o gás mais solúvel, o metano é pouco solúvel e a solubilidade de nitrogênio ficou abaixo do limite de detecção do aparato utilizado (ver Figura 2.6). Os autores correlacionaram as solubilidades dos gases com suas polarizabilidades, momentos dipolo induzido e quadrupolar. Os autores atribuíram a solubilidade relativamente elevada do dióxido de carbono ao seu momento quadrupolar. Essas observações experimentais são muito importantes visto que indicam a alta seletividade na dissolução de CO₂ em relação aos outros gases comumente presentes nos cenários de captura de CO₂: purificação do gás natural (sistema CO₂/CH₄) e *flue gas* (sistema CO₂/N₂).

Figura 2.6 – Solubilidade de CO₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₄, Ar e O₂ em BMIM-PF₆ a 25 °C. A solubilidade de N₂ está abaixo do nível de detecção do equipamento usado. [adaptado de ANTHONY *et al.* (2002)].



Em geral, LIs contendo flúor tem maiores solubilidades de CO₂ em comparação com um grupo de LIs sem flúor. A Figura 2.7 mostra a solubilidade de CO₂ em líquidos iônicos com diferentes ânions fluorados combinado com um cátion em comum, BMIM.

Figura 2.7 – Efeito de diferentes ânions fluorados na solubilização do CO₂ a 303 K. A solubilidade de CO₂ aumenta à medida que o número de grupos do ânion aumenta [adaptado de RAMDIN *et al.*, (2012)].



Observa-se que a solubilidade de CO₂ aumenta à medida que o número de grupos de flúor do ânion aumenta. Assim, a solubilidade aumentou na seguinte ordem: BF₄ < TfO < TFA < PF₆ < Tf₂N < *methide* < C₇F₁₅CO₂ < eFAP < bFAP.

2.4.2. Limitações para o uso de líquidos iônicos

Apesar dos líquidos iônicos apresentarem ótimas propriedades de solubilidade de CO₂, uma desvantagem destes materiais está relacionada com o elevado custo de produção comparada com os solventes convencionais de amina. Atualmente (em escala de laboratório) os preços dos LIs rondam os 1000 USD/kg, mas a economia de escala poderia ser aplicada e, de acordo com a BASF, o preço em um processo de larga escala cairia para < 40 USD/kg (RANDIM *et al.*, 2012). O custo de LIs, mesmo a este preço, ainda seria 10 a 20 mais elevados do que os solventes convencionais. Isto significa que uma aplicação bem sucedida de LIs deveria contar com outras das excepcionais propriedades de LIs, tais como a baixa pressão de vapor apresentada por estes materiais.

Com o intuito de resolver este problema em relação ao elevado custo dos LIs, a impregnação de pequenas quantidades de líquidos iônicos em suportes porosos têm atraído muita atenção para propósitos de captura de CO₂ combinando adsorção com a afinidade entre o LI-CO₂ (VICENT-LUNA *et al.*, 2013). Neste contexto, estruturas metalorgânicas (MOF) (do inglês *metal-organic frameworks*) têm sido propostas como um adsorvente suporte adequado devido a sua elevada capacidade de adsorção de CO₂, elevada porosidade e possibilidade de funcionalização de sua superfície (CHEN *et al.*, 2011; GUPTA *et al.*, 2011; VICENT-LUNA *et al.*, 2013). Pensando-se neste tema, este trabalho centrou-se na idéia promissora de impregnar pequenas quantidades de líquido iônico para serem estudadas no processo de captura de CO₂. Para alcançar este objetivo, foi utilizado como suporte a estrutura metalorgânica Cu-BTC devido a ampla disponibilidade de dados de adsorção na literatura além da fácil aquisição desse adsorvente.

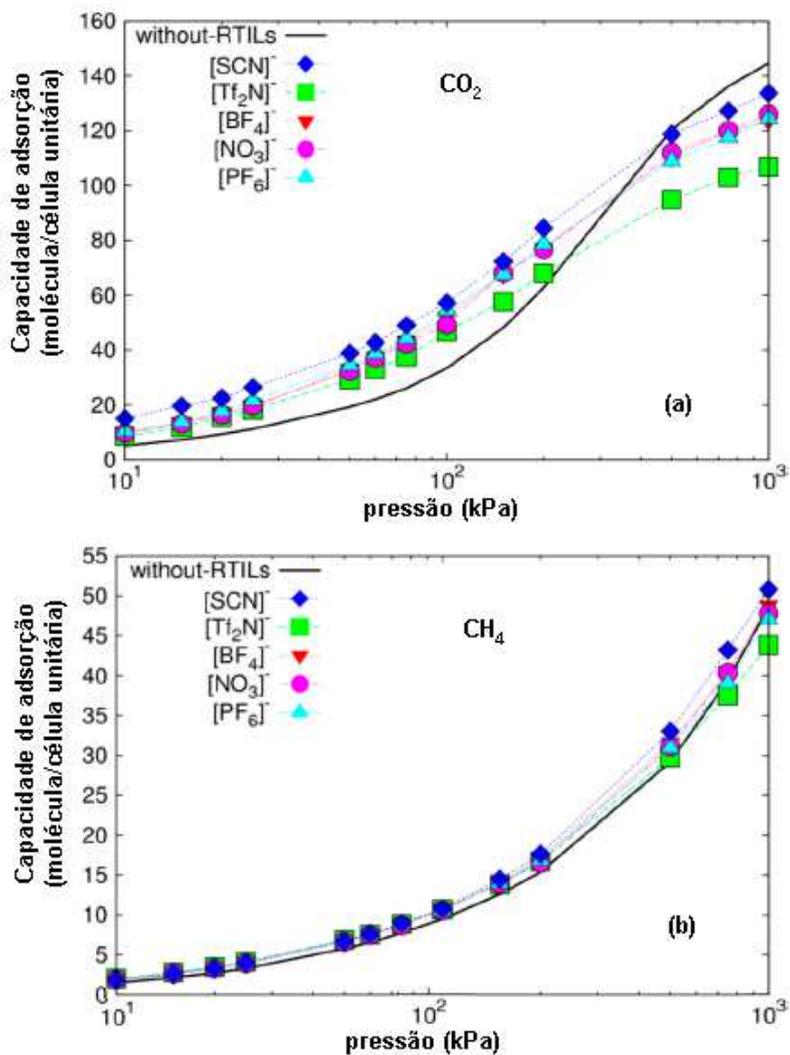
2.5. Adsorção de CO₂ em adsorventes impregnados com líquidos iônicos

Conforme mencionado na seção anterior, uma limitação dos líquidos iônicos para sua aplicação em processos de separação industriais, tais como absorção, é seu alto custo. Assim, o uso de adsorventes impregnados com pequenas quantidades de líquidos iônicos têm atraído muita atenção. Até o momento, os poucos estudos existentes nessa área são de natureza teórica, realizados por simulação molecular.

VICENT-LUNA *et al.* (2013) estudaram, por simulação molecular, a adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ na MOF Cu-BTC impregnada com líquidos iônicos com um cátion comum (EMIM) e diferentes tipos de ânions (SCN, Tf₂N, NO₃, BF₄ e PF₆). Os autores impregnaram por simulação estruturas com 8 moléculas de cada LI por célula unitária de Cu-BTC. Assim, simulações de adsorção nas estruturas geradas foram realizadas para avaliar a presença de LI sobre a estrutura da Cu-BTC. Eles encontraram que a capacidade de adsorção de CO₂ é aumentada a baixas pressões (até ~300 kPa) indiferentemente do líquido iônico utilizado. Por outro lado, a adsorção de CH₄ e N₂ não sofreu qualquer influência (ver Figura 2.8). Os autores atribuíram este comportamento ao fato da adsorção de metano e nitrogênio ocorrer nas pequenas cavidades da estrutura (cavidade tetraédrica) para o intervalo de pressão estudado e, portanto, não ser afetada pela presença de líquido iônico que está impregnado nas grandes cavidades (cavidade octaédrica). Além disso, a ausência de polarizabilidade da molécula de metano impede a interação dessa molécula com o líquido iônico. Em relação à avaliação do tipo de LI, a maior concentração adsorvida de CO₂ a baixa pressão (até ~ 300 kPa) foi observada para o LI com SCN enquanto a menor foi para o LI com Tf₂N, que são o menor e o maior ânion estudado, respectivamente.

Até o momento, a maioria dos trabalhos de adsorção de CO₂ e suas misturas em adsorventes modificados por líquidos iônicos são estudos teóricos de simulação molecular. Assim, este trabalho é dedicado ao estudo teórico-experimental de adsorção de CO₂ e suas misturas (CO₂/CH₄ e CO₂/N₂) na MOF Cu-BTC modificada por líquidos iônicos. A seguir, descrevemos os fundamentos básicos de simulação molecular.

Figura 2.8 – Isotermas de adsorção em Cu-BTC e Cu-BTC impregnada com 8 moléculas de LI por célula unitária: (a) CO₂; (b) CH₄ [adaptado de VICENT-LUNA *et al.* (2013)].



2.6. Fundamentos de simulação molecular

A simulação molecular é uma metodologia que se dedica à representação de propriedades macroscópicas por meio da modelagem de átomos e moléculas e de suas interações intra e intermoleculares. Em geral, a representação de fenômenos em nível microscópico é realizada por meio de duas abordagens fundamentais: os métodos determinísticos e os métodos estocásticos. No primeiro método (determinístico), utilizam-se as equações do movimento da mecânica clássica a fim de se determinar a evolução da energia potencial, momentum e posição dos átomos com o tempo, sendo tal abordagem conhecida como Dinâmica Molecular (ALLEN e TILDESLEY, 1987). No segundo método (estocástico), utilizam-se métodos probabilísticos para determinar variáveis no equilíbrio, sendo adequado para sistemas de natureza termodinâmica. O principal método probabilístico empregado nas simulações moleculares é o método de Monte Carlo.

Do exposto acima, infere-se que o método de simulação molecular de Monte Carlo pode ser utilizado para descrever propriedades no equilíbrio de adsorção, uma vez que o tempo não é uma variável influente. Nesta seção, vamos introduzir alguns conceitos importantes utilizados em estudos de simulação molecular.

2.6.1. Ensembles

As principais informações extraídas da termodinâmica estatística e seus postulados são as regras e formas de obtenção de uma propriedade macroscópica diante de um sistema microscópico em equilíbrio. A análise temporal de uma propriedade macroscópica parece não exibir flutuações. Por outro lado, a análise de uma propriedade microscópica exibe flutuações, devendo ser amostradas para obtenção de propriedades médias significativas. Uma coleção de sistemas microscópicos idênticos na qual se pode obter uma média das propriedades de um sistema microscópico real é definido como ensemble. A idéia de ensemble foi lançada por Boltzmann e o termo foi sugerido por Gibbs (Boltzmann, 1984).

Para obter um ensemble estatístico que represente o sistema real é necessária a utilização de uma distribuição de probabilidades apropriada. Os principais conjuntos são: Microcanônico (NVE), Canônico (NVT) e Grande Canônico (μ VT) (GUBBINS e MOORE, *et al.*, 2009). Em estudos de adsorção utiliza-se o ensemble Grande Canônico. Nesse

ensemble, o potencial químico, o volume e a temperatura são fixos e varia-se apenas o número de moléculas em função da pressão do sistema.

Especificar o potencial químico equivale a especificar as pressões totais (para substâncias puras) e parciais (para misturas) da fase gasosa em equilíbrio com o adsorvente. A probabilidade (P_r) de amostragem do potencial químico de cada estado do sistema no ensemble grande canônico é definida por:

$$P_r = \exp(-\beta E_r + \beta N_{1r} \mu_1 + \beta N_{2r} \mu_2 \dots) \quad (2.1)$$

onde: $\beta=1/kT$ (k =constante de Boltzmann); E_r , é a energia total do sistema; μ : é o potencial químico de cada estado acessível do conjunto, e; N é o número de moléculas.

2.6.2. Campos de Força

O processo de adsorção se origina por ação de forças atrativas entre átomos de ambas as fases. Como resultado dessas interações, há um campo de força cujo poço de potencial energético se encontra próximo à superfície sólida, o que leva a densidade molecular próxima a tal interface ser geralmente bem maior que aquela presente no seio da fase fluida (*bulk*). Assim, o potencial total (U_{total}) associado ao sistema no estado de equilíbrio pode ser definido pelo somatório de todas as contribuições energéticas: intermoleculares (U_{inter}) e intramoleculares (U_{intra}):

$$U_{total} = U_{intra} + U_{inter} \quad (2.2)$$

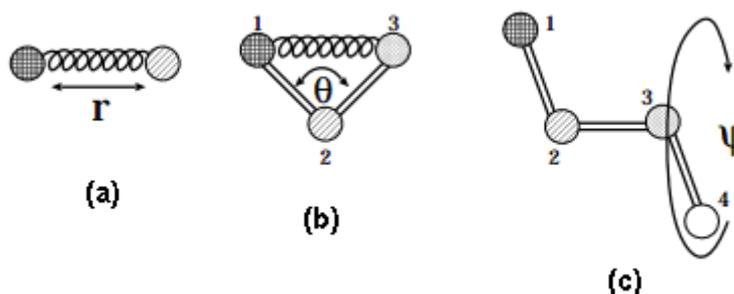
2.6.2.1 Potencial Intramolecular

O potencial intramolecular engloba diferentes formas de energia, a saber: energia de ligação (E_{lig}), energia de angulação (E_{ang}) e energia de diedro (E_{diedro}) (MARGINN e ELLIOTT, 2009). A Equação 2.3 mostra a relação de tais contribuições energéticas:

$$U_{\text{int ra}}(r) = \overbrace{\sum_{\text{lig.}} k_{al} (r_{ij} - r_{eq})^2}^{E_{\text{lig}}} + \overbrace{\sum_{\text{ang.}} k_{\theta} (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2}^{E_{\text{ang}}} + \overbrace{\sum_{\text{diedro}} \frac{k_n}{2} (1 + \cos(n\psi_{ij} - \gamma))}^{E_{\text{diedro}}} \quad (2.3)$$

A energia de ligação (E_{lig}) é caracterizada como um potencial harmônico e apresenta um parâmetro de rigidez de ligação (k_{al}). Tal contribuição de energia está associada à variação de comprimento de ligação em torno de um valor médio (r_{eq}) envolvendo dois átomos vizinhos. Por sua vez, a energia de angulação (E_{ang}) está associada com a angulação entre duas ligações sucessivas e, portanto, envolve três átomos. É tratado, geralmente, como um potencial harmônico, apresentando os seguintes parâmetros: θ_{eq} , angulação média, e; k_{θ} , definido como constante de rigidez. Finalmente, a energia de diedro (E_{diedro}) está relacionada com o ângulo diedro (ψ). É definida a partir das coordenadas de quatro átomos sucessivos, onde os parâmetros n e γ representam a periodicidade e mudança de fase do potencial em todo intervalo de rotação. A Figura 2.9 ilustra os termos energéticos que representam o potencial intramolecular.

Figura 2.9 – Ilustração dos termos de contribuição do potencial intramolecular: energia (a) de ligação; (b) de angulação; (c) de diedro [adaptado de COUTINHO (2000)].



2.6.2.2 Potencial Intermolecular

Em função da distribuição de cargas eletrônicas das moléculas que interagem no sistema, a contribuição do potencial intermolecular (U_{inter}) pode ser dividida em quatro termos: potencial eletrostático (U_{el}), potencial de polarização (U_{pol}) e o potencial devido as interações de dispersão-repulsão ($U_{dis} + U_{rep}$):

$$U_{inter} = U_{el} + U_{pol} + U_{disp} + U_{rep} \quad (2.4)$$

O potencial eletrostático (U_{el}) contribui consideravelmente para o valor do potencial intermolecular total no caso de moléculas polares. Este potencial envolve as contribuições energéticas devido a um campo elétrico e momento polar (dipolo, quadrupolo) formado por moléculas com distintas distribuições de cargas. A localização dessas cargas pode coincidir com os núcleos atômicos das moléculas (moléculas simples) ou mesmo assumir cargas parciais em localizações descentralizadas (em moléculas mais complexas). Usando cargas discretas, o potencial eletrostático é calculado com base na lei de Coulomb:

$$U_{el} = \sum_{i < j}^{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

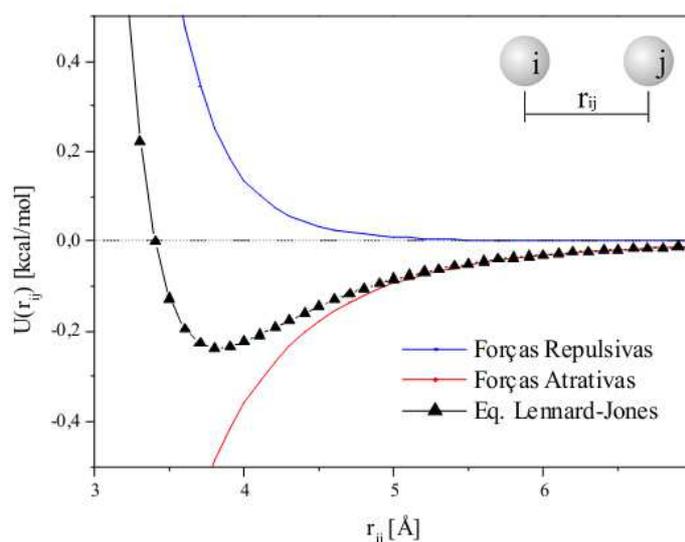
Por sua vez, o potencial de polarização (U_{pol}) raramente é considerado nos cálculos de simulação molecular. Apenas sistemas fortemente carregados contribuem significativamente com este potencial.

O conjunto de interações dispersão-repulsão ($U_{dis}-U_{rep}$) na maioria dos casos tem a maior contribuição para o cálculo da energia potencial do sistema, em especial, para simulações de adsorção (LIMA, 2012). As forças de dispersão-repulsão resultam das interações entre os campos elétricos dos elétrons e dos núcleos positivos a partir dos quais os átomos e moléculas são formados. Existem forças de interação entre qualquer par de átomos ou moléculas, mesmo estas sendo neutras. Tais forças dependem da natureza e da distância que as separa os pares de moléculas ou átomos (LUCENA, 2006). Estas forças geralmente são calculadas através do potencial de Lennard-Jones 12-6 (LJ 12-6) conforme a Equação 2.6:

$$U_{LJ} = U_{rep} + U_{disp} = \sum_{i,j}^{i < j} 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.6)$$

Este é o modelo mais utilizado devido há ampla disponibilidade de dados publicados. Tal modelo possui dois parâmetros: ϵ_{ij} , que se refere à energia de interação entre as moléculas (módulo do valor mínimo de energia potencial), e; σ_{ij} , o parâmetro geométrico da interação (distância onde o potencial é nulo). A variável independente r_{ij} diz respeito à distância entre dois átomos. Os parâmetros de campo de força (ϵ_{ij} e σ_{ij}) são ajustados para reproduzir os dados experimentais. A Figura 2.10 mostra a forma das interações desse potencial ao colocar duas moléculas (i e j) separadas por uma distância (r_{ij}). Na adsorção, os átomos interagem entre si atrativamente até uma determinada distância, a partir da qual suas nuvens eletrônicas passam a se sobrepor, ocorrendo a partir de então fortes forças de repulsão. Tal termo repulsivo, de curto alcance, é, então, causado pela repulsão eletrostática entre os átomos (COUTINHO, 2000). Por sua vez, o termo atrativo, de longo alcance, é promovido por interações entre as nuvens eletrônicas dos átomos.

Figura 2.10 – Ilustração das forças atrativas, repulsivas e potencial de Lennard-Jones [adaptado de LIMA (2012)].



Em uma simulação molecular de Monte Carlo, atribuem-se valores individuais de σ e ϵ às moléculas de adsorbato (parâmetros fluido-fluido) e adsorvente (parâmetros sólido-sólido). Tais parâmetros de campos de força (σ e ϵ) são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais e também métodos de cálculo *ab initio*, empregando de metodologias como a Teoria de Densidade Funcional (DFT).

Os valores efetivos desses parâmetros são calculados a partir de regras de mistura, tais como as de Lorentz-Berthelot (LORENTZ, 1891; BERTHELOT, 1898). Assim, para ajustar os parâmetros individuais para se trabalhar com interações entre átomos distintos, emprega-se a regra de combinação de Lorentz-Berthelot (ver Equações 2.6 e 2.7):

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.7)$$

2.6.3. Método de Monte Carlo

O método de simulação molecular de Monte Carlo é muito utilizado para descrever propriedades no equilíbrio, uma vez que o tempo não é uma variável influente. Isso indica que as contribuições energéticas cinéticas são desconsideradas tal como mostrado na seção anterior.

O método de Monte Carlo é um dos métodos mais eficientes para amostragem de ensembles. De maneira geral, o método consiste em gerar configurações moleculares de maneira aleatória e, quando aplicado ao ensemble grande canônico, utiliza quatro movimentos moleculares (rotação, translação, criação e extinção). O algoritmo deve decidir sobre a aceitação ou rejeição de cada estado gerado. As configurações aceitas são utilizadas para determinar as propriedades desejadas (METROPOLIS *et al.*, 1953). A partir da média desses estados microscópicos pode-se obter informações macroscópicas do sistema.

METROPOLIS *et al.*, 1953 definem em seu algoritmo os movimentos e suas razões de probabilidades. A probabilidade P_r de uma molécula estar no estado acessível r de energia E_r , a razão de probabilidade de criação de uma molécula e a de extinção de uma molécula são dadas pelas Equações 2.8, 2.9 e 2.10, respectivamente.

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta (\delta E_{ji}) \quad (2.8)$$

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta \left(\delta E_{ji} - \ln \frac{N+1}{\beta f_i V} \right) \quad (2.9)$$

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta \left(\delta E_{ji} + \ln \frac{N+1}{\beta f_i V} \right) \quad (2.10)$$

Onde: $\beta = 1/kT$ (k = constante de Boltzmann); δE_{ji} a diferença de energia entre as configurações (atual e antiga); N é o número de moléculas; f_i é a fugacidade do componente i na fase gasosa, e; V é o volume de controle da caixa de simulação.

O critério de aceitação de uma configuração inicial i (antiga) para uma gerada j (nova), está associada ao cálculo da variação da energia potencial (δE_{ji}) do sistema. Caso essa variação seja negativa, $E_j < E_i$, ou seja, o potencial seja reduzido, a probabilidade da configuração nova é maior do que a anterior e, então, a nova configuração será aceita. Por outro lado, se a variação for positiva, $E_j > E_i$, o movimento será aceito se após o cálculo da razão de probabilidade (Equações 2.8–2.10) esta for maior que um número escolhido aleatoriamente entre 0 e 1. Caso isso não ocorra a configuração j será rejeitada e o sistema volta para a configuração i . O conjunto de todas as configurações aceitas corresponde ao ensemble. Após o sistema entrar em equilíbrio, o valor da propriedade macroscópica desejada corresponderá à média dos estados termodinâmicos de cada elemento do ensemble.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão descritos os materiais e procedimentos experimentais empregados para aquisição e análise dos resultados. Serão apresentados os procedimentos de impregnação e caracterização das amostras da estrutura metalorgânica Cu-BTC submetidas à incorporação de líquidos iônicos. Por fim, será descrito o procedimento para obtenção de isotermas de adsorção de gases nos adsorventes preparados.

3.1. Materiais

3.1.1. Adsorventes

Neste trabalho, a estrutura metalorgânica Cu-BTC (BTC = benzeno-1,3,5-tricarboxilato) foi escolhida como adsorvente suporte para impregnação com líquidos iônicos devido à sua elevada capacidade de adsorção de CO₂ e possibilidade de funcionalizar e/ou impregnar sua superfície. A amostra de Cu-BTC foi adquirida junto a Sigma Aldrich, sendo produzida pela empresa alemã BASF com o nome comercial C300.

A notação utilizada para o adsorvente, bem como as suas características, estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 – Nomenclatura e características do adsorvente.

Adsorvente	Nome Comercial	Sinônimos	Aparência	Tamanho de partícula (µm)*
MOF	C300	Cu-BTC HKUST-1	pó	15,96

* Fornecido pelo fabricante.

3.1.2. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho são constituídos por cátions com grupo imidazol (*im*) e ânions contendo flúor, visto que são os mais indicados para a captura de CO₂ conforme mencionado no capítulo de revisão bibliográfica. Foram avaliados dois tipos de líquidos iônicos, que se diferenciam pelo ânion. O cátion dos líquidos iônicos foi 1-butil-3-metil-imidazol (BMIM), enquanto os ânions foram o hexafluorofosfato (PF₆) e o bis(trifluorometilsulfonil)imida (Tf₂N). Estes materiais são produzidos pela empresa BASF (Alemanha) e foram adquiridos junto à Sigma-Aldrich, que é a empresa que comercializa os produtos. As notações utilizadas para os líquidos iônicos e suas propriedades estão descritas nas Tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente.

Tabela 3.2 – Líquidos iônicos.

Nome	Cátion	Ânion	Código
hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazol	1-butil-3-metil-imidazol	hexafluorofosfato	BMIM-PF ₆
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metil-imidazol	1-butil-3-metil-imidazol	bis(trifluorometilsulfonil)imida	BMIM-Tf ₂ N

Tabela 3.3 – Propriedades e pureza dos reagentes de líquidos iônicos.

Código	Pureza (%)	Densidade (g/cm ³)*	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)
BMIM-PF ₆	≥97	1,380	C ₈ H ₁₅ F ₆ N ₂ P	284,18
BMIM-Tf ₂ N	≥98	1,440	C ₁₀ H ₁₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	419,36

*Fonte: VALDERRAMA *et al.* (2008).

3.1.3. Gases

Para obtenção de isotermas de adsorção, foram usados os seguintes gases: hélio e dióxido de carbono. Para caracterização textural dos adsorventes foram usados os gases hélio e nitrogênio. Os gases foram adquiridos junto à White Martins Praxair Inc. (Brasil). O hélio foi usado na determinação do volume específico do adsorvente e do volume dos componentes da balança. O gás dióxido de carbono foi utilizado nos experimentos de adsorção para avaliar o desempenho dos adsorventes modificados com líquidos iônicos. As características dos gases encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Características e propriedades dos gases utilizados: pureza, polarizabilidade (α), momento dipolo (μ) e momento quadrupolo (Q).

Gases	Pureza (%)	$\alpha * 10^{24}$ (cm ³)*	$\mu * 10^{18}$ (esu * cm)*	Q * 10 ²⁶ (esu*cm ²)*
Hélio	99,999	-	-	-
Dióxido de Carbono	99,8	2,64	0	-4,3
Nitrogênio	99,999	1,74	0	-1,52
Metano	-	2,6	0	0

*Fonte: ANTHONY *et al.* (2004).

3.2. Métodos

Nesta seção são descritos os procedimentos experimentais utilizados na impregnação, caracterização e avaliação das amostras de MOF Cu-BTC modificadas com líquidos iônicos. Foram utilizados dois tipos de líquidos iônicos e distintas concentrações em peso em relação ao adsorvente. Os materiais impregnados foram caracterizados por diversas técnicas analíticas e de espectroscopia. Finalmente, é descrito o procedimento experimental para medição de isotermas de adsorção sobre tais materiais.

3.2.1. Impregnação do adsorvente

A estrutura metalorgânica Cu-BTC foi submetida à impregnação com os líquidos iônicos citados anteriormente. Para tal, utilizou-se o método de impregnação a umidade incipiente, o qual é bastante utilizado em processos de catálise para a incorporação de sítios metálicos em suportes porosos (SOARES *et al.*, 2012).

Previamente, o adsorvente e o líquido iônico foram aquecidos a 100 °C e 70 °C, respectivamente, para eliminar o excesso de umidade. Em seguida, foi calculada a massa de líquido iônico necessária para preparar os adsorventes impregnados em cada uma das seguintes concentrações em peso (*m/m*): 1, 5 e 10%. Essas concentrações relativamente baixas foram utilizadas devido ao suporte ser um material microporoso e, portanto, haver a possibilidade de bloqueio total dos poros do adsorvente no caso de altas concentrações. A quantidade de líquido iônico correspondente foi diluída em 6 mL de acetona e, então, adicionada gota a gota a aproximadamente 2 g do material adsorvente. Após 1 hora, as amostras foram colocadas em uma estufa a 60 °C para eliminar quaisquer traços do solvente e obter as amostras de Cu-BTC impregnadas com líquido iônico. Foram utilizados o BMIM-PF₆ e o BMIM-Tf₂N como líquidos iônicos para obter as Cu-BTC impregnadas com 1, 5 e 10% em peso de cada LI totalizando 6 amostras, conforme indicado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Amostras de Cu-BTC impregnadas com líquidos iônicos.

Adsorvente	Líquido Iônico	Concentração em peso de LI (%)	Código da amostra impregnada
Cu-BTC	BMIM-PF ₆	1	Cu-BTC-PF ₆ -1%
		5	Cu-BTC-PF ₆ -5%
		10	Cu-BTC-PF ₆ -10%
	BMIM-Tf ₂ N	1	Cu-BTC-Tf ₂ N-1%
		5	Cu-BTC- Tf ₂ N -5%
		10	Cu-BTC- Tf ₂ N -10%

3.2.2. Caracterização das amostras impregnadas

Os resultados das modificações texturais e químicas sobre a estrutura metalorgânica Cu-BTC foram investigados por diversas técnicas de caracterização: difração de raios X (DRX); análise termogravimétrica combinada com espectroscopia de massa (TGA-MS); análise elementar (CHNS); espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR-ATR), e: isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K (BET).

3.2.2.1. Difração de raios X (DRX)

As estruturas metalorgânicas são materiais cristalinos e, portanto, apresentam padrões de difração de raios X característicos. Foram realizadas análises de difração de raios-X nos materiais impregnados com líquido iônico para verificar se a estrutura cristalina do material era mantida após o processo de impregnação. Os difratogramas obtidos das amostras modificadas foram comparados qualitativamente com a matriz de Cu-BTC. Foi utilizado um difratômetro modelo D-8 Advance da marca Bruker (EUA) com radiação de cobre, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Utilizou-se uma velocidade de varredura de 1 °/min, com um incremento de passo de 0,1°, um tempo de parada por passo de 3 segundos e uma varredura angular de $2\theta = 10$ a 90° .

3.2.2.2. Análise termogravimétrica combinada com espectroscopia de massa

Análise termogravimétrica ou TGA (oriunda do inglês, *Thermal Gravimetric Analysis*) é uma técnica que permite monitorar a perda de massa do material com a elevação da temperatura na presença de um fluxo de gás inerte. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada de forma combinada com espectrometria de massa para avaliar a estabilidade térmica do material e os produtos de decomposição das amostras de Cu-BTC impregnadas com líquidos iônicos.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Netzsch Thermal Analysis (Skimmer® QMS STA 409 C). Cerca de 25 mg de amostra foi pesada num cadinho de alumina e aquecida desde 43,5 até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min com fluxo de argônio (20 mL/min) e pressão de 5 mbar. Os produtos da decomposição foram determinados por um espectrômetro de massa do sistema, com

amostrador tipo Skimmer, o qual usa o detector Emission/SEM (Secondary Eletron Multiplier) para avaliar os elementos presentes na fase gás dentro da célula de medidas.

3.2.2.3. Análise elementar (CHNS)

A análise elementar é uma técnica de caracterização que fornece a quantidade total de elementos, tais como carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, em base mássica. Neste trabalho, utilizamos tal técnica para avaliar a concentração de LI efetivamente impregnada na superfície do suporte.

A técnica está baseada na completa e instantânea oxidação da amostra através da combustão com oxigênio puro a uma temperatura de aproximadamente 1000 °C. Os produtos da decomposição são transportados por um gás de arraste e separados por uma coluna de separação para, então, serem analisados. Neste estudo, as análises foram realizadas no equipamento Elemental CHNS Microanalyser com um sistema de detecção Micro TruSpec da marca LECO (UK). O equipamento dispõe de um detector de condutividade térmica permitindo, assim, avaliar os elementos presentes na fase gás dentro da célula de medidas.

3.2.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR-ATR)

Espectroscopia de absorção pelo método de refletância total atenuada foi utilizada para verificar a presença de grupos funcionais na superfície das amostras impregnadas. Na técnica de refletância total atenuada (ATR) o feixe de infravermelho não é transmitido através da amostra, mas refletido diversas vezes em sua superfície. Desta forma, ocorre uma atenuação das bandas mais fortes, possibilitando a análise e observação de grupos funcionais presentes na superfície da amostra. Para esta análise, foi utilizado o espectrômetro de modelo IFS 66/S da marca BRUKER (EUA).

3.2.2.5. Caracterização textural

As amostras foram caracterizadas por isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K em um analisador de propriedades texturais Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA). Este equipamento se baseia na volumetria de adsorção, na qual a medição da quantidade adsorvida

é realizada de maneira indireta por balanços de massa da fase gás através de dados medidos de pressão, volume e temperatura.

As amostras foram previamente regeneradas sob as seguintes condições: aquecimento sob alto vácuo (10^{-3} – 10^{-4} mbar) desde temperatura ambiente até temperatura de 110 °C (amostras impregnadas com líquido iônico) e 150 °C (Cu-BTC pura), a uma taxa de aquecimento 1 °C/min por um período de 12-16 horas. Em seguida, as amostras foram submetidas a ensaios de N₂ a 77 K. A partir da isoterma de adsorção de N₂ a 77 K, é possível obter as seguintes propriedades texturais: área superficial, volume de microporos, volume total de poros, entre outras. A superfície específica foi calculada usando o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto o volume de microporos foi determinado pela equação de Dubinin-Radushkevich (DR). O volume total de poros foi estimado como sendo o volume total adsorvido para pressão relativa $P/P^0 \approx 1$ e o tamanho médio de poros derivado a partir dos valores de área superficial e volume total de poros. Para detalhes sobre o procedimento experimental e manipulação dos dados, consultar ROUQUEROL *et al.* (1999; 2013).

3.2.3. Isotermas de equilíbrio de adsorção

O uso potencial do Cu-BTC modificado com líquido iônico como adsorvente para captura de CO₂ foi investigado por meio de experimentos gravimétricos de adsorção. Os estudos de equilíbrio de adsorção de gases foram realizados em uma balança de suspensão magnética da marca Rubotherm (Bochum, Alemanha). Os dados técnicos do equipamento encontram-se na Tabela 3.6.

As medidas da balança de suspensão magnética tem resolução mínima de 0,01 mg e podem ser realizadas desde vácuo até 150 bar, em um amplo intervalo de temperaturas, conforme mostrado na Tabela 3.6. Isso é possível devido à microbalança ser separada da atmosfera de medição por meio de um acoplamento de suspensão magnética. Este acoplamento é composto por um eletroímã, localizado fora da célula de medição, e por um ímã fixo situado dentro da célula de medição no qual o adsorvente é alocado, ver Figura 3.3.

Tabela 3.6 – Informações técnicas da balança de suspensão magnética.

Especificações	
Intervalo de massa medida	0-25 g
Resolução	0,01 mg
Reprodutibilidade	±0,02 mg
Incerteza	<0,002%
Pressão	vácuo até 150 bar
Temperatura	até 500 °C

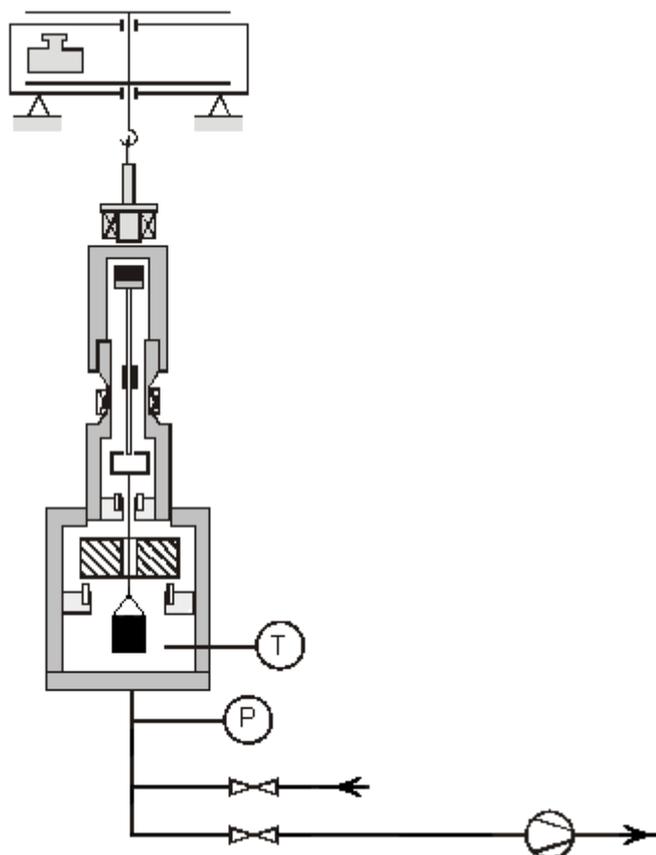


Figura 3.1 – Esquema da balança de suspensão magnética: microbalança acoplada à célula de medição [Adaptado de BASTOS-NETO, 2011)].

Além da balança de suspensão magnética, o sistema de termogravimetria possui: uma camisa termostática em aço inoxidável; uma resistência elétrica para regeneração do adsorvente e para ensaios com temperaturas elevadas; um banho termostático; transdutores de pressão, sensores de temperatura e sistema de dosagem de gases com controladores de fluxo mássico com interface para o computador.

O procedimento experimental para obtenção de isotermas de adsorção de um gás sobre os adsorventes impregnados com líquidos iônicos está descrito a seguir.

- 1) Regeneração da amostra de adsorvente. No início de cada experimento de adsorção, a amostra de adsorvente (entre 0,5 e 1 g) é colocada no interior da célula de medição para ser regenerada *in situ* com uso de vácuo e temperaturas suficientemente elevadas. As condições da regeneração estão descritas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Condições de regeneração dos adsorventes.

Adsorvente	Temperatura de regeneração (K)	Tempo (h)
Cu-BTC	298, 343, 383, 423	10 – 12
*Cu-BTC-LI		

*Amostras de Cu-BTC impregnadas com líquido iônico.

- 2) Determinação das isotermas de adsorção. Após a regeneração, a temperatura do sistema é reduzida e ajustada para a temperatura de medição da isoterma de adsorção. Neste trabalho, a temperatura de adsorção foi de 298 K. Desta forma, válvulas pneumáticas que são acionadas automaticamente injetam gás adsorvido na célula de medição para aumentar a pressão do gás até um valor previamente programado. Com a injeção de gás na célula, há uma variação de massa até que o equilíbrio de adsorção seja atingido. No equilíbrio, a diferença de massa correspondente (Δm) é registrada e, então, a pressão do sistema é aumentada até o próximo valor de pressão. As isotermas de adsorção foram medidas no intervalo de pressão entre 0,2 e 10 bar.

Previamente aos experimentos de adsorção, o volume dos componentes da balança V_b (i.e., porta amostra, haste que suspende o porta amostra, etc.) é determinado por um procedimento similar a etapa 2, contudo, sem a presença de adsorvente. Além disso, o volume específico do adsorvente V_s também é medido conforme as etapas 1 e 2, utilizando gás hélio, já que este gás não é apreciavelmente adsorvido nas condições de análise utilizadas neste trabalho.

Durante os experimentos, o sistema de aquisição de dados da balança registra continuamente os valores de pressão, temperatura e a massa medida. Assim, considerando o empuxo do gás circundante dentro da célula de medição sobre o volume ocupado pelos componentes suspensos da balança e o volume ocupado pela própria amostra, a variação de massa (Δm) registrada pela balança é descrita pela Equação 3.1:

$$\Delta m(P, T) = m_{ex}(P, T) - (V_b + V_s) \cdot \rho(P, T) \quad (3.1)$$

onde m_{ex} é a massa adsorvida em excesso e ρ é a densidade da fase gás, a qual é avaliada por meio de uma equação de estado. Rearranjando a Equação 3.1, a massa adsorvida em excesso m_{ex} pode ser determinada pela equação abaixo:

$$m_{ex}(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_b + V_s) \cdot \rho(P, T) \quad (3.2)$$

desde que todas as variáveis no membro direito da equação acima sejam conhecidas.

Maiores detalhes sobre o procedimento de tratamento de dados gravimétricos podem ser encontrados em DREISBACH *et al.* (1999 e 2002) e BASTOS-NETO (2005).

Capítulo 4 – Simulação Molecular: Modelos e Métodos

Neste trabalho, técnicas de simulação molecular foram utilizadas como ferramenta para elucidar os experimentos de impregnação e adsorção de gases em Cu-BTC modificada com líquidos iônicos. Neste sentido, esse capítulo descreve os modelos moleculares utilizados para representar os adsorptivos, adsorvente, líquidos iônicos assim como a abordagem teórica para os cálculos de propriedades físicas importantes no contexto do tema da tese.

4.1. Interações Moleculares

O processo de adsorção é complexo e envolve diversos fenômenos físicos entre o adsorbato e adsorvente. A previsão teórica desses fenômenos depende do cálculo preciso da energia associada às interações existentes na interface sólido-fluido e entre as próprias moléculas de adsorbato. Essa abordagem é feita através de campos de força. Em aplicações de adsorção, muitas vezes a contribuição das interações intermoleculares é predominante. Assim, um campo de força capaz de prever as interações de van der Waals (fluido-fluido e sólido-fluido) e eletrostáticas possivelmente conseguirá prever com acurácia o processo de adsorção.

Nesse trabalho, o conjunto de interações dispersão-repulsão foi modelado utilizando o potencial de Lennard-Jones 12-6 (LJ12-6) (Equação 2.6). Utilizamos a equação de Lennard-Jones nessa forma devido à ampla disponibilidade de parâmetros na literatura. Para as moléculas polares, em que o potencial eletrostático contribui consideravelmente para o valor do potencial intermolecular total, utilizamos a lei de Coulomb (Equação 2.5) para contabilizar tais contribuições. Finalmente, as interações sólido-fluido foram calculadas através das regras de mistura de Lorentz-Berthelot de acordo com as Equações 2.7 e 2.8, já apresentadas no capítulo 2.

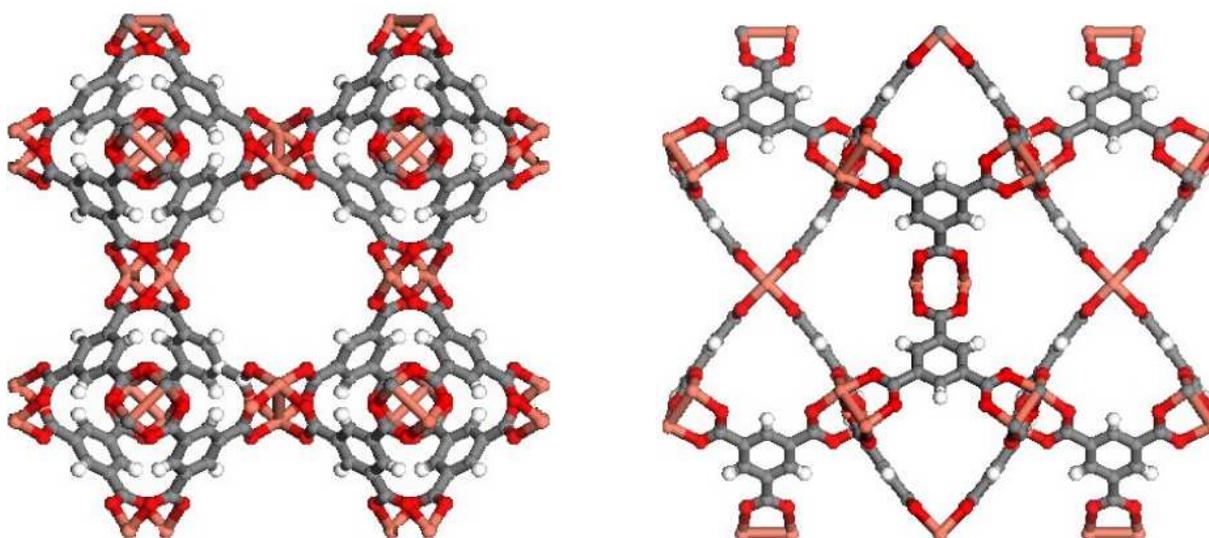
4.2. Definição dos Modelos

4.2.1. Adsorvente

O adsorvente utilizado neste estudo foi a estrutura metalorgânica Cu-BTC. Estudamos este material já que, para uma possível aplicação prática, pode ser facilmente sintetizado a

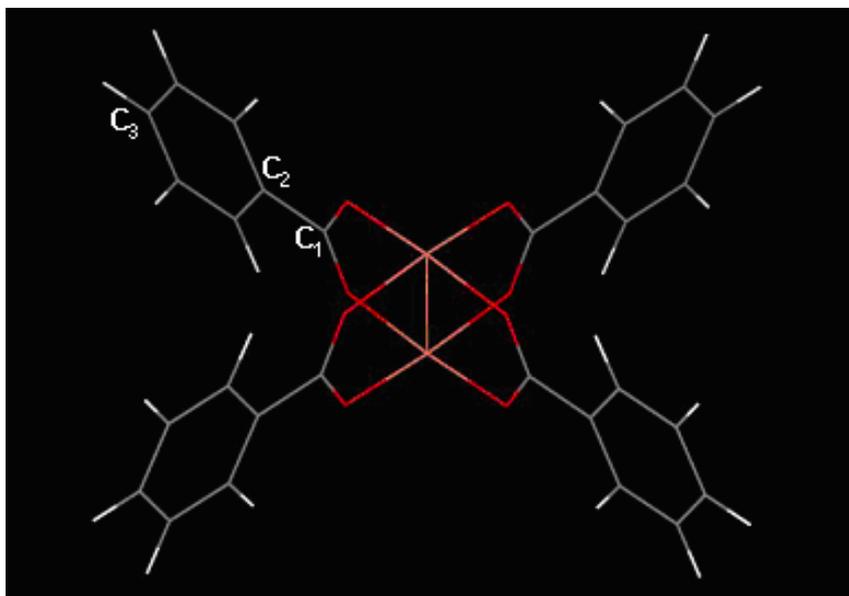
partir de matérias primas de fácil acesso e está disponível comercialmente. Além disso, há uma ampla disponibilidade de dados experimentais de adsorção de gases neste material (HAMON *et al.*, 2010; GRAJCIAR *et al.*, 2011; NOBAR e FAROOQ, 2012).

Figura 4.1 – Estrutura da CuBTC visualizada na direção [1 0 0]. Em branco: hidrogênio; cinza: carbono; rosa: cobre e vermelho: oxigênio.



Para as simulações, a célula unitária da Cu-BTC foi construída a partir de dados cristalográficos (Difração de raios X) reportados por CHUI *et al.* (1999), possuindo uma célula unitária cúbica e cristalina com o grupo espacial F3-3m. Conforme mostrado na Figura 1, a estrutura é composta por *clusters* de $\text{Cu}_2(\text{OOC})_4$ com dímeros de cobre ligados aos ligantes tridentados benzeno-1,3,5-tricarboxilato, formando uma estrutura tridimensional com duas cavidades: uma central octaédrica com seção quadrática de diâmetro de 9 Å e oito tetraédricas laterais de seção quadrática de diâmetro de 5 Å, os quais estão conectados aos canais principais por janelas triangulares de 3,5 Å de diâmetro (WANG *et al.*, 2008). A unidade $\text{Cu}_2(\text{OOC})_4$ é conhecida como *paddle-wheel* (em português “pá de moinho”), sendo comum a outras MOFs a base de cobre, como por exemplo a PCN-14, e está mostrada na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Estrutura da unidade $\text{Cu}_2(\text{OOC})_4$. Os átomos de carbono são mostrados em cinza, os átomos de hidrogênio em branco, e os átomos de oxigênio e cobre estão em vermelho e rosa, respectivamente. Identificação dos carbonos C_1 , C_2 e C_3 [adaptado de GONÇALVES (2014)].



Durante a realização das simulações, a estrutura da Cu-BTC foi considerada rígida. O uso de estruturas rígidas tem se mostrado preciso o suficiente para estudar a adsorção de pequenas moléculas nesta estrutura à temperatura ambiente (MARTIN-CALVO *et al.*, 2008; GARCIA-PEREZ *et al.*, 2009; CALERO *et al.*, 2011). O desenvolvimento de modelos flexíveis de confiança para MOFs ainda é extremamente complexo. Além disso, em geral, a flexibilidade é efetivamente incluída na parametrização de modelos rígidos (GUTIÉRREZ-SEVILLANO *et al.*, 2011). Portanto, se não há grandes alterações estruturais, é desejável a utilização de uma estrutura rígida em vez de um modelo flexível (DUBBELDAM *et al.*, 2007; GARCIA-SANCHEZ *et al.*, 2010).

Os parâmetros de Lennard-Jones que descrevem as interações energéticas da estrutura da CuBTC foram retirados do campo de força genérico DREIDING (MAYO *et al.*, 1990) à exceção do cobre, cujos parâmetros foram obtidos do campo de força Universal (UFF) (RAPPÉ *et al.*, 1992) (ver Tabela 4.1). Finalmente, as cargas foram obtidas a partir de YANG e ZHONG (2006) e os carbonos com diferentes cargas estão indicados na Figura 4.2.

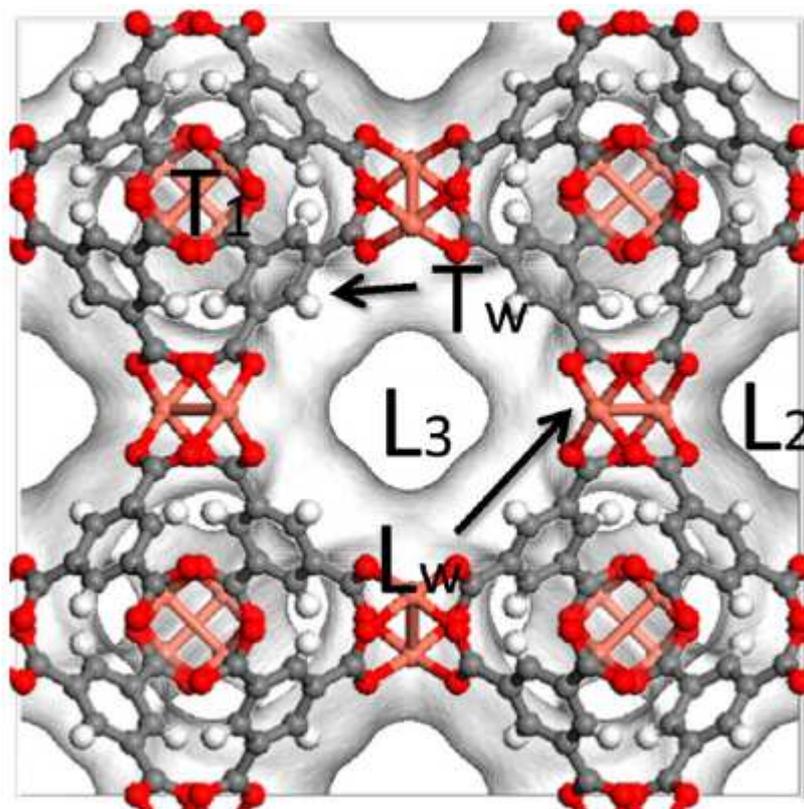
Tabela 4.1 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para Cu-BTC.

Átomo	$\epsilon/k_B(K)$	σ (Å)	Carga (e)
Cu	2,518	3,114	1,248
O	48,190	3,030	-0,624
H	7,650	2,850	0,156
C ₁	47,860	3,470	0,494
C ₂	47,860	3,470	0,130
C ₃	47,860	3,470	-0,156

4.2.1.1. Sítios de adsorção da Cu-BTC

GUTIÉRREZ-SEVILLANO *et al.* (2013) identificaram cinco sítios preferenciais de adsorção na Cu-BTC (ver Figura 4.3), definindo-os como: T₁, pequenas cavidades tetraédricas definidas como esferas com 9,5 Å de diâmetro; L₂ e L₃, grandes cavidades definidas como esferas de 12 Å de diâmetro com superfície interna contornada por anéis de benzeno e localizada nos poros com os átomos de cobre do BTC apontando para o centro do poro, respectivamente; Tw, janela que comunica as cavidades T₁ e L₃, e: Lw, que comunica as grandes cavidades (L₂ e L₃).

Figura 4.3 – Estrutura da Cu-BTC mostrando os sítios preferenciais de adsorção [adaptado de GUTIÉRREZ-SEVILLANO *et al.* (2013)].



4.2.2. Líquidos Iônicos

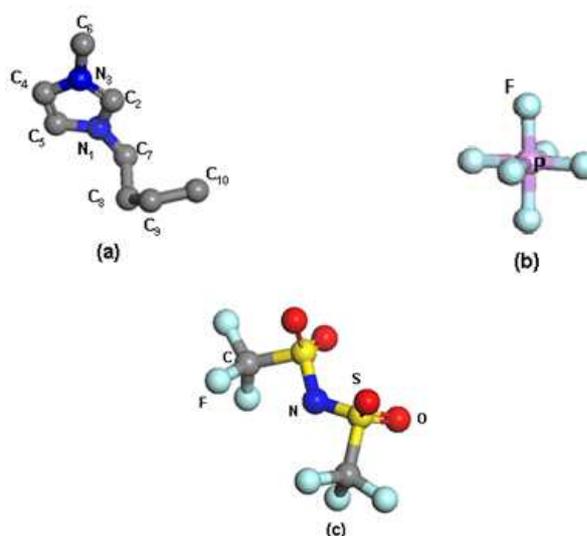
Neste trabalho, foram estudados dois líquidos iônicos variando-se o ânion para avaliar seu efeito na adsorção de CO₂ em adsorventes impregnados. O cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM) foi considerado para ambos os líquidos iônicos. Por sua vez, os ânions considerados foram o hexafluorofosfato (PF₆) e o bis(trifluorometilsulfonil)imida (Tf₂N). Para formar o líquido iônico, um cátion é combinado com um ânion. As combinações realizadas neste estudo são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Líquidos iônicos.

Cátion	Ânion	Líquido iônico	Código
BMIM	PF ₆	hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio	BMIM-PF ₆
BMIM	Tf ₂ N	bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metil-imidazólio	BMIM-Tf ₂ N

Os modelos moleculares dos líquidos iônicos considerados são mostrados na Figura 4.2. As geometrias para o cátion BMIM e o ânion PF₆ foram obtidas de SHAH e MAGGIN (2004) e as coordenadas de cada átomo estão descritas na Tabela A.1 no Apêndice A. Para o ânion Tf₂N, foi utilizado o trabalho de KELKAR e MAGGIN (2007) como base para obter parâmetros de torção, comprimento e ângulo de ligação. No entanto, recorreu-se ao pacote Dmol3 do software Cerius2 – Accelrys Inc. para otimização da geometria.

Figura 4.4 – Representação molecular dos líquidos iônicos usados neste trabalho: (a) BMIM; (b) PF₆; (c) Tf₂N.



O cátion BMIM é constituído por grupos metil e butil flexíveis ligados a uma parte aromática, que por sua vez é modelada como sendo um anel rígido. O ânion Tf₂N é considerado completamente flexível enquanto o ânion PF₆ é modelado como sendo uma molécula rígida. Com a consideração de partes flexíveis no cátion e no ânion Tf₂N, faz-se

necessária a introdução de parâmetros de campo de força para as interações intramoleculares. Para o cátion, a Equação 4.3 descreve o potencial de interações para as torções. Os parâmetros requeridos para a Equação 4.3 são indicados na Tabela A.2 do apêndice A (SHAH e MAGGIN, 2004).

$$v(\varphi) = v_0 + \frac{1}{2}v_1(1 + \cos(\varphi)) + \frac{1}{2}v_2(1 - \cos(2\varphi)) + \frac{1}{2}v_3(1 + \cos(3\varphi)) \quad (4.3)$$

Já para o Tf₂N, a Equação 4.4 descreve o potencial de interações para as torções. Os parâmetros requeridos para esta equação estão listados nas Tabelas A.3 – A.5.

$$\Phi_{\text{int}} = \sum_{\text{ligações}} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angulos}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{diédros}} k_\chi [1 + \cos(n\chi - \delta)] \quad (4.4)$$

As cargas, os parâmetros de campo de força intramoleculares e de Lennard-Jones para os líquidos iônicos foram retirados dos seguintes trabalhos: EMIM (SHAH e MAGGIN, 2004); PF₆ (SHAH e MAGGIN, 2004), e; Tf₂N (KELKAR e MAGGIN, 2007). O conjunto completo dos parâmetros de Lennard-Jones e cargas estão listados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para o BMIM.

Átomo	$\epsilon/\text{K}_B(\text{K})$	$\sigma (\text{Å})$	Carga (e)
N ₁	85,394	3,250	+0,111
N ₃	85,394	3,250	+0,133
C ₂	53,281	3,880	+0,233
C ₄	53,281	3,880	+0,040
C ₅	53,281	3,880	-0,010
C ₆	104,036	3,775	+0,183
C ₇	59,295	3,905	+0,195
C ₈	59,295	3,905	+0,066
C ₉	59,295	3,905	+0,128
C ₁₀	88,040	3,905	-0,043

Tabela 4.4 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para os ânions.

Átomo	$\epsilon/K_B(K)$	σ (Å)	Carga (e)
PF₆			
P	2,518	3,114	+1,248
F	48,190	3,030	-0,624
Tf₂N			
N	85,548	3,25	-0,66
S	125,806	3,55	1,02
C	33,213	3,5	0,35
O	105,677	2,96	-0,53
F	26,671	2,95	-0,16

4.2.3. Adsorativos

4.2.3.1. Dióxido de carbono

Para o dióxido de carbono foi adotado um modelo exaustivamente utilizado na literatura em estudos teóricos de adsorção em sólidos porosos. Utilizou-se o modelo três centros proposto por HARRIS e YUNG (1995) (ver Figura 4.5), considerando a distância de ligação C-O igual a 1,149 Å. Para reproduzir o momento quadrupolar do CO₂, foram colocadas cargas adequadas em cada átomo. Os parâmetros de Lennard-Jones e as cargas estão descritos na Tabela 4.5.

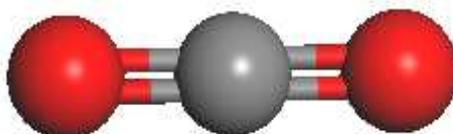
Figura 4.5 – Representação da molécula de CO₂. Carbono em cinza e oxigênio em vermelho.

Tabela 4.5 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para o CO₂.

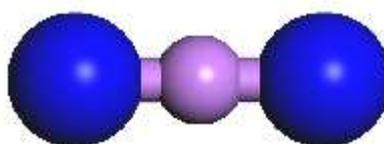
Átomo	$\epsilon/K_B(K)$	σ (Å)	Carga (e)
C	28,129	2,757	+0,651
O	80,507	3,033	-0,326

4.2.3.2. Metano

O metano foi modelado através de uma descrição do tipo átomo unitário (AU), que considera o grupo CH₄ como um pseudo-átomo com um único centro de interação, considerando os parâmetros reportados originalmente por MARTIN e SIEPMANN (1998), extraídos do tradicional campo de força TraPPE. Essa abordagem trata o metano como uma esfera rígida sem a presença de cargas e com potencial bem definido ($\sigma = 3,73$ Å e $\epsilon/K_B = 148,0$ K).

4.2.3.3. Nitrogênio

Para representar a molécula de N₂, foi utilizado um modelo com três centros de cargas desenvolvido por MURTHY *et al.* (1980). O mesmo apresenta uma distância de ligação N-N igual a 1,098 Å (ver Figura 4.6) e um ponto de carga no centro da molécula. Essa estratégia emula um centro de carga positiva, porém não apresenta interação de van der Waals com os demais átomos e é capaz de prever bem propriedades físico-químicas do nitrogênio, como densidade e curva de equilíbrio líquido-vapor.

Figura 4.6 – Representação da molécula de N₂. Nitrogênio em azul e ponto de carga em lilás.

Dessa forma, através da colocação de cargas negativas nos átomos de nitrogênio, e uma carga positiva no centro de massa da molécula, é possível reproduzir o momento quadrupolar da molécula de nitrogênio (MURTHY *et al.*, 1980). Os parâmetros e cargas utilizados seguem na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para o N₂.

Átomo	$\epsilon/K_B(K)$	σ (Å)	Carga (<i>e</i>)
N	36,4	3,32	-0,405
Ponto de carga	-	-	+0,810

4.3. Impregnação do adsorvente

O processo de impregnação dos líquidos iônicos sobre a MOF CuBTC foi realizado utilizando o ensemble NVT. As impregnações foram realizadas a 298 K em concentrações crescentes de líquido iônico sobre a estrutura do material. Foram adicionados cátions e ânions (em igual proporção) do líquido iônico na célula unitária da CuBTC. Essa abordagem faz com que as moléculas de LI sejam posicionadas em sítios preferenciais (baixa energia) dentro da célula unitária, de forma que a estrutura resultante seja energeticamente minimizada.

Para o líquido iônico BMIM-PF₆, foram incorporadas 3, 8 e 15 moléculas de líquido iônico por célula unitária do adsorvente, enquanto que para o BMIM-Tf₂N foram incorporadas 3, 8 e 10 moléculas de líquido iônico por célula unitária do adsorvente. Observou-se que a concentração de 10 e 15 moléculas de LI/CU representou a capacidade máxima impregnada atingida na simulação para o BMIM-Tf₂N e BMIM-PF₆, respectivamente.

Para comparar as concentrações impregnadas por simulação com dados experimentais, é necessário expressar as concentrações simuladas em frações mássicas (massa de líquido/massa de estrutura impregnada) utilizando a massa molar de cada estrutura impregnada assim como a da Cu-BTC pura.

4.4. Isotermas de adsorção e seletividade

As estruturas dos adsorventes impregnados foram avaliadas quanto à adsorção mono e multicomponente de CO₂, CH₄, N₂. As isotermas monocomponente foram avaliadas no intervalo de pressão 0,01 a 10 bar a 298 K. Para os ensaios multicomponentes foram simuladas misturas binárias equimolares de CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ em função da pressão. Para as misturas binárias foi avaliada a seletividade de adsorção para investigar a preferência de adsorção de CO₂ em relação ao outro componente da mistura.

A seletividade de adsorção de um componente em relação ao outro é o parâmetro mais importante para aplicações industriais e reflete a eficiência de separação (USTINOV *et al.*, 2004; BELMABKHOUT e SAYARI, 2009). Um grande valor da seletividade indica adsorção preferencial de um dos componentes da mistura (componente A) em relação ao outro (componente B).

A seletividade (S) do dióxido de carbono em relação ao metano ou nitrogênio foi calculada a partir da Equação 4.5:

$$S = \frac{\left(\frac{x_{CO_2}}{y_{CO_2}} \right)}{\left(\frac{x_i}{y_i} \right)} \quad (4.5)$$

no qual x_{CO_2} e y_{CO_2} são as frações molares de CO₂ nas fases adsorvida e gasosa, respectivamente, enquanto x_i e y_i são as frações molares de N₂ ou CH₄ nas fases adsorvida e gasosa, respectivamente.

4.4.1. Cálculo do volume livre acessível

As isotermas de adsorção obtidas por simulação molecular são dadas em termos de quantidade adsorvida absoluta. Assim, os dados de adsorção obtidos por simulação devem ser convertidos para grandezas em excesso a fim de serem comparáveis às isotermas obtidas experimentalmente. A quantidade adsorvida em excesso é definida como sendo o número de moléculas nos poros do adsorvente menos o número de moléculas que ocuparia o volume livre sob as condições de T e P do gás na fase fluida. Matematicamente, a quantidade adsorvida em excesso (n_{ex}) e absoluta (n_{abs}) estão relacionadas pela seguinte equação:

$$n_{ex} = n_{abs} - V^g \rho^g \quad (4.6)$$

onde ρ^g é a densidade da fase gás do adsorativo, V^g é o volume de poro acessível ao adsorativo na fase gasosa (HEUCHEL *et al.*, 1999; GUTIÉRREZ-SEVILLANO *et al.*, 2011).

Assim, infere-se que é necessário determinar o volume poroso livre do adsorvente para converter os dados absolutos em excesso. Para determinar o volume poroso do adsorvente utilizamos a abordagem de CONNOLLY (1983), a qual consiste no contato de uma molécula sonda percorrendo tangencialmente os átomos da estrutura do adsorvente em diversas direções de modo a descrever a superfície do sistema com base na área da superfície de Van der Waals (LIMA, 2012). Utilizamos o CO₂ em sua forma esférica rígida com raio de Van der Waals igual a $\sigma_{ss}/2$. O modelo de átomo unitário adotado para CO₂ foi de VISHNYAKOV *et al.* (1999) cujo parâmetro geométrico é $\sigma_{ss} = 3.6481 \text{ \AA}$. Finalmente, o número total de moléculas presentes no volume poroso (densidade do gás) foi determinado pela equação de estado de Peng-Robinson.

4.5. Detalhes da Simulação

As simulações de Monte Carlo no ensemble canônico (NVT) e grande canônico (GCMC) foram realizadas utilizando o pacote Sorption do software comercial Cerius2 – Accelrys Inc. No ensemble canônico, o número de moléculas, a temperatura e o volume do sistema são fixos e varia-se o potencial químico e a pressão do sistema. Movimentos típicos de rotação e translação das moléculas são inseridos nessa etapa. Já no *ensemble* grande canônico, o potencial químico, o volume e a temperatura do sistema são fixados, variando-se apenas o número de moléculas em função da pressão do sistema. Movimentos de rotação, translação inclusão e exclusão de moléculas são realizados até que o equilíbrio do sistema seja atingido. Para a adsorção monocomponente, foram usados $1,0 \times 10^6$ passos de equilíbrio e $2,0 \times 10^6$ passos de produção, enquanto para as isotermas binárias (CO₂/CH₄ e CO₂/N₂) utilizaram-se $4,0 \times 10^6$ e 50×10^6 passos de equilíbrio e de produção, respectivamente. O método de Ewald foi utilizado para cálculo das contribuições eletrostáticas com distância de corte de $15,5 \text{ \AA}$ para interações e precisão de $0,001 \text{ kcal mol}^{-1}$. Os ensaios foram realizados utilizando apenas uma célula unitária da Cu-BTC sendo considerada rígida e com condições periódicas em todas as direções.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos de adsorção em Cu-BTC impregnada com líquidos iônicos. Inicialmente, vamos apresentar os resultados dos experimentos de impregnação, caracterização e adsorção de CO₂ para investigar se de fato a adsorção de CO₂ é melhorada, tal como sugerido por estudos de simulação molecular prévios da literatura. Uma vez que nossos dados experimentais não podem ser comparados com os dados simulados existentes (pois estes foram calculados para espécies de líquidos iônicos diferentes das utilizadas neste estudo), apresentamos também os resultados dos estudos de simulação molecular.

5.1. Resultados Experimentais

Nessa seção, serão apresentados os resultados obtidos no âmbito experimental. Os dados de caracterização tais como difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica com espectrometria de massa (TGA-MS), análise elementar (CHNS), espectrofotometrias de absorção ao infravermelho (IR-ATR) e análise textural (isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K) são inicialmente mostrados. Por fim, apresentam-se isotermas de adsorção da Cu-BTC modificada por líquidos iônicos para adsorção de CO₂.

5.1.1. Caracterização

5.1.1.1. Caracterização textural

As amostras de Cu-BTC impregnadas com líquidos iônicos (BMIM-PF₆ e BMIM-Tf₂N) a diversas concentrações (1, 5 e 10 % em massa) foram preparadas e denominadas por Cu-BTC-LI-C, onde: LI é o tipo do ânion do líquido iônico, uma vez que o cátion é sempre o mesmo (BMIM), e C é a concentração em massa de LI na solução utilizada no processo de impregnação. Os materiais foram caracterizados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K em relação às suas propriedades texturais, a saber: área superficial específica (A_{BET}), volume de microporos (V_{MP}) e volume total de poros (V_P). A Tabela 5.1 sumariza as propriedades texturais das amostras impregnadas e da matriz comercial (Cu-BTC pura).

A partir da Tabela 5.1, observa-se que o procedimento de impregnação reduziu os valores de superfície específica, volume de microporos e volume total de poros em relação à matriz Cu-BTC. Além disso, quanto maior a concentração de LI na solução impregnante, maior é a redução dos parâmetros texturais (exceto Cu-BTC-Tf₂N-5%). Este comportamento sugere que as moléculas de LI bloqueiam ou preenchem os poros da MOF Cu-BTC como resultado do processo de impregnação, impedindo o acesso das moléculas de N₂. O procedimento de impregnação usando concentração de 10% em peso de PF₆ resultou em uma redução de mais de 80% da superfície específica (280 m²/g) em relação a Cu-BTC de partida (1486 m²/g).

Tabela 5.1 – Propriedades texturais da Cu-BTC pura e impregnada com líquido iônico.

Amostra	A _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	V _{MP} * (cm ³ /g)
Cu-BTC	1486	0,84	0,72
Cu-BTC-PF ₆ -1%	1336	0,70	0,66
Cu-BTC-PF ₆ -5%	1205	0,65	0,59
Cu-BTC-PF ₆ -10%	280	0,44	0,13
Cu-BTC-Tf ₂ N-1%	1311	0,67	0,65
Cu-BTC- Tf ₂ N- 5%	1349	0,76	0,65

*Modelo de Dubinin-Radushkevich

A Cu-BTC é um material cristalino microporoso e, portanto, exibe isoterma do tipo Ib (ROUQUEROL *et al.*, 2013). Conforme observado nas Figuras 5.1 a 5.3, os materiais apresentam um alto volume adsorvido a pressões muito baixas atingindo praticamente a capacidade máxima de adsorção. Além disso, as isotermas praticamente não apresentam

histerese. As isotermas de adsorção e dessorção para Cu-BTC apresentam uma leve histerese entre as pressões relativas 0,5 e 1. Este comportamento pode ser atribuído ao fato do material não ser totalmente cristalino ou haver condensação capilar entre as partículas de Cu-BTC (espaços intersticiais) em pressões relativas próximas à unidade. Estes dois fatores também podem levar à diferença observada entre o volume de microporos (0,72) e o volume total (0,84).

Analisando as isotermas para a amostra Cu-BTC-PF₆-10%, nota-se que há um segundo aumento acentuado do volume adsorvido sob pressões relativas próximas a 0,9, típica da formação de macroporos. Contudo, o processo de impregnação não resulta na formação de macroporos, de modo que não explica o porquê de tal aumento de adsorção. Tal aumento pode ser devido a espaços intersticiais entre as partículas (grãos) de adsorvente sob análise.

Figura 5.1 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K em Cu-BTC.

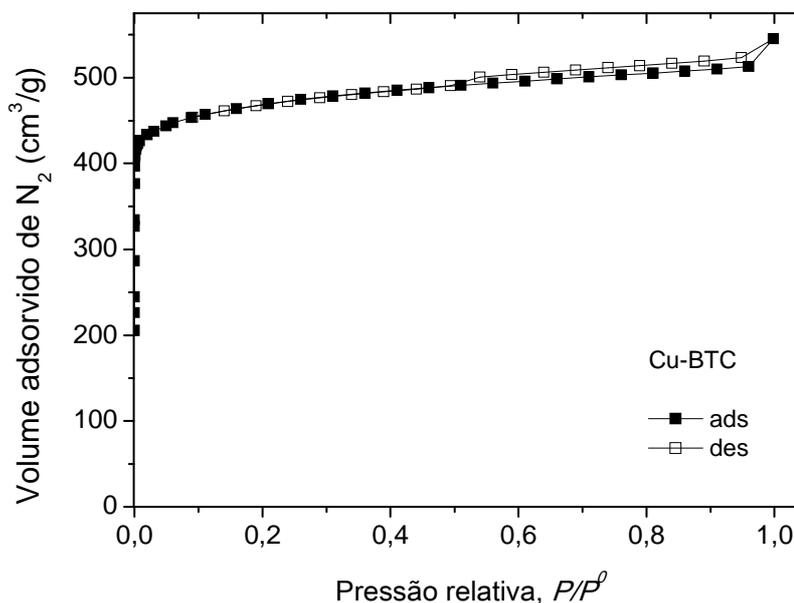


Figura 5.2 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K em Cu-BTC impregnado por BMM-PF₆.

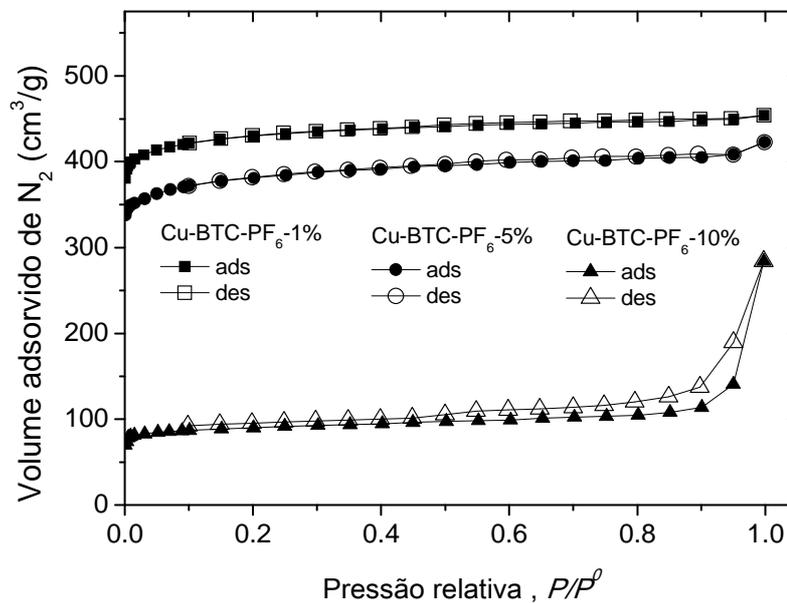
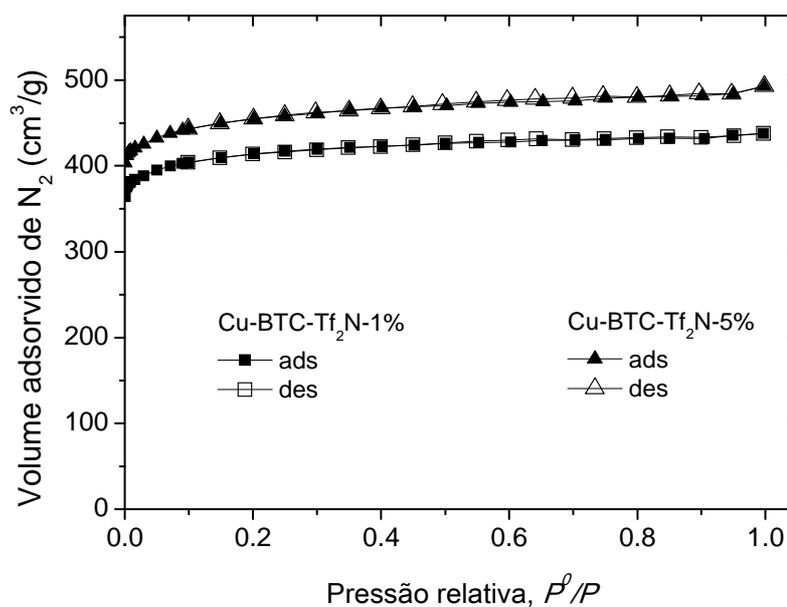


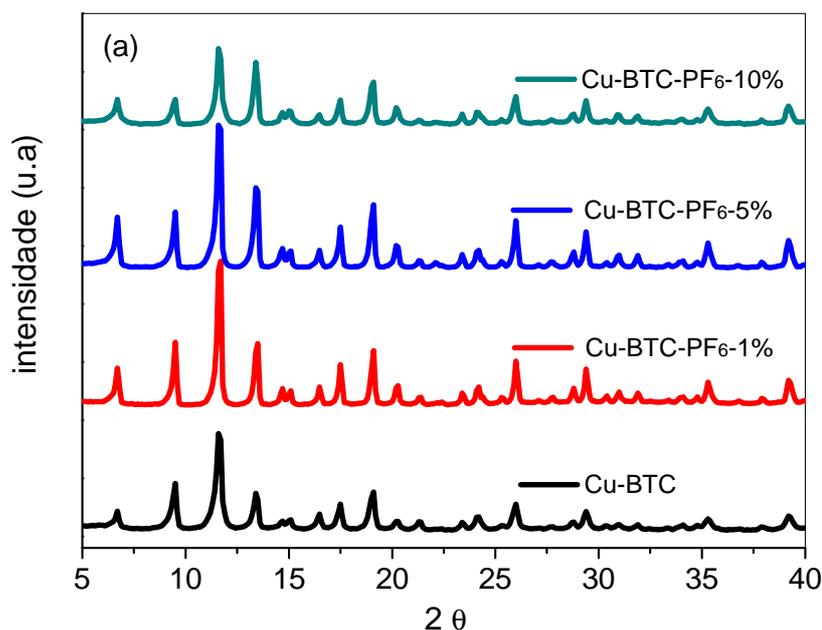
Figura 5.3 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K em Cu-BTC impregnada com BMIM-Tf₂N.

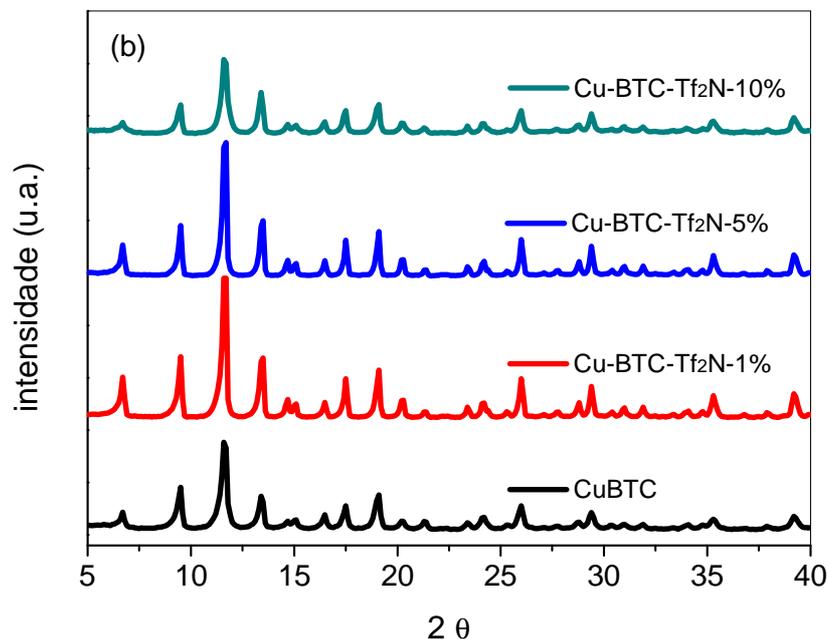


5.1.1.2. Difração de Raio X

A análise de difração de raios X (DRX) foi utilizada para verificar se a cristalinidade das amostras era mantida após o processo de impregnação. A Figura 5.4 mostra o difratograma de raios X das amostras de Cu-BTC pura e das impregnadas. É possível observar a presença de planos cristalinos em 2θ referentes a $6,5^\circ$, $9,4^\circ$, 12° , $13,4^\circ$, 15° , $17,5^\circ$, 19° e $20,5^\circ$, relacionados com a rede cristalina cúbica de acordo com o grupo espacial Fm-3m, dos planos (111), (200), (220), (222), (400), (420), (422), (440) e (442), respectivamente (PANELLA *et al.*, 2006; GASCON *et al.*, 2008). Estes resultados sugerem que o procedimento de impregnação mantém os materiais cristalinos.

Figura 5.4 – Difratogramas de raios X da Cu-BTC pura e impregnada com líquido iônico: (a) BMIM-PF₆; (b) BMIM-Tf₂N.





5.1.1.3. Análise termogravimétrica e de espectroscopia de massa

A análise termogravimétrica combinada com espectrometria de massa foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica e os produtos de decomposição das amostras impregnadas com 5 m% de líquido iônico. As curvas TGA e DTG (diferencial da perda de massa em relação à temperatura) e de espectrometria de massa para as amostras Cu-BTC-PF₆-5% e Cu-BTC-Tf₂N-5% são mostradas nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente. Para efeito comparativo, a curva TGA para Cu-BTC (Basolite C300, BASF) reportada na literatura também é mostrada (NOBAR e FAROOQ, 2012). Os autores obtiveram a curva TGA a pressão atmosférica sob fluxo de hélio, aquecendo a amostra desde temperatura ambiente a 400 °C. A descrição dos vários eventos de perda de massa em função do intervalo de temperatura está condensada na Tabela 5.2.

Analisando a curva TG da Cu-BTC, observa-se que até 100 °C houve uma perda de massa de 30%, o que indica o teor de água nos cristais de Cu-BTC hidratado. Até 127 °C, a perda de massa é de 37%, que é atribuída à umidade remanescente e outras impurezas que estavam adsorvidas. Contudo, a partir daí, a Cu-BTC apresenta estabilidade térmica sem perda de massa até 318 °C. Acima de 300 °C, observa-se que há uma acentuada perda de massa, que pode ser atribuída à degradação da estrutura da MOF Cu-BTC, com volatilização da parte orgânica

(ligante). A 400 °C, a perda de massa total é de 62%, restando apenas a parte inorgânica do adsorvente.

As curvas de TGA para as amostras impregnadas apresentaram perfis similares à da Cu-BTC sem modificação. Contudo, apresentaram mais eventos de perda de massa. Para a Cu-BTC-PF₆-5% até 100 e 150 °C é observada perda de massa de 20 e 40%, respectivamente. Tais perdas não devem ser exclusivamente devidas à umidade e muito provavelmente são também devidas às moléculas do BMIM-PF₆ que volatilizam. Analisando os sinais do espectrômetro de massa, os quais foram monitorados simultaneamente, observa-se que, mesmo em temperaturas de até 100 e 150 °C, há picos referentes aos átomos de flúor e fósforo oriundos do líquido iônico impregnado (Figura 5.5(b)). Entre 150 e 285 °C, observa-se uma pequena perda de massa (~3%) e, a partir daí, observa-se que há uma acentuada perda de massa, de aproximadamente 72% até 400 °C. Acima de 400 °C, observa-se também que há mais picos referentes aos átomos de flúor e fósforo, o que leva a crer que parte do LI também se depositou dentro das cavidades do material estando fortemente ligado à sua estrutura porosa. Além disso, há os primeiros picos referentes aos átomos de cobre, o que caracteriza a total degradação da estrutura da MOF Cu-BTC. Resultados similares foram obtidos para a amostra Cu-BTC-Tf2N-5%.

Figura 5.5 – Cu-BTC-PF₆-5%: (a) Análise termogravimétrica; (b) espectroscopia de massa.

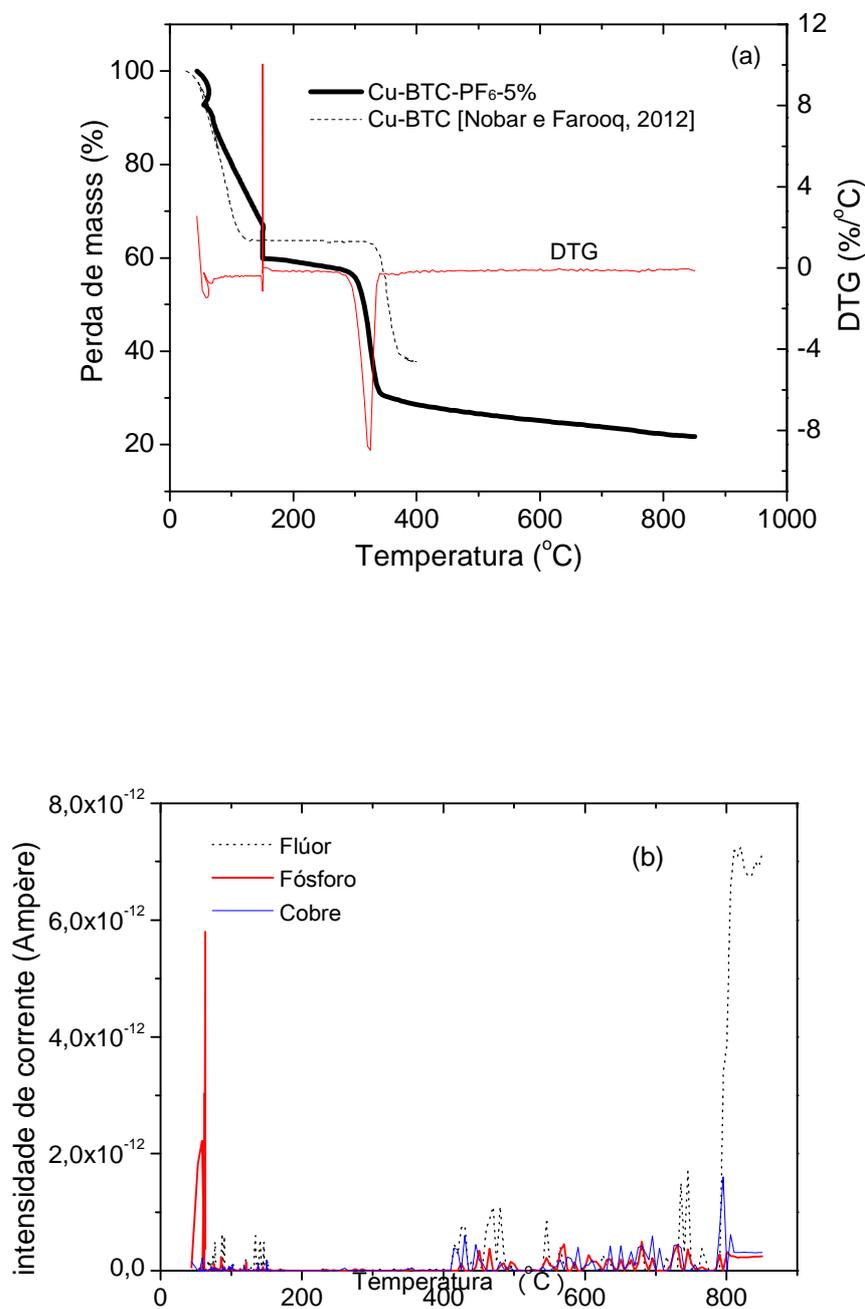


Figura 5.6 – Cu-BTC-Tf₂N-5%: (a) Análise termogravimétrica; (b) espectroscopia de massa.

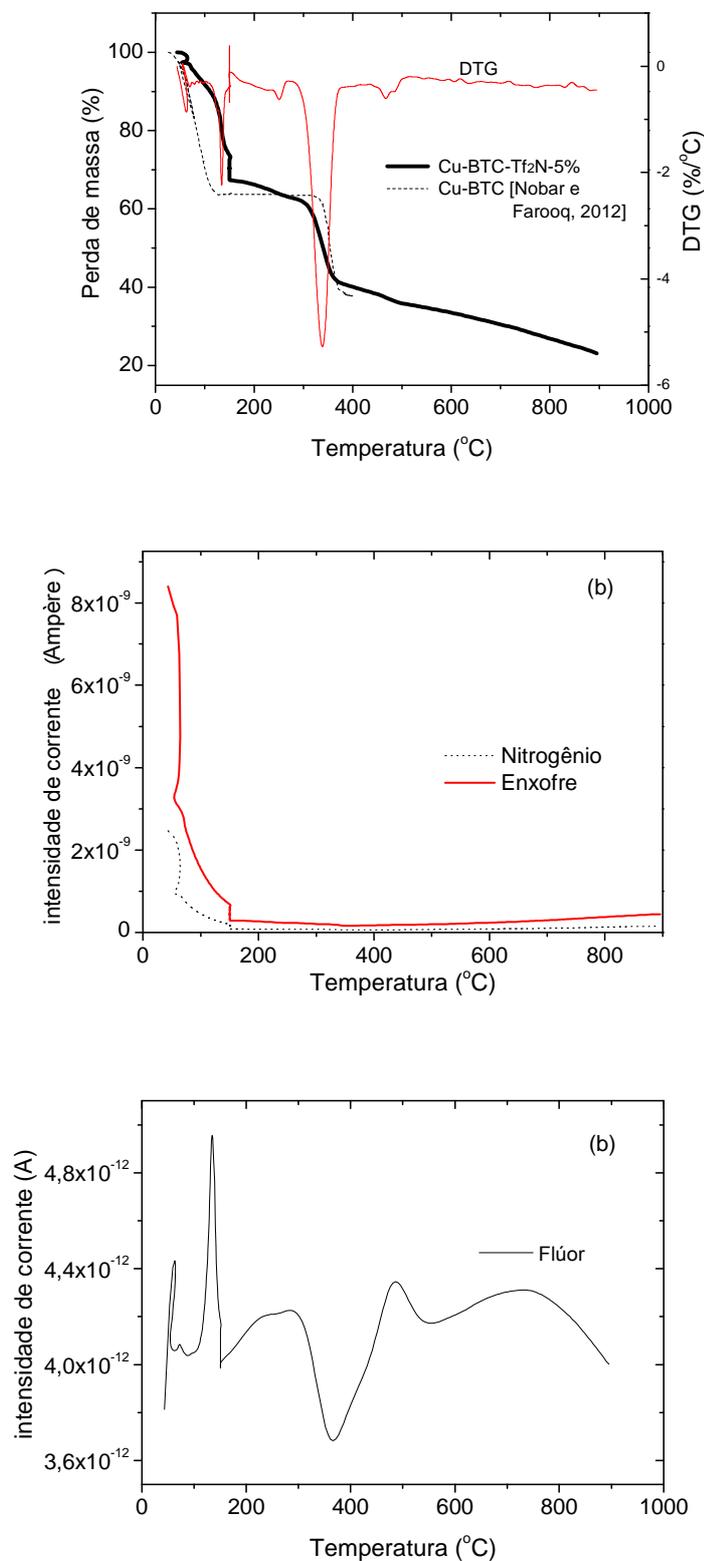


Tabela 5.2 – Resumo das perdas de massa obtidas a partir das curvas TGA.

Amostra	Temperatura, °C	Perda de Massa, %	Perda de Massa Acumulada, %	Perda de Massa Total, %
Cu-BTC	27 – 100	30	30	62
	100 – 127	7	37	
	127 – 318	~0	37	
	318 – 400	25	62	
Cu-BTC-PF₆-5%	43 – 100	20	20	78
	100 – 150	20	40	
	150 – 285	3	43	
	285 – 400	29	72	
	400 – 800	6	78	
Cu-BTC-Tf₂N- 5%	43 – 100	9	9	73
	100 – 150	24	33	
	150 – 285	4	37	
	285 – 400	23	60	
	400 – 800	13	73	

Analisando, por sua vez, a amostra Cu-BTC-Tf₂N-5% observa-se que a curva de TGA é similar à da Cu-BTC-PF₆-5%. Até 100 e 150 °C, houve perdas de massa de 9 e 33%, respectivamente. As curvas de espectroscopia de massa obtida simultaneamente mostram quantidade apreciável de átomos de nitrogênio, enxofre e flúor até 150 °C, que indicam que a

perda de massa é devida à saída de BMIM-Tf₂N, além de umidade. Estes resultados são indicativos de que uma fração significativa do LI tenha se depositado apenas na superfície mais externa do material. Ainda na Figura 5.6(b), há picos largos devido aos átomos de flúor em todo intervalo de temperatura.

Observa-se uma pequena perda de massa (4%) entre 150 e 285 °C. Acima de 285 °C, observa-se que há elevada perda de massa com perda de massa total de 60% a 400 °C.

Note que as curvas TGA para as amostras impregnadas não apresentam um patamar em um intervalo de temperatura em que a massa da amostra seja aproximadamente constante, tal como é observado para Cu-BTC (entre 127–318 °C). Estes resultados apontam para a baixa estabilidade térmica dos materiais impregnados com líquidos iônicos. Ressalte-se que esta análise foi realizada a baixas pressões (5 mbar), condição que favorece a volatilização de espécies fracamente adsorvidas a temperaturas mais baixas que à pressão atmosférica.

5.1.1.4. Análise elementar

Análise elementar foi realizada para avaliar a concentração de líquido iônico efetivamente impregnado na Cu-BTC. Assim, foi determinada a fração mássica total dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Os resultados estão mostrados na Tabelas 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3 – Análise elementar de Cu-BTC impregnada com BMIM-PF₆.

Amostra	N	C	H	BMIM-PF ₆
	(g/100g de amostra)			%LI (g LI/g amostra)*
Cu-BTC	0	31,43	3,74	0
Cu-BTC-PF ₆ -1%	0	38,18	3,83	0
Cu-BTC-PF ₆ -5%	0,51	36,52	3,88	5,2
Cu-BTC-PF ₆ -10%	1,37	29,23	2,95	13,9

$$*\%LI = \%N \frac{\text{g N}}{100 \text{ g amostra}} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol LI}}{2 \text{ mol N}} \times 284,16 \frac{\text{g LI}}{\text{mol LI}} \times 100$$

Tabela 5.4 – Análise elementar de Cu-BTC impregnada com BMIM-Tf₂N.

Amostra	N	C	H	BMIM-Tf ₂ N
	(g/100g de amostra)			%LI (g LI/g amostra)
Cu-BTC	0	31,43	3,74	0
Cu-BTC-Tf ₂ N- 1%	0,12	35,91	3,91	1,2
Cu-BTC- Tf ₂ N -5%	0,48	35,7	4,04	4,8
Cu-BTC- Tf ₂ N -10%	1,07	29,94	3,03	10,7

$$*\%LI = \%N \frac{gN}{100 \text{ g amostra}} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14g} \times \frac{1 \text{ mol LI}}{3 \text{ mol N}} \times 419,36 \frac{g LI}{\text{mol LI}} \times 100$$

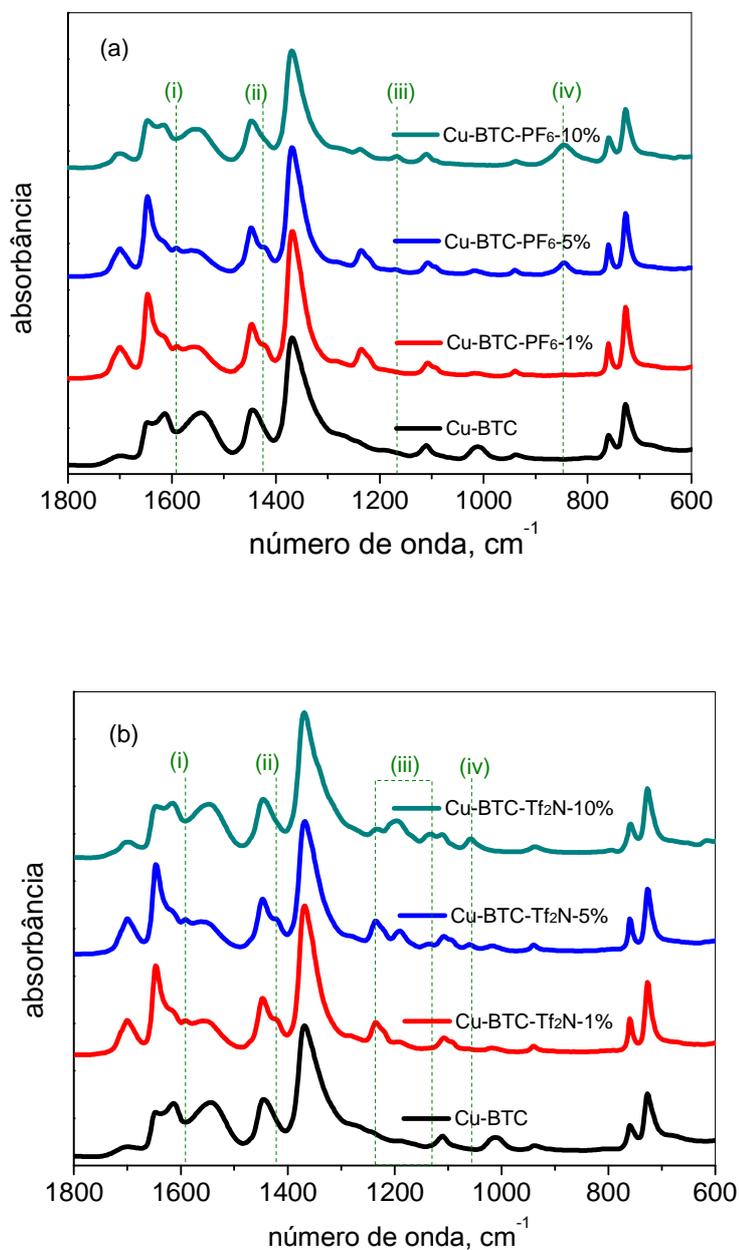
Os dados de análise elementar para a matriz Cu-BTC não apresenta nitrogênio em sua composição. Assim, para as amostras impregnadas com BMIM-PF₆, a fração de nitrogênio é devida somente ao LI (C₈H₁₅N₂PF₆). Assim, com base na composição de nitrogênio e usando a massa molar do nitrogênio e do BMIM-PF₆ foi possível estimar a fração mássica do LI impregnado, conforme mostrado na Tabela 1. Para a amostra impregnada com 1% de BMIM-PF₆, a concentração de nitrogênio ficou abaixo do nível de detecção da análise já que experimentos de espectroscopia (ítem 5.1.1.5) demonstraram a presença de LI na superfície da amostra. Para as amostras impregnadas nas concentrações de 5 e 10%, foram encontradas concentrações impregnadas de 5,2 e 13,9 m% demonstrando que o LI foi exitosamente incorporado ao MOF Cu-BTC. As diferenças entre as concentrações impregnada (10%) e a medida por análise elementar (13,9%) pode ser atribuída a um erro experimental na etapa de impregnação.

Para as amostras impregnadas com BMIM-Tf₂N, similarmente, todo o nitrogênio nas amostras é devido ao LI (C₁₀H₁₅N₃F₆S₂O₄). Assim, com base na composição do nitrogênio e usando sua massas atômica assim como a massa molar do BMIM-Tf₂N foi possível estimar a fração mássica de BMIM-Tf₂N impregnada na superfície.

5.1.1.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR-ATR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho pelo método de refletância total atenuada (IR-ATR) foi utilizada para verificar a presença de grupos funcionais na superfície das amostras impregnadas.

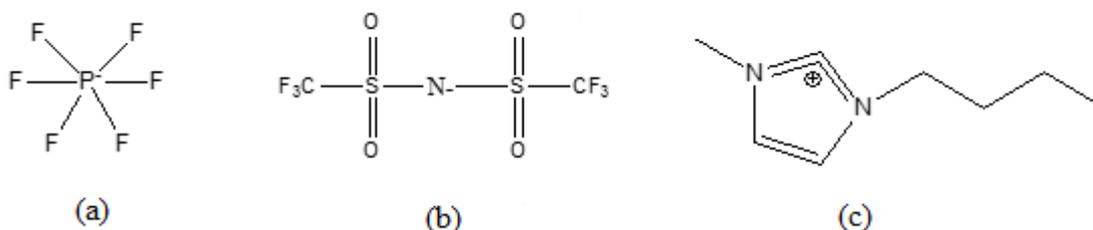
Figura 5.7 – Espectro para Cu-BTC impregnada: (a) BMIM-PF₆; (b) Cu-BTC-Tf₂N.



Analisando os espectros mostrados na Figura 5.7, é possível observar que os principais picos da matriz estão presentes nos materiais impregnados. Este resultado indica que o processo de impregnação não modifica as ligações químicas que constituem o suporte. Analisando as amostras impregnadas com o LI BMIM-PF₆ (Figura 5.7(a)), observa-se bandas identificadas de (i) a (iv), que correspondem à presença do BMIM-PF₆, a saber: (i) 1591 cm⁻¹, banda característica do estiramento da ligação C=N; (ii) 1424 cm⁻¹, banda característica do estiramento da ligação C=C; (iii) 1167 cm⁻¹, banda característica do estiramento da ligação C-H do BMIM, e; (iv) 847 cm⁻¹, banda característica da vibração combinada do PF₆ e da ligação P-F (HE *et al.*, 2013). Tais grupos funcionais estão presentes na estrutura da molécula do BMIM-PF₆ (ver Figura 5.8).

Para as amostras impregnadas com o LI BMIM-Tf₂N, as bandas identificadas de (i) a (iv) são relativas ao estiramento (i, ii e iii) e deformação angular (iv) das ligações presentes na estrutura deste líquido iônico: 1591 cm⁻¹ (C=N), (ii) 1421 cm⁻¹ (C=C), (iii) 1236-1130 cm⁻¹ (C-F) e (iv) 1055 cm⁻¹ (S=O) (KANEHASHI *et al.* 2013).

Figura 5.8 – Estruturas das espécies constituintes dos LIs: (a) PF₆; (b) Tf₂N; (c) BMIM

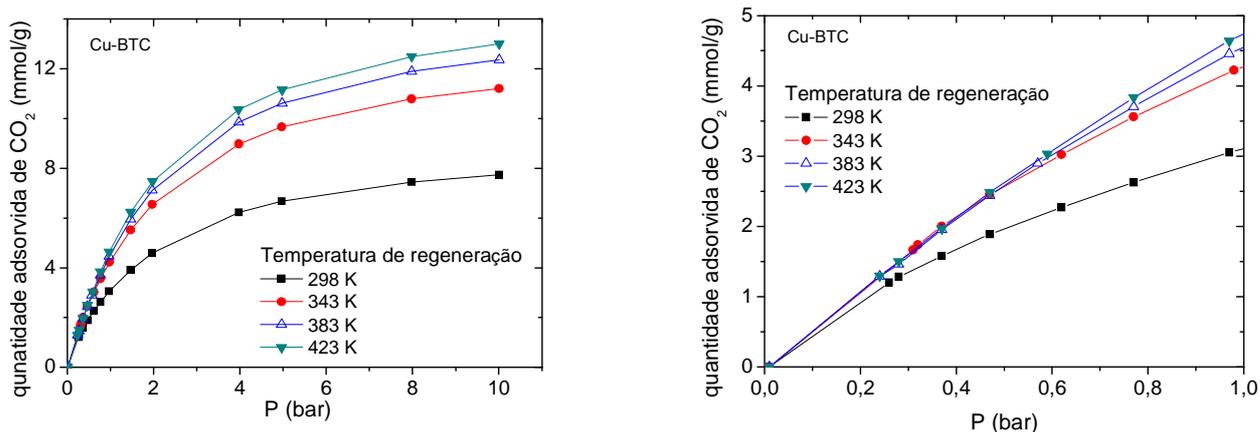


5.1.2. Isotermas de adsorção de dióxido de carbono

As amostras de Cu-BTC modificadas com líquidos iônicos foram avaliadas em relação à adsorção de CO₂ por meio de experimentos gravimétricos de adsorção. Com o intuito de evitar a decomposição da Cu-BTC e do líquido iônico durante a etapa de regeneração da amostra (realizada *in situ*, utilizando vácuo e temperaturas elevadas), foi realizado um estudo preliminar sobre a influência da temperatura de regeneração. Uma amostra de Cu-BTC pura foi regenerada a diferentes temperaturas: 298, 343, 383 e 423 K. O limite superior da temperatura de regeneração foi determinado a partir da recomendação do fabricante (473 K) e estudos da literatura: 423 K (GRAJCIAR *et al.*, 2011; ASADI *et al.*, 2013) e 448 K (HAMON *et al.*, de 2010). O objetivo é determinar a temperatura mínima de regeneração em que a isoterma de adsorção de CO₂ permaneça inalterada.

A Figura 5.9 mostra as isotermas de adsorção de CO₂ medidas a 298 K para Cu-BTC que foi previamente submetido a diferentes temperaturas de regeneração. O gráfico da direita representa uma ampliação da isoterma na região de baixas pressões até 1 bar.

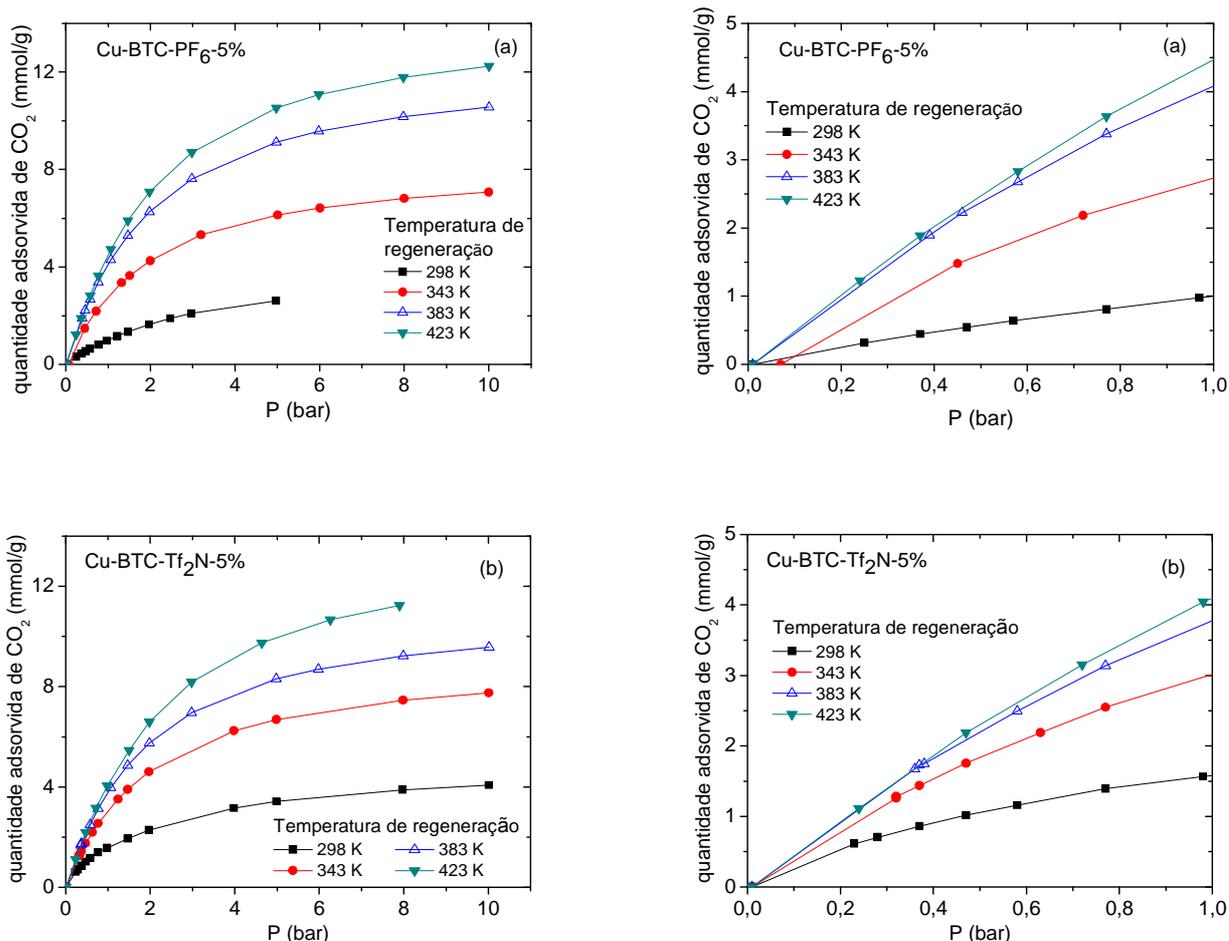
Figura 5.9 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K em Cu-BTC após regeneração realizada a distintas temperaturas. O gráfico à direita é uma ampliação do intervalo de pressão até 1 bar.



Quando a amostra é regenerada a temperaturas mais baixas (298 e 343 K), as impurezas do processo de síntese, os gases atmosféricos e umidade não são dessorvidos completamente. Como resultado, a capacidade de adsorção de CO₂ diminui. À medida que a temperatura de regeneração aumenta (383 e 423 K), as impurezas são dessorvidas e, por conseguinte, a Cu-BTC atinge a sua capacidade de adsorção total quando regenerada a 423 K.

As amostras de Cu-BTC impregnadas com 5 m% de líquido iônico foram submetidas ao mesmo estudo de avaliação da temperatura de regeneração (ver Figura 5.10). Inicialmente, escolhemos essa concentração por ser a fração intermediária de impregnação.

Figura 5.10 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K em Cu-BTC-PF₆-5% após regeneração realizada a distintas temperaturas. O gráfico à direita é uma ampliação do intervalo de pressão até 1 bar.



As isotermas apresentam perfis e comportamentos similares para todas as amostras. Observa-se que quanto maior a temperatura de regeneração maior é a quantidade adsorvida em todo intervalo de pressão, conforme obtido para Cu-BTC pura. A baixas pressões (até 1 bar), as isotermas para as amostras ativadas a 383 e 423K, praticamente coincidem para todas as amostras. Contudo, à medida que a temperatura de ativação diminui, as isotermas se distanciam cada vez mais, demonstrando que as amostras impregnadas são mais sensíveis a variação de temperatura do que a amostra não modificada. As Tabelas 5.5 e 5.6 sumarizam a capacidade de adsorção de CO₂ a 1 e 5 bar para as amostras em função de suas temperaturas de ativação.

Tabela 5.5 – Capacidade de adsorção de CO₂ a 298 K e 1 bar.

Adsorvente	Capacidade de adsorção de CO ₂ (mmol/g) a 298K e 1 bar			
	Temperatura de ativação (K)			
	298	343	383	423
Cu-BTC	3,11	4,22	4,45	4,70
Cu-BTC-PF ₆ - 5%	1,00	2,73	4,29	4,40
Cu-BTC- Tf ₂ N-5%	1,57	3,01	3,96	4,05

Tabela 5.6 – Capacidade de adsorção de CO₂ a 298 K e 5 bar.

Adsorvente	Capacidade de adsorção de CO ₂ (mmol/g) a 298K e 5 bar			
	Temperatura de ativação (K)			
	298	343	383	423
Cu-BTC	6,67	9,65	10,62	11,15
Cu-BTC-PF ₆ - 5%	2,61	6,13	9,12	10,53
Cu-BTC- Tf ₂ N-5%	3,42	6,70	8,30	9,94

Observe que a redução da temperatura de regeneração de 383 para 343 K, reduz a capacidade de adsorção a 298 K e 5 bar em aproximadamente 1 mmol e 3 mmol de CO₂/g para as amostras de Cu-BTC e Cu-BTC-PF₆-5%, respectivamente, demonstrando que as amostras impregnadas são mais sensíveis a variação da temperatura de ativação.

As Figuras 5.11 – 5.14 mostram de forma comparativa as isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K para as amostras impregnadas e a Cu-BTC pura que foram regeneradas sob as mesmas condições de temperatura.

Figura 5.11 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K. Temperatura de regeneração: **298 K**.

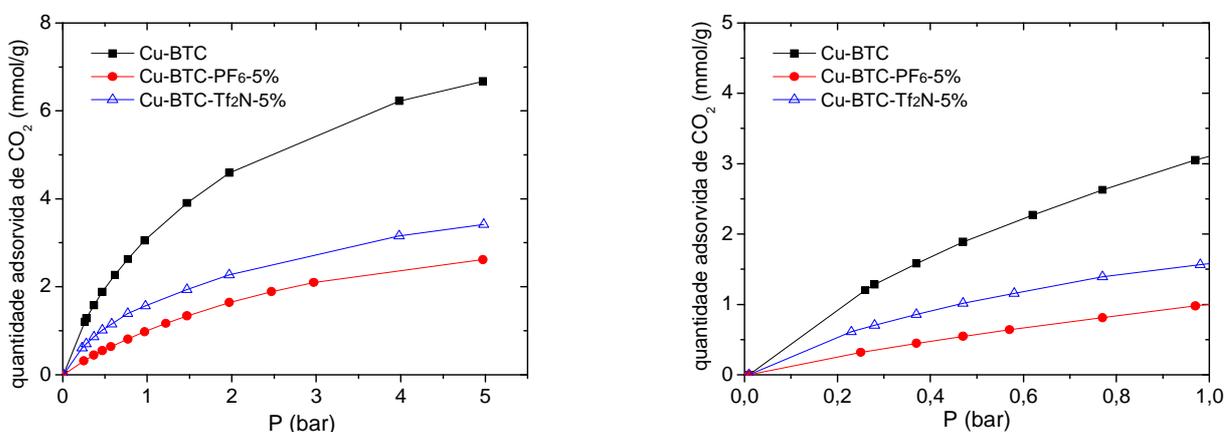


Figura 5.12 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K. Temperatura de regeneração: **343 K**.

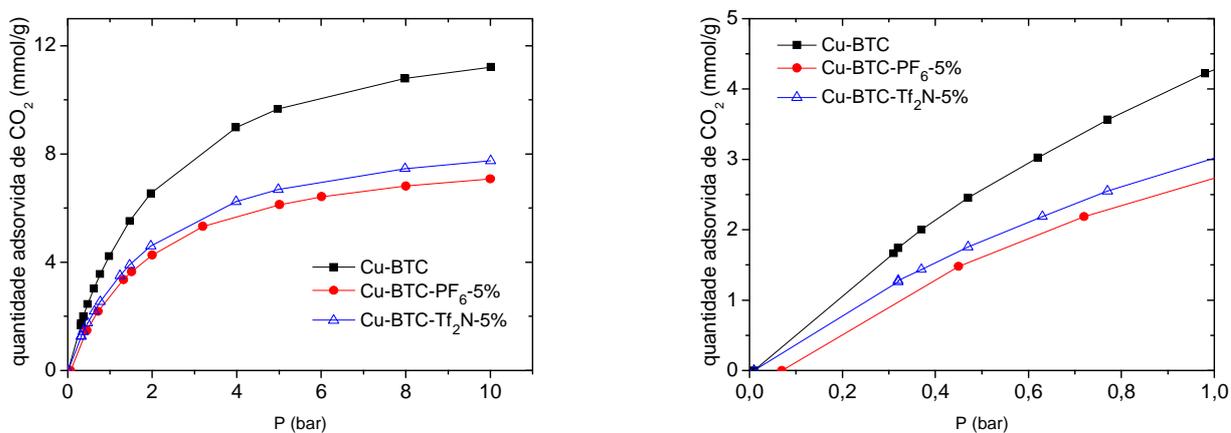


Figura 5.13 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K. Temperatura de regeneração: **383 K**.

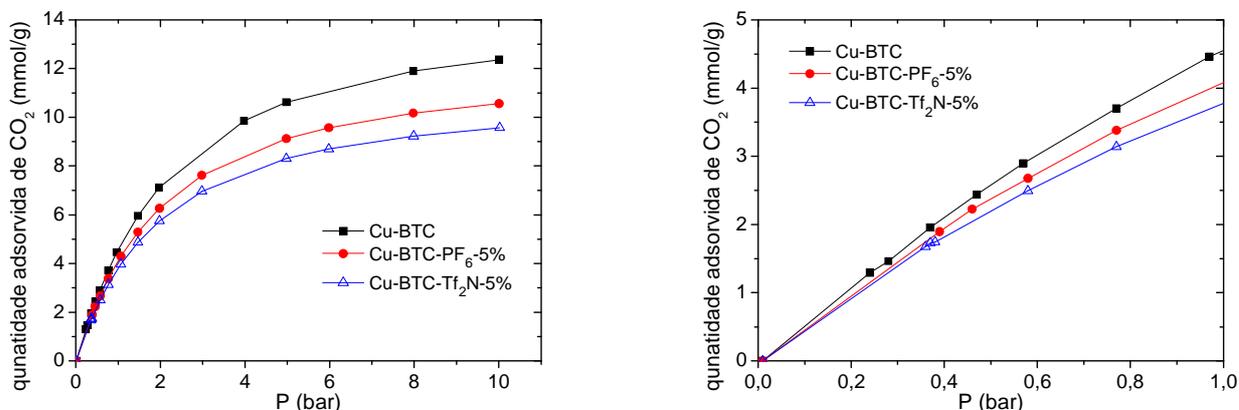
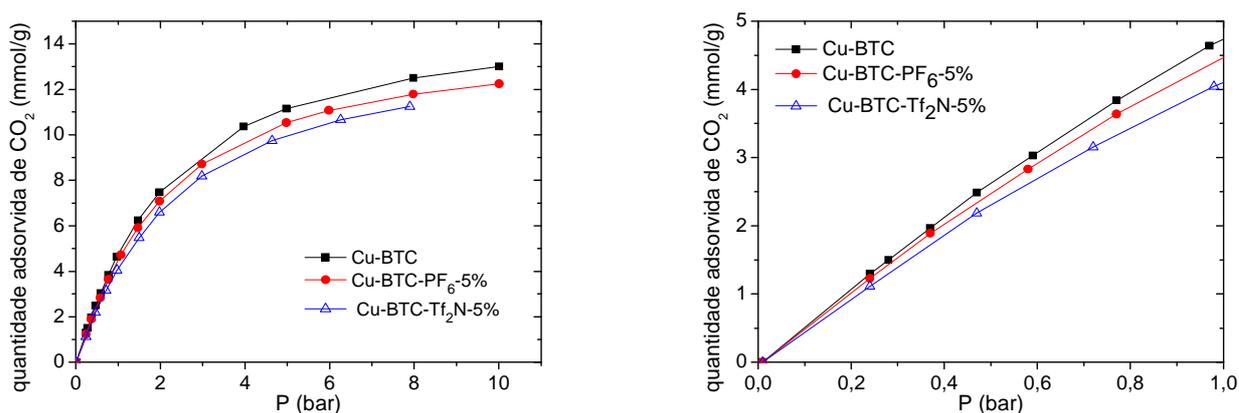


Figura 5.14 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K. Temperatura de regeneração: **423 K**.



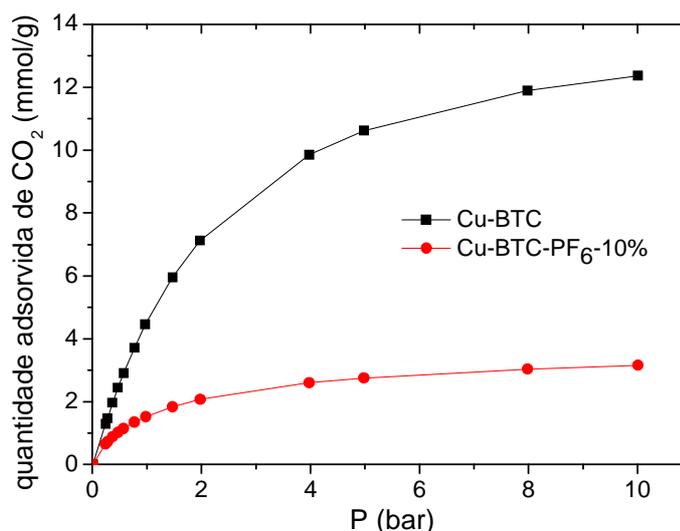
A partir das Figuras nota-se que a Cu-BTC pura é a amostra que possui maior capacidade de adsorção a 298 K em todas as temperaturas de regeneração estudadas. A maior diferença entre as isotermas da matriz e da Cu-BTC impregnada ocorre quando as amostras são regeneradas na menor temperatura de ativação (298 K). Além disso, as diferenças entre as capacidades de adsorção das amostras pura e impregnada com 5 m% de LI diminuem com o aumento da temperatura de ativação. Este comportamento reflete tanto o efeito da temperatura de ativação como também da presença de líquido iônico.

Para Cu-BTC pura, vimos que a capacidade máxima de adsorção foi atingida quando a amostra foi regenerada a 423 K. Ainda nessa temperatura, é quando há a menor diferença entre as capacidades de adsorção entre a Cu-BTC pura e Cu-BTC-LI-5%. Essa temperatura

está abaixo da temperatura de início de decomposição (T_{start}) dos LIs empregados neste trabalho ($T_{\text{start LI_PF}_6} = 508 \text{ K}$; $T_{\text{start IL_Tf}_2\text{N}} = 658 \text{ K}$) (FREDLAKE *et al.*, 2004). Assim, 423 K foi a temperatura de regeneração utilizada nas demais medições experimentais de isotermas de adsorção de CO_2 e para comparação com as isotermas simuladas.

Uma vez que a Cu-BTC-PF₆-1% não foi efetivamente impregnada (verificado por análise elementar), realizamos estudos adicionais de adsorção de CO_2 para amostra impregnada a 10 m% de PF₆ para investigar se a adsorção de CO_2 é melhorada quando uma concentração maior de LI é utilizada. A Figura 5.15 mostra a isoterma de adsorção de CO_2 a 298 K para Cu-BTC e Cu-BTC-PF₆-10% regeneradas a 423 K.

Figura 5.15 – Isotermas de adsorção de CO_2 a 298 K em Cu-BTC e Cu-BTC-PF₆-10%.



Observe que a Cu BTC-PF₆-10% apresenta uma perda marcante da capacidade de adsorção tal como já tinha sido demonstrado pelos parâmetros estruturais. Através da caracterização textural, vimos que a área superficial da amostra impregnada com 10 m% de BMIM-PF₆ (280 m²/g) foi reduzida em mais de 80% em relação a Cu-BTC pura (1486 m²/g). Este fato pode ter sido determinante para a elevada redução da capacidade de adsorção.

Estes resultados sugerem que a impregnação de líquidos iônicos em Cu-BTC reduz a capacidade de adsorção de CO_2 , ao contrário do que foi previsto por simulação molecular em trabalhos prévios publicados sobre esse tema de estudo (CHEN *et al.*, 2011; VICENT-LUNA *et al.*, 2013).

Nossos resultados experimentais não podem ser diretamente comparados com os dados de simulação existentes (VICENT-LUNA *et al.*, 2013) porque eles foram calculados para espécies diferentes de LIs daqueles usados em nosso estudo. Então, realizamos os cálculos de simulação molecular com os nossos LIs para verificar se de fato, para estes, se deveria esperar uma elevação da capacidade de adsorção de CO₂ em Cu-BTC impregnada.

5.2. Simulação Molecular

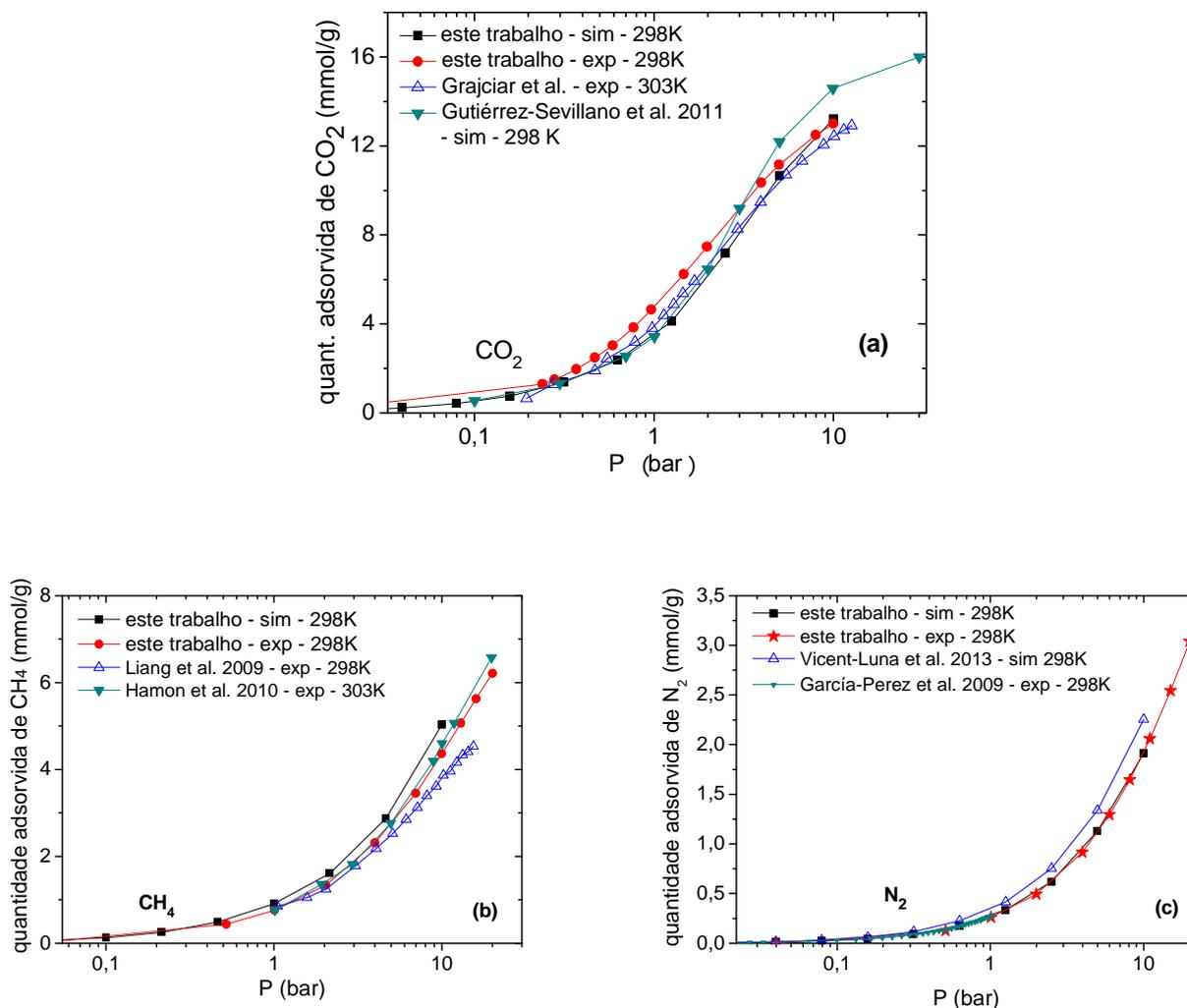
Nesta seção, são descritos todos os resultados obtidos por simulação molecular. A etapa inicial da análise de dados de simulação consistiu na validação dos modelos moleculares e parâmetros de campo de força. Em seguida, as estruturas impregnadas com líquidos iônicos foram geradas. Foram simuladas isotermas de adsorção monocomponente de dióxido de carbono, metano e nitrogênio. Finalmente, são mostrados dados simulados de equilíbrio e seletividade de adsorção de CO₂ a partir de misturas binárias CO₂/CH₄ e CO₂/N₂.

5.2.1. Validação do Campo de Força

A validação foi feita através da comparação entre isotermas simuladas e experimentais de adsorção obtidas na mesma temperatura ou em temperaturas bastante próximas, mediante ajuste dos parâmetros de campo de força. Os resultados brutos de simulação são dados em quantidades adsorvidas absolutas. Tais dados podem ser comparados com dados de isotermas experimentais, desde que os dados de simulação sejam corrigidos para quantidades adsorvidas em excesso.

A Figura 5.16 mostra a comparação entre isotermas simuladas e experimentais para os gases dióxido de carbono, metano e nitrogênio. Todos os dados são de adsorção em excesso. Foram adicionadas isotermas experimentais e simuladas da literatura para fins de validação dos nossos modelos de simulação. Não realizamos duplicatas de nossos experimentos visto que a reprodutibilidade do nosso aparato ($\pm 0,02$ mg) já foi verificada em diversos trabalhos anteriores (BASTOS-NETO *et al.*, 2005; BEZERRA *et al.*, 2013; BEZERRA *et al.*, 2014a,b).

Figura 5.16 – Isotermas de adsorção em excess’o simuladas e experimentais em Cu-BTC: (a) CO₂; (b) CH₄; (c) N₂.



A Figura 5.16(a) mostra as isotermas de CO₂ em Cu-BTC. Observa-se que o modelo átomo-átomo (AA) do CO₂ representou bem os dados experimentais a baixas pressões (< 0,3 bar) e coincidiu com a curva experimental em 10 bar. No intervalo de pressão intermediário, o modelo subestimou a isoterma experimental. Contudo, a diferença entre a curva simulada e experimental é aceitável para fins de validação do modelo. A Figura 5.16(b) apresenta as isotermas de adsorção de metano. O metano foi modelado como um átomo-unitário (UA) sem a presença de cargas (MARTIN e SIEPMANN, 1998). Na Cu-BTC, o modelo UA, apesar de ser simplificado, descreveu bem o comportamento da curva experimental. Contudo, de forma a obter um melhor ajuste do modelo aos dados experimentais, reduzimos os valores do campo de força da Cu-BTC em 10%. O mesmo valor de redução para os parâmetros da Cu-BTC foi feito para ajustar a isoterma simulada de

nitrogênio. Neste caso, o modelo AA com três centros de cargas de MURTHY *et al.* (1980) foi utilizado para o N₂ e descreveu muito bem o comportamento da curva experimental. Os cálculos das reduções foram feitos utilizando as Regras de Lorentz-Berthelot.

Ainda na Figura 5.16, se observa que há algumas diferenças entre as isotermas dos diferentes grupos de pesquisa. Para as isotermas experimentais, tais diferenças são atribuídas às condições de síntese e da etapa de regeneração, que podem resultar em modificações relevantes na estrutura porosa do material. Finalmente, observa-se que o nosso campo de força segue de perto as isotermas experimentais e as discrepâncias entre os valores experimentais e simulados são aceitáveis para propósito de validação.

5.2.2. Adsorção monocomponente nas estruturas impregnadas

Conforme descrito no Capítulo 4, foram obtidas estruturas de Cu-BTC impregnadas com dois tipos de líquidos iônicos em diferentes concentrações: 3, 8 e 15 moléculas de líquido iônico por célula unitária do adsorvente para o líquido iônico BMIM-PF₆; e 3, 8 e 10 moléculas de líquido iônico por célula unitária do adsorvente para o líquido iônico BMIM-Tf₂N. A análise da presença de líquido iônico na estrutura da Cu-BTC foi feita através da simulação de adsorção de dióxido de carbono, metano e nitrogênio nas estruturas impregnadas, ver Figuras 5.17 a 5.19.

Figura 5.17 – Isotermas de adsorção simuladas de dióxido de carbono a 298 K em Cu-BTC impregnado com cargas crescentes de LI: (a) BMIM-PF₆; (b) BMIM-Tf₂N. Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária.

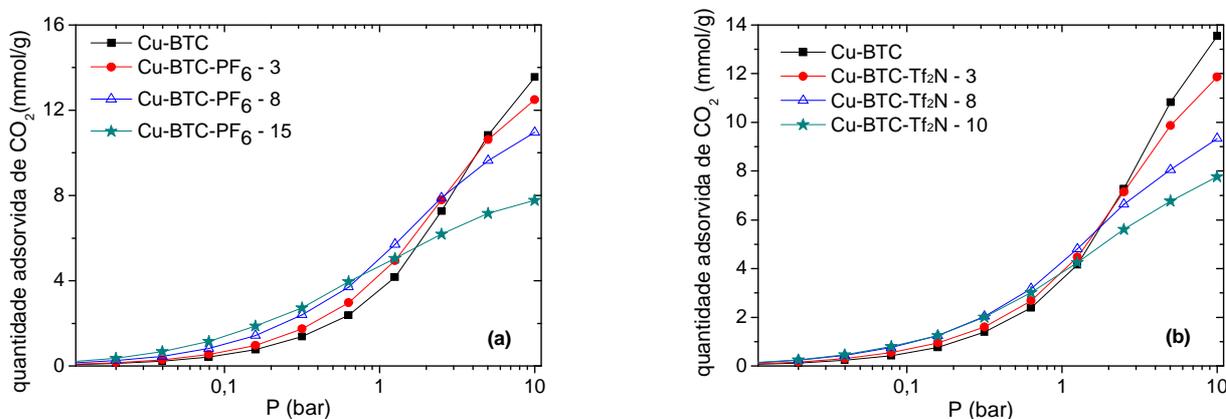


Figura 5.18 – Isotermas de adsorção simuladas de metano a 298 K em Cu-BTC impregnado com cargas crescentes de LI: (a) BMIM-PF₆; (b) BMIM-Tf₂N. Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária.

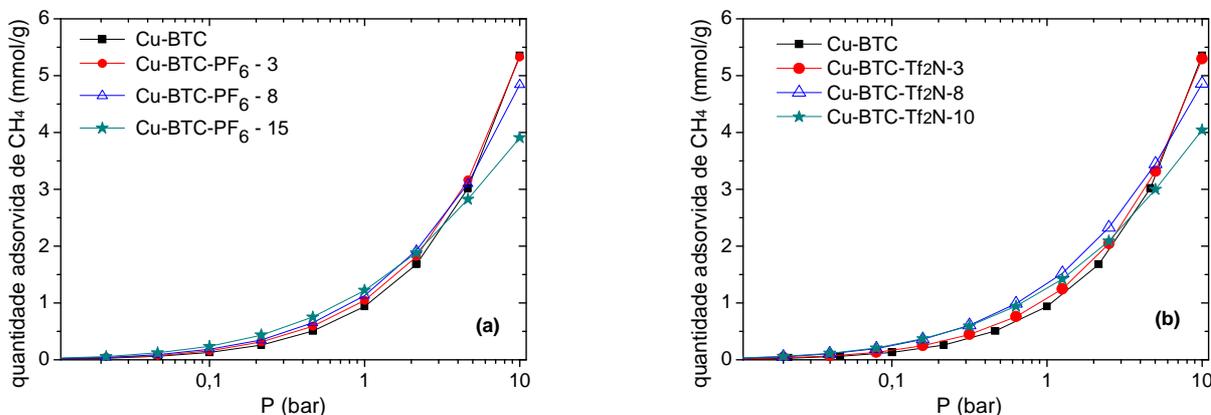
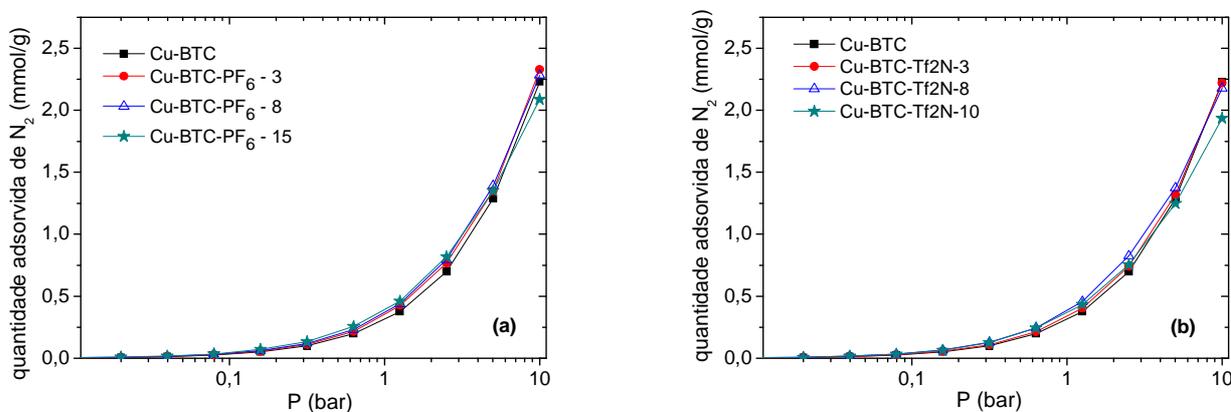


Figura 5.19 – Isotermas de adsorção simuladas de nitrogênio a 298 K em Cu-BTC impregnado com cargas crescentes de LI: (a) BMIM-PF₆; (b) BMIM-Tf₂N. Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária.



Observe que a presença de líquido iônico no adsorvente Cu-BTC aumenta a quantidade adsorvida de dióxido de carbono a baixas pressões enquanto a adsorção de metano e nitrogênio é bem menos afetada em todo intervalo de pressão. Em especial, para o modelo com oito moléculas de IL, a adsorção de CO₂ foi aumentada na faixa de pressão de até 3 bar para o ânion PF₆ e de até 2 bar para o Tf₂N, semelhante aos resultados obtidos por VINCENT-LUNA *et al.* (2013).

Aqueles autores atribuíram este comportamento ao fato da adsorção de metano e nitrogênio ocorrer nas pequenas cavidades da estrutura para o intervalo de pressão estudado e,

portanto, não ser afetada pela presença de líquido iônico que está impregnado nas grandes cavidades. Além disso, a ausência de polarizabilidade da molécula de metano impede a interação dessa molécula com o líquido iônico. Polarizabilidade consiste na capacidade da molécula em mudar sua distribuição eletrônica em resposta a um campo elétrico externo. O metano foi modelado como um átomo-unitário (AU) sem a presença de cargas (MARTIN e SIEPMANN, 1998). Por outro lado, devido à sua polarizabilidade, o dióxido de carbono tende a se “dissolver” mais facilmente no meio do líquido iônico, adsorvendo-se mais sobre as estruturas impregnadas (VICENT-LUNA *et al.*, 2013).

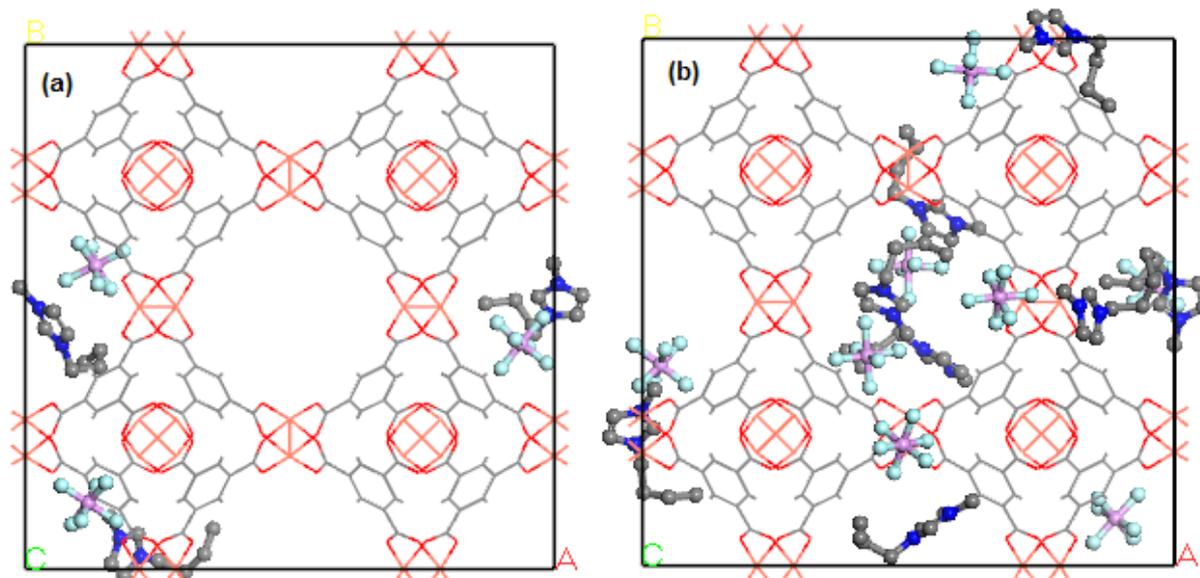
No contexto dos processos de absorção de gases em líquidos iônicos, tem sido mostrado que o dióxido de carbono é o gás mais solúvel, o metano é pouco solúvel e a solubilidade de nitrogênio é bastante pequena, inclusive às vezes não sendo detectável pelos equipamentos utilizados (ANTHONY *et al.*, 2002; RAMDIN *et al.*, 2012). Então, a maior adsorção de CO₂ nas estruturas de Cu-BTC impregnadas com líquido iônico se deve à combinação do fenômeno de adsorção com a de absorção.

Em pressões superiores a 2 bar, observa-se que a quantidade adsorvida de dióxido de carbono diminui com o aumento do número de moléculas de LI impregnadas. Este resultado é bastante razoável, sendo explicado pelo menor volume poroso do adsorvente já que alguns sítios já estão ocupados por moléculas de LI. Além disso, as estruturas impregnadas com PF₆ tiveram um desempenho marginalmente melhor do que as impregnadas com Tf₂N, visto que o PF₆ possui um menor volume.

5.2.3. Sítios de adsorção da Cu-BTC. Adsorção de CO₂

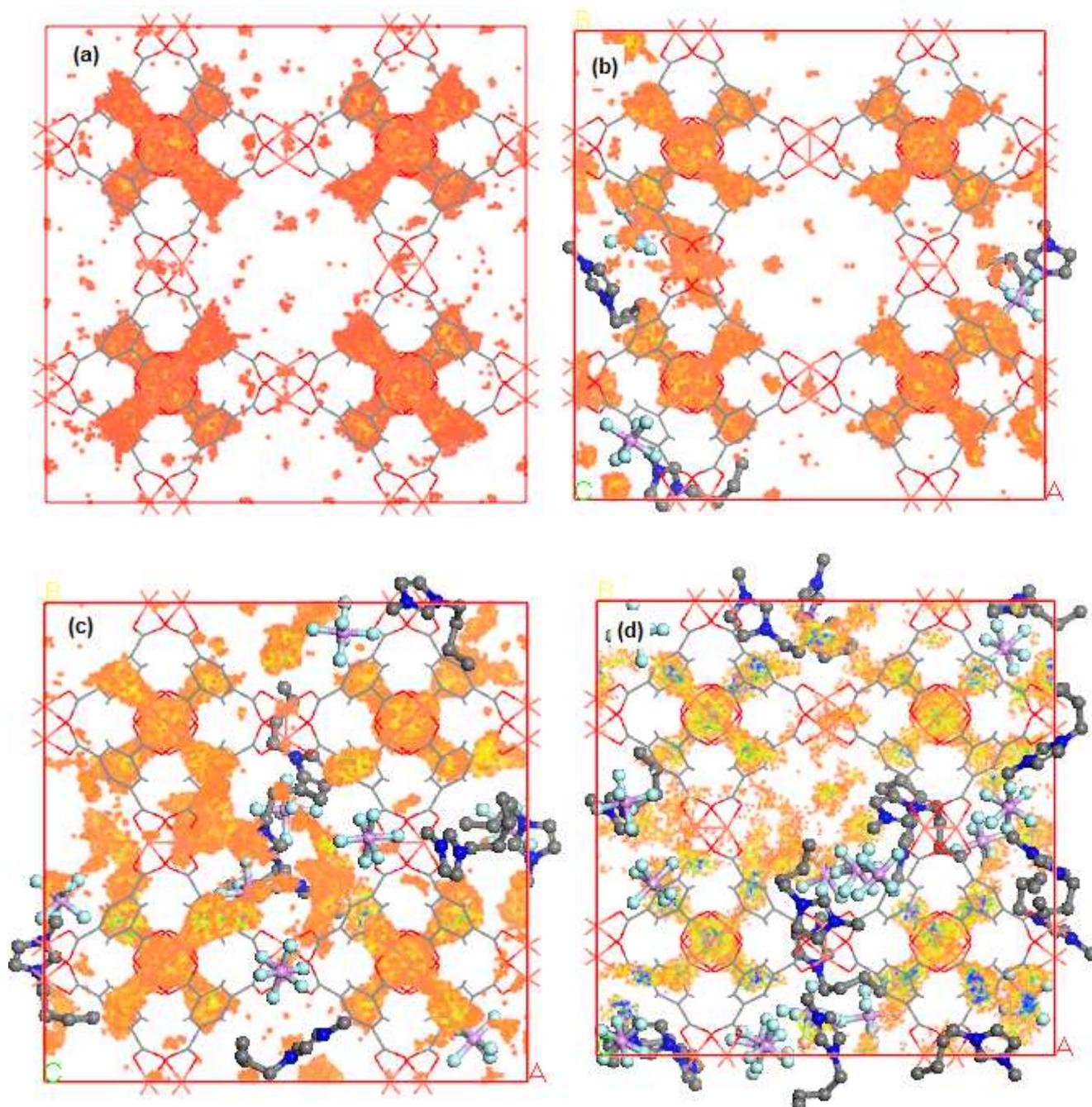
A Figura 5.20 mostra a estrutura da Cu-BTC impregnada com 3 e 8 moléculas de BMIM-PF₆. Para a estrutura impregnada com 3 moléculas, note que as primeiras moléculas ocupam a maior cavidade da Cu-BTC (sítio L2). À medida que o carregamento do LI aumenta sobre a estrutura, as moléculas passam a ocupar os demais sítios da Cu-BTC. Na impregnação com 8 moléculas de LI/ célula unitária, as moléculas se alocam nos sítios L2 e L3, que são os poros maiores da estrutura. Assim, os poros maiores da estrutura são os sítios preferenciais para o BMIM-PF₆. Comportamento semelhante é obtido para o BMIM-Tf₂N.

Figura 5.20 – Célula unitária da Cu-BTC impregnada com BMIM-PF₆: (a) 3 e (b) 8 moléculas de LI/célula unitária.



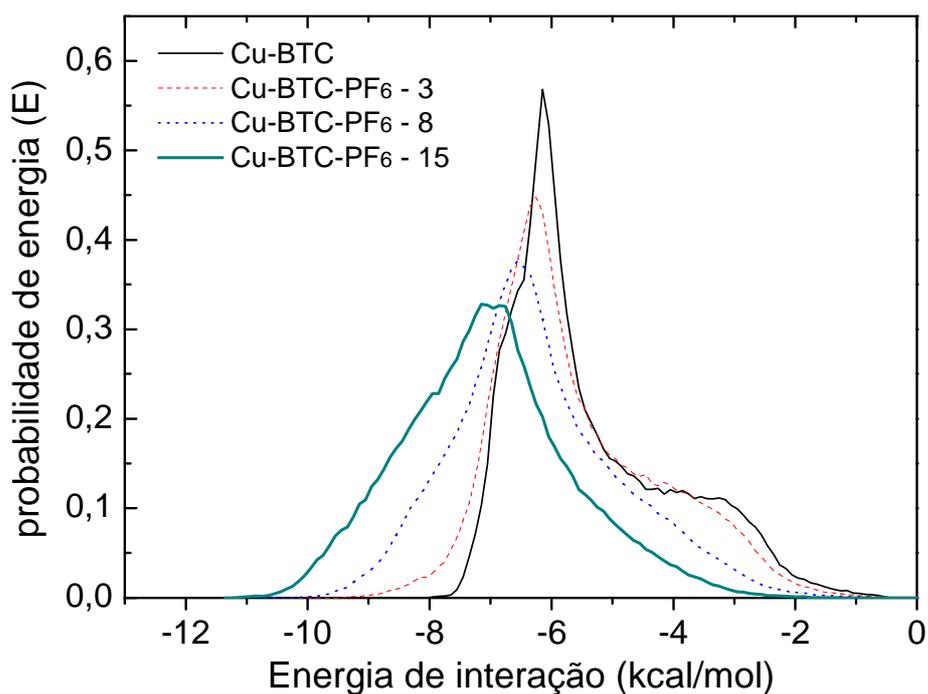
Para fundamentar os resultados anteriores, é importante investigar a localização do dióxido de carbono adsorvido na estrutura da Cu-BTC pura e impregnada. A Figura 5.21 mostra os perfis de ocupação média em função da concentração de BMIM-PF₆ impregnado na estrutura. Na Cu-BTC pura (Figura 21(a)), observa-se que o dióxido de carbono se adsorve preferencialmente nas pequenas cavidades (sítios T₁ e Tw). Quando o LI está impregnado na estrutura, as moléculas de CO₂ também se adsorvem nas grandes cavidades da Cu-BTC (sítios L2 e L3), pela formação de pequenos aglomerados de moléculas de CO₂ em torno do ânion (PF₆). Este resultado é devido às interações favoráveis entre o LI e o dióxido de carbono, devido a um maior potencial gerado por atração eletrostática e forças de van der Waals. Embora o LI ocupe espaço no interior do poro, reduzindo o volume útil para adsorção, ele favorece nesse aspecto energético. Este fato implica em uma maior adsorção de CO₂ uma vez que a adsorção ocorre em mais sítios na estrutura. Em resumo, a presença do LI BMIM-PF₆ gera novos sítios de adsorção na Cu-BTC.

Figura 5.21 – Perfil de ocupação das moléculas de CO₂ adsorvido a 0,25 bar: (a) Cu-BTC; (b) Cu-BTC-PF₆-3; (c) Cu-BTC-PF₆-8; (d) Cu-BTC-PF₆-15. Em cinza: carbono; rosa: cobre e vermelho: oxigênio. O mapa de densidade das moléculas adsorvidas de CO₂ estão representadas em laranja e amarelo.



A discussão acima é corroborada pela análise da curva de distribuição de energia, ilustrada na Fig. 5.22. A curva de distribuição de energia de adsorção de CO₂ para Cu-BTC puro apresenta estados energéticos desde -2 até ~-7 kcal/mol. À medida que a concentração de LI impregnada aumenta, a quantidade de estados do sistema com mais energia aumenta, deslocando a media da distribuição para valores mais negativos. Este resultado sugere a formação de novos sítios de adsorção, os quais são mais energéticos e, portanto, liberam maiores energias de adsorção. Para Cu-BTC, o maior pico de probabilidade de energia ocorre em -6 kcal/mol. Por sua vez, para a Cu-BTC com 8 e 15 moléculas de LI, o pico ocorre em -6,5 e -7 kcal/mol, respectivamente.

Figura 5.22 – Curvas de distribuição da energia de adsorção do CO₂ em Cu-BTC pura e impregnada.



A Tabela 5.7 resume as capacidades de adsorção de CO₂ a 298 K calculadas por simulação nas pressões de 0,5, 1 e 2 bar para as amostras de Cu-BTC pura e impregnadas com PF₆. A Tabela 5.8 mostra a quantidade excedente de CO₂ adsorvido para cada amostra impregnada em relação ao que é adsorvido na Cu-BTC pura e também descontando o CO₂ solubilizado para cada pressão e concentração de LI impregnado, considerando as curvas de solubilidade encontradas na literatura para o LI livre (ANTHONY *et al.*, 2002). Há indícios de que a dispersão do LI em um espaço confinado leva a uma solubilidade aumentada em relação ao LI livre, pelo menos na faixa de pressão abaixo de 2 bar e para quantidades moderadas de LI impregnado.

Tabela 5.7 – Capacidade de adsorção de CO₂ a 298 K calculadas por simulação.

Pressão (bar)	Capacidade de adsorção de CO ₂ (mmol/g)			
	Cu-BTC	Cu-BTC-PF ₆		
		3	8	15
0,5	1,47	1,98	2,7	2,98
1	3,58	4,31	5,07	4,7
2	6,27	6,85	7,18	5,81

Considerando que o incremento da adsorção de CO₂ observado para as estruturas impregnadas em relação ao Cu-BTC puro (veja Tabela 5.7) seja somente devido à solubilização do CO₂, convertemos este incremento de mmol CO₂/g amostra para mol CO₂/mol LI. A Tabela 5.8 apresenta estes dados para a estrutura Cu-BTC-PF₆-8. Note que este novo valor de solubilidade previsto por simulação é muito maior que a solubilidade do CO₂ no LI livre na mesma pressão de equilíbrio. A 1 bar e 298 K, a solubilidade do CO₂ no BMIM-PF₆ é de 0,02 mol CO₂/mol LI ao passo que para o LI confinado na estrutura Cu-BTC, esta solubilidade aumenta mais de 100 vezes nas mesmas condições de temperatura e pressão. A 0,5 bar, a solubilidade de confinamento é quase duzentas vezes maior que aquela no LI livre. No entanto, estes ganhos estão restritos a uma faixa limitada de pressões,

provavelmente devido ao caráter eminentemente microporoso da matriz. É um resultado teórico interessante, que merece ser estendido para matrizes com micro e mesoporos.

Tabela 5.8 – Solubilidade do CO₂ (S) em BMIM-PF₆, quantidade adsorvida de CO₂ excedente nas estruturas impregnadas e cálculo da solubilidade de confinamento.

Pressão (bar)	S (mol CO ₂ / mol LI)*	“Excedente” da quantidade adsorvida (mmol CO ₂ /g) **			Solubilidade de confinamento (mol CO ₂ /mol LI)***
		Cu-BTC-PF ₆			
		3	8	15	Cu-BTC-PF ₆ -8
0,5	0,01	0,50	1,22	1,50	1,92
1	0,02	0,71	1,47	1,10	2,32
2	0,35	0,23	0,56	-0,81	1,42

*Fonte: ANTHONY *et al.* (2002).

** Calculada como a quantidade adsorvida medida para a estrutura impregnada descontadas a quantidade adsorvida para a estrutura não impregnada (Cu-BTC) e o CO₂ solubilizado pela quantidade de líquido iônico impregnado em cada caso.

*** Calculada como a diferença entre a quantidade adsorvida da estrutura impregnada e da estrutura não impregnada dividido pela quantidade de LI impregnado.

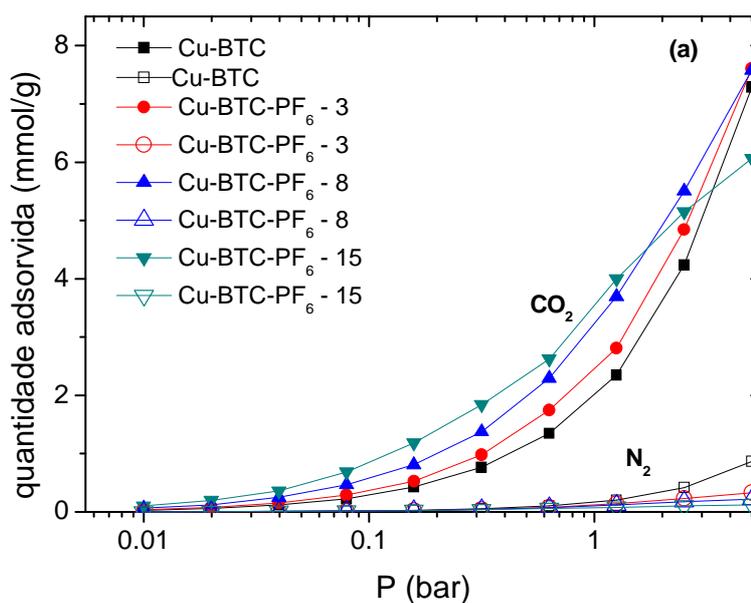
5.2.4. Adsorção de misturas binárias nas estruturas impregnadas

Os resultados de adsorção de gases puros são bastante interessantes, visto que podem levar a maiores valores de seletividade de adsorção de CO₂ em relação ao CH₄ e N₂ para as estruturas impregnadas em um processo de captura de CO₂, em que estão presentes tais gases em misturas. Assim, simulamos o desempenho de tais estruturas na adsorção de misturas binárias (CO₂/N₂ e CO₂/CH₄).

Para avaliar a adsorção de misturas nas estruturas impregnadas com líquidos iônicos, simulamos a adsorção de misturas binárias equimolares de CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 . As Figuras 5.23 e 5.24 mostram as isotermas de adsorção binárias a 298 K nas estruturas impregnadas com LI. A partir da Figura 5.24, observa-se que a adsorção de nitrogênio praticamente não é afetada pela presença do líquido iônico para ambas estruturas impregnadas em relação à matriz Cu-BTC. Por outro lado, a adsorção de CO_2 é aumentada para as estruturas impregnadas com BMIM- PF_6 em praticamente todo intervalo de pressão e até aproximadamente 4 bar para estruturas com BMIM- Tf_2N . Comportamento similar é observado para as isotermas binárias equimolares de CO_2/CH_4 , ver Figura 5.24.

Estes resultados mostram que o dióxido de carbono interage fortemente com as moléculas de LIs, enquanto os outros gases praticamente não são sensíveis a presença do LI. Tais observações estão em conformidade com o comportamento derivado das isotermas simuladas monocomponente para esses gases. Os resultados acima são bastante interessantes visto que conduzem a maiores valores de seletividade de adsorção de dióxido de carbono em relação ao metano e nitrogênio quando comparados com a Cu-BTC pura.

Figura 5.23 – Isotermas de adsorção de misturas equimolares de CO_2/N_2 em Cu-BTC impregnado: (a) BMIM- PF_6 ; (b) BMIM- Tf_2N . Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária. Os pontos preenchidos representam dados de CO_2 e os pontos vazios representam dados de N_2 .



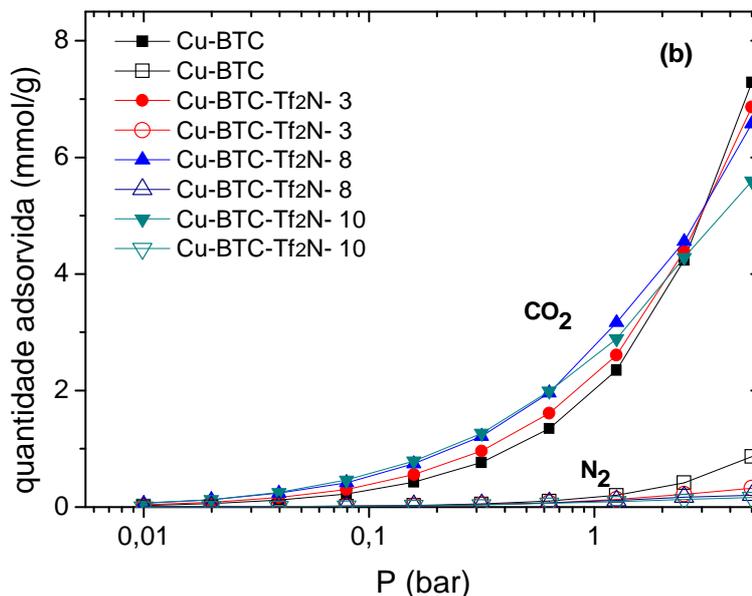
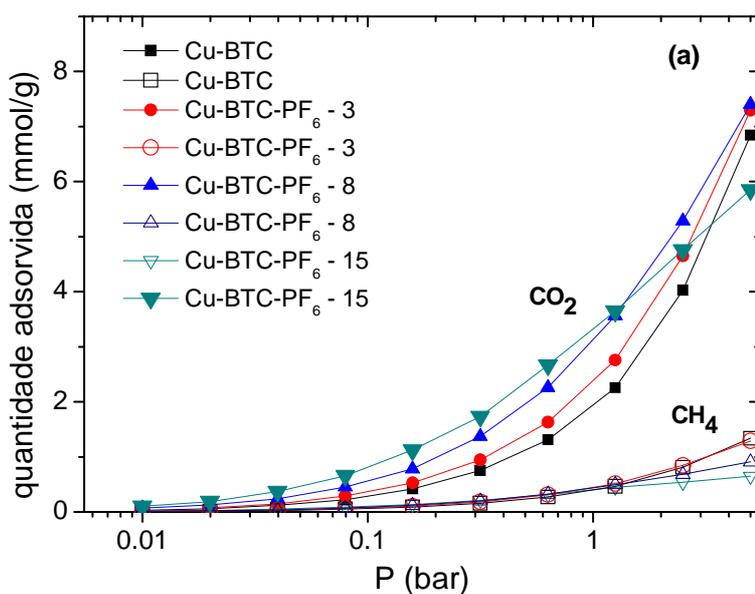
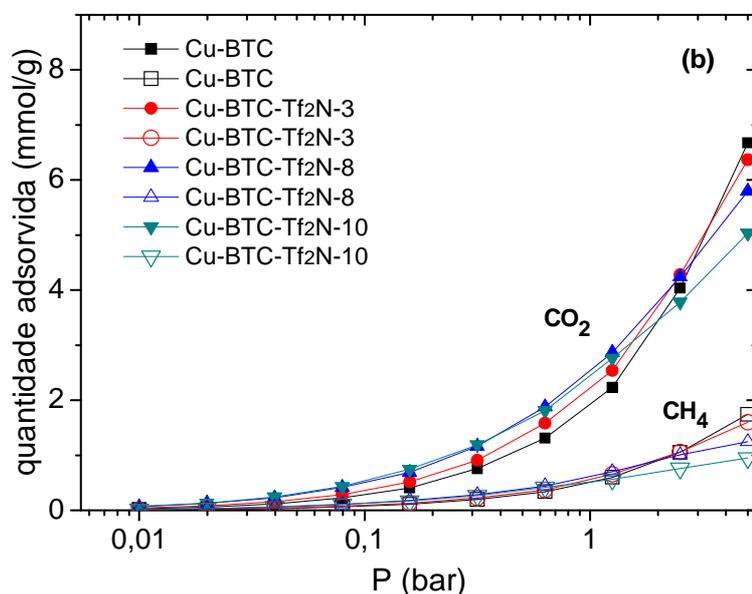


Figura 5.24 – Isotermas de adsorção simuladas de adsorção de misturas equimolares de CO_2/CH_4 em Cu-BTC impregnado: (a) BMIM- PF_6 ; (b) BMIM- Tf_2N . Os números nas legendas representam o número de moléculas de LI por célula unitária. Os pontos preenchidos representam dados de CO_2 e os pontos vazios representam dados de CH_4 .





Nas Figuras 5.25 e 5.26 são apresentadas as seletividades de adsorção de CO₂ em relação ao N₂ e CH₄, respectivamente, em função da pressão de equilíbrio. Observamos que a presença de líquido iônico na Cu-BTC gera um aumento da seletividade de adsorção de CO₂ em relação à matriz não impregnada em todos os casos. Observa-se que há uma tendência similar para ambas as misturas binárias CO₂/N₂ e CO₂/CH₄, todavia em escalas diferentes. Note que a seletividade de CO₂ para a mistura contendo nitrogênio é consideravelmente maior do que para mistura contendo metano. Para estrutura Cu-BTC-PF₆-8 a 1 bar, a seletividade de CO₂ é de 31 e 7 para as misturas contendo nitrogênio e metano, respectivamente. Para essa mesma estrutura, a 5 bar, a seletividade de CO₂ chega a 35 e 8 para as misturas contendo nitrogênio e metano, respectivamente. Esses resultados demonstram a elevada seletividade da Cu-BTC-PF₆-8 por CO₂ na mistura com nitrogênio.

Tais dados de adsorção simulados sugerem que a MOF Cu-BTC impregnada com líquidos iônicos pode ser um material promissor para processos de captura de CO₂ a partir de misturas CO₂/N₂ e CO₂/CH₄, baseando-se no parâmetro de seletividade de adsorção.

Figura 5.25 – Seletividade de adsorção de CO₂ para misturas equimolares de CO₂/N₂ em Cu-BTC e Cu-BTC-LI: (a) BMIM-PF₆; (b) BMIM-Tf₂N.

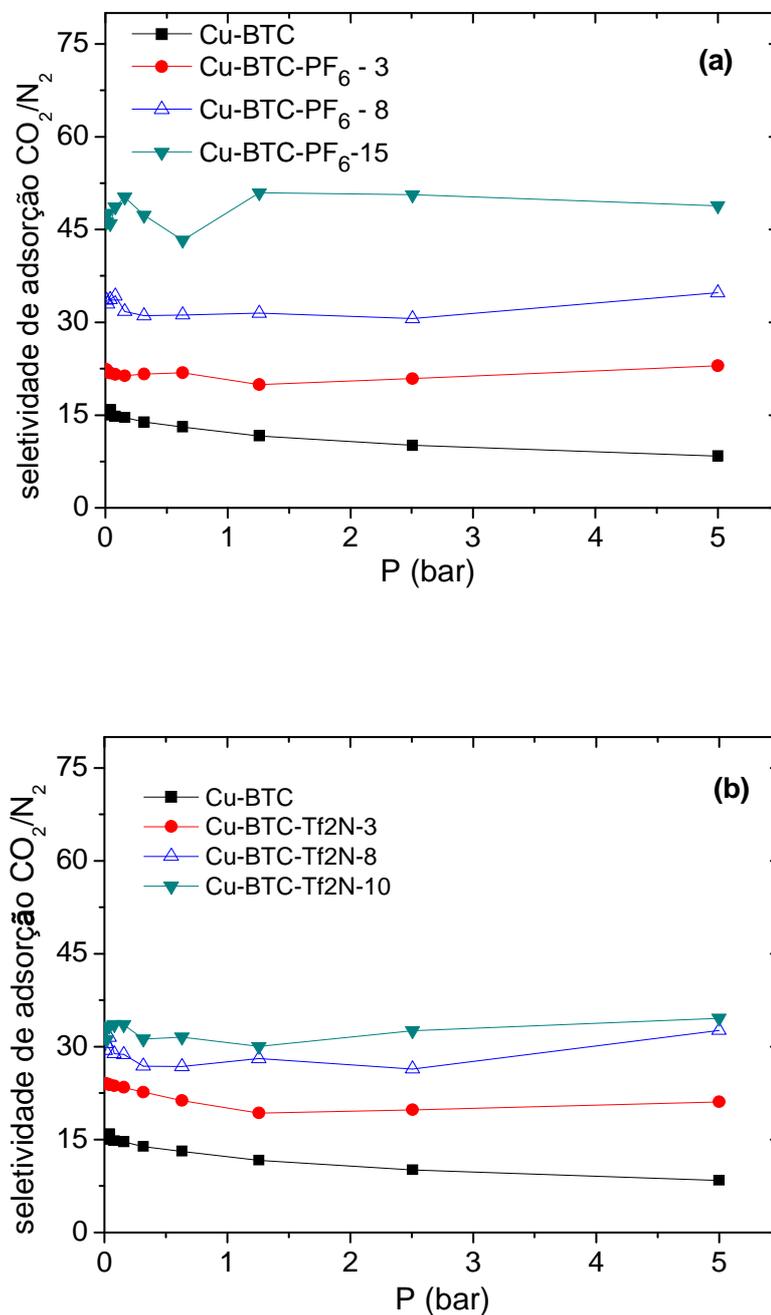
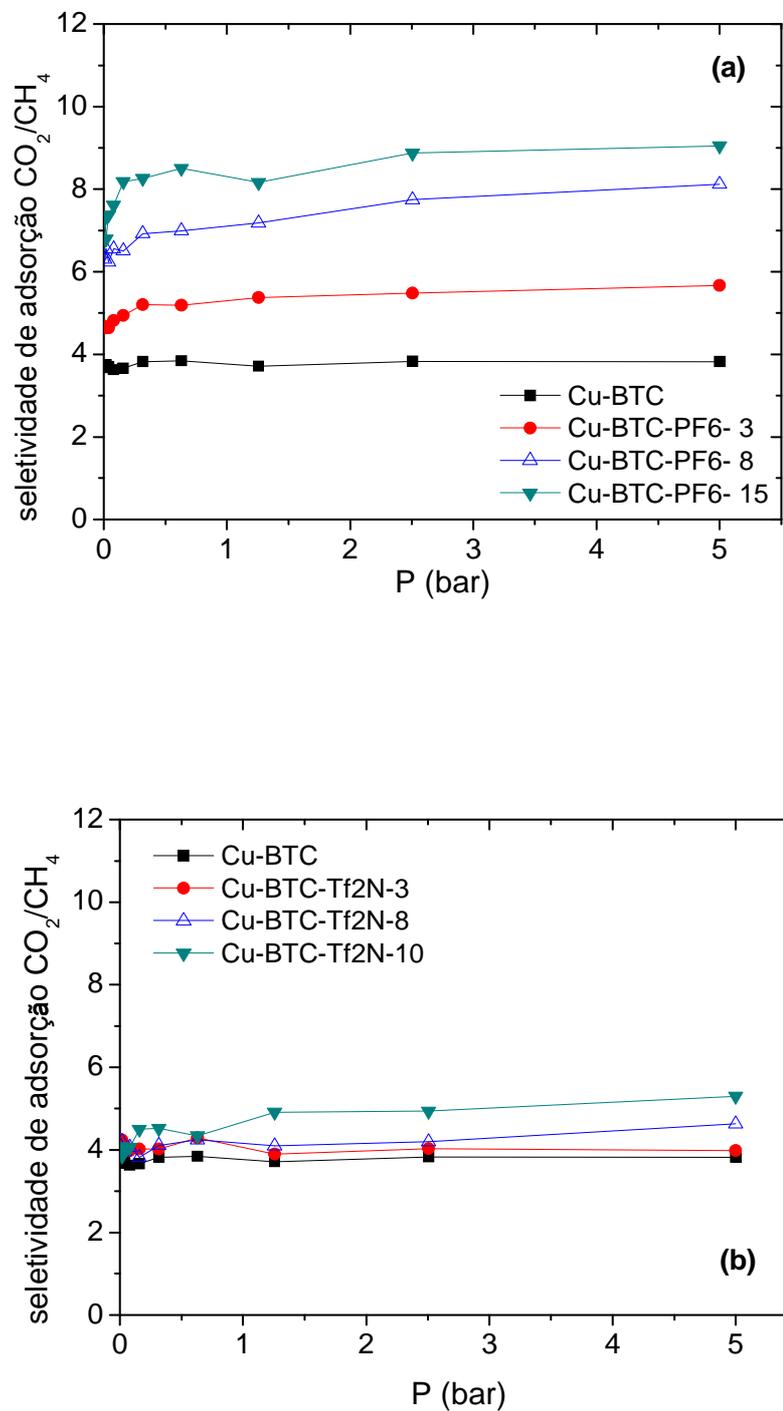


Figura 5.26 – Seletividade de adsorção de CO₂ para misturas equimolares de CO₂/CH₄ em Cu-BTC e Cu-BTC-LI: (a) BMIM-PF₆; (b) BMIM-Tf₂N.



5.2.5. Comparação entre dados experimentais e simulados

Para correlacionar os valores experimentais com os cálculos realizados por simulação molecular, estimamos a correspondência entre a concentração impregnada de LI e a quantidade de moléculas de líquidos iônicos por célula unitária. Os dados são mostrados na Tabela 5.9.

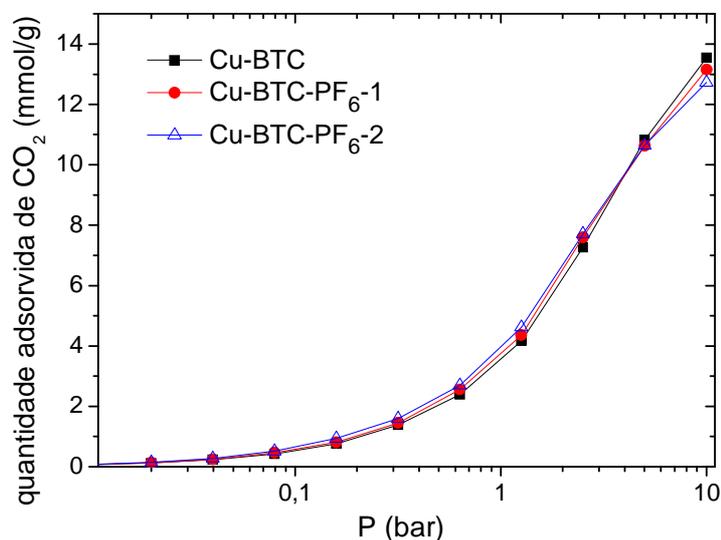
Tabela 5.9 – Correspondência entre o número de moléculas de LI por célula unitária da Cu-BTC e a fração mássica impregnada (LI%).

Amostra	moléculas de LI/ célula unitária	LI massa % (g LI/g amostra)
Cu-BTC-PF ₆	1	2,70
	3	7,70
	8	18,19
	15*	30,79
Cu-BTC-Tf ₂ N	3	11,14
	8	25,05
	10*	29,47
Cu-BTC-PF ₆ -5%	2	5,2
Cu-BTC-PF ₆ -10%	6	13

(*) quantidade máxima teórica de LI por célula unitária de Cu-BTC

A Figura 5.27 mostra isotermas de adsorção de CO₂ simuladas na Cu-BTC pura e impregnada com 1 e 2 moléculas de BMIM-PF₆.

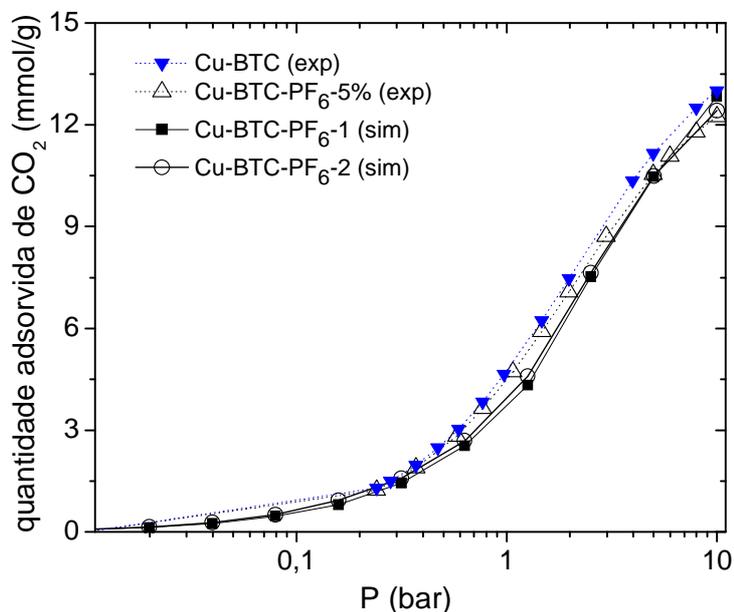
Figura 5.27 – Isotermas simuladas de CO₂ a 298 K em Cu-BTC e CuBTC-PF₆ impregnado com 1 e 2 moléculas de LI/CU.



Observe que a adsorção simulada de CO₂ não é sensível à pequena presença do LI BMIM-PF₆ na estrutura da Cu-BTC. Em teoria, uma concentração em peso de 5% de BMIM-PF₆ não deveria alterar de maneira significativa a quantidade adsorvida de CO₂. O ganho na adsorção é pequeno.

Utilizando os resultados de análise elementar, estima-se que duas e seis moléculas de BMIM-PF₆ por célula unitária foram impregnados nas amostras Cu-BTC-PF₆-5% e 10%. Comparando-se as isotermas experimentais (Cu-BTC pura e Cu-BTC-PF₆-5%) com as isotermas simuladas (1 e 2 moléculas de BMIM-PF₆/célula unitária) (Figura 5.28) observa-se uma coincidência das curvas a baixa pressão (<1 bar), sem evidências de melhoria de adsorção de CO₂. Considerando a pequena melhoria de adsorção de CO₂ para as estruturas com uma e duas moléculas LI/ célula unitária (Figura 5.28), a simplificação dos modelos simulados e os erros do método experimental, não foi possível medir o pequeno aumento de CO₂ adsorção teoricamente previsto. Por outro lado, quando se tenta aumentar a quantidade de impregnação, o que é previsto por simulação ser de 15 e 10 de moléculas de LI/ célula unitária para PF₆ e Tf₂N, respectivamente, há uma rápida redução das propriedades texturais do material, conforme observado para amostra impregnada com 10 m% de BMIM-PF₆.

Figura 5.28 – Isotermas de adsorção experimentais (Cu-BTC pura e Cu-BTC-PF₆-5%) e simuladas (Cu-BTC-PF₆-1 e Cu-BTC-PF₆-2) de CO₂ em excesso a 298 K.



A dificuldade de impregnação em concentrações mais elevadas parece ser independente do método de impregnação. HOGENDOORN *et al.* (1994) utilizaram os métodos de impregnação a seco e úmido (a solução é adicionada até que as partículas ficassem completamente submersas) e encontraram resultados idênticos. Pd(acac)₂ (acac= acetilacetato) foi impregnado com sucesso na MOF IRMOF-1 por impregnação a umidade incipiente (úmida) (SABO *et al.* 2007). No entanto, a IRMOF-1 tem poros de acesso, com a área 70% maior do que a Cu-BTC. Ânions de Keggin foram impregnados nos poros da MOF MIL-101 (FEREY *et al.*, 2005) que tem cavidade de acesso 160% maior do que a Cu-BTC. Assim, aparentemente, os poros da Cu-BTC são pequenos para incorporar líquidos iônicos em concentrações elevadas. É importante mencionar que nos trabalhos citados, as propriedades texturais dos sólidos também foram afetadas e as análises indicaram que o material impregnado efetivamente se incorporou ao cristal. No entanto nenhum dos trabalhos determina o local exato da molécula de impregnação no cristal.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES

6.1. Conclusão

Este trabalho teve como objetivo avaliar a adsorção de dióxido de carbono na estrutura metalorgânica Cu-BTC modificada com líquidos iônicos através de estudos experimentais e de simulação molecular. A amostra comercial da Cu-BTC foi impregnada com dois tipos de líquidos iônicos (BMIM-PF₆ e BMIM-Tf₂N). As amostras impregnadas foram caracterizadas e os resultados indicaram a presença dos líquidos na superfície do adsorvente.

Os cálculos de simulação molecular de Monte Carlo (GCMC) revelaram que os líquidos iônicos incorporados se localizam nas grandes cavidades da Cu-BTC (sítios L2 e L3). Quando ocorre adsorção sobre tais estruturas, as moléculas de CO₂ tendem a estar mais dispersas sendo adsorvidas nos sítios T1, L2 e L3, diferentemente do caso da estrutura Cu-BTC pura, em que o CO₂ tende a se adsorver preferencialmente nas cavidades tetraédricas (sítio T1). Como resultado, em uma faixa de pressões reduzida (até 2 bar para Tf₂N e 3 bar para o PF₆), a presença do LI leva a um aumento não só da concentração de CO₂ adsorvido como também da seletividade em relação a outros gases como N₂ e CH₄, o que parece dever-se a existência de novos sítios de adsorção com maior afinidade por CO₂ (sítios L2 e L3). Em pressões superiores (>3 bar), observa-se que a quantidade adsorvida de dióxido de carbono diminui devido a impregnação, o que é explicado pelo menor volume poroso do adsorvente já que alguns sítios já estão ocupados por moléculas de LI. Dentre os LIs, as estruturas impregnadas com PF₆ tiveram um desempenho marginalmente melhor do que as impregnadas com Tf₂N, visto que o PF₆ possui um menor volume.

As medidas experimentais de adsorção de CO₂ revelaram que o processo de impregnação reduziu a capacidade de adsorção em relação a Cu-BTC pura. Aparentemente, a melhoria teórica prevista por simulação molecular para Cu-BTC impregnada com concentração de 5% em massa (Cu-BTC-PF₆-2, simulada) é pequena e imperceptível nas medições experimentais. Assim, com a simplificação dos modelos simulados e os erros do método experimental, não foi possível medir o pequeno aumento de CO₂ adsorção teoricamente previsto para Cu-BTC-PF₆-5%.

Quando uma alta concentração de LI (10 m%) foi utilizada, a capacidade de adsorção experimental de CO₂ foi reduzida em relação a Cu-BTC pura. A 1 bar e 298 K, a capacidade

de adsorção para Cu-BTC-PF₆-10% foi de 1,52 mmol/g enquanto para Cu-BTC foi de 4,7 mmol/g. Este resultado está relacionado com o dano da estrutura porosa observado na caracterização textural. A área superficial da amostra Cu-BTC-PF₆-10% foi reduzida em mais de 80% em relação a Cu-BTC pura.

Apesar dos cálculos teóricos demonstrarem que concentrações de até 30% em peso (15 moléculas de LI/célula unitária para o PF₆) são possíveis, com base em dados de caracterização, a estrutura porosa da Cu-BTC é danificada por obstrução do LI quando se utiliza altas concentrações (10 m%), muito provavelmente devido às pequenas aberturas de poro da Cu-BTC. Com base nos resultados deste trabalho, a Cu-BTC parece não ser adequada para impregnação com líquidos iônicos.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

Uma importante conclusão deste estudo é que apesar de haver um aumento da adsorção de CO₂ nas estruturas impregnadas por simulação molecular, não se observa o mesmo comportamento na análise experimental. A técnica de impregnação utilizada (umidade incipiente), amplamente empregada para suportar metais em suportes porosos, parece não ser eficiente para dispersar o líquido iônico da maneira como se apresenta na simulação molecular da Cu-BTC. Neste contexto, como sugestão, propõe-se testar outros métodos de impregnação para incorporação de líquidos iônicos no suporte tal como o método de impregnação de imersão em soluções diluídas com remoção gradual do solvente por evaporação (rota vapor). Por outro lado, o uso de matrizes mesoporosas que tenham um elevado volume poroso (por exemplo, a estrutura metalorgânica MIL-100 e MIL-101) pode atenuar os problemas encontrados na impregnação da MOF Cu-BTC.

Uma vez que o método de Monte Carlo fornece apenas os estados de equilíbrio de um sistema, propõe-se também simular a impregnação de líquido iônico utilizando Dinâmica Molecular para avaliar a sucessão dos estados temporais da impregnação e, assim, avaliar a difusão e acessibilidade das moléculas de LI até o equilíbrio.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKI, S.N.V.K.; MELLEIN, B.R.; SAURER, E.M.; BRENNECKE, J.F.** High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids, **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p.20355-20365, 2004.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J.** Computer simulation of liquids, Ed. Oxford Press, 1987.
- ANTHONY, J.L.; ANDERSON, J.L.; MAGINN, E.J.; BRENNECKE, J.F.** Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 6366-6374, 2005.
- ANTHONY, J.L.; MAGINN, E.J.; BRENNECKE, J.F.** Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, **J. Phys. Chem. B**, v.106, p. 7315-7320, 2002.
- APREA, P.; CAPUTO, D.; GARGIULO, N.; IUCOLANO, F.; PEPE, F. J.**, Chem. Eng. Data, v.55, p.3655, 2010.
- ARSTAD, B.; FJELLVAG, H.; KONGSHAUG, K. O.; SWANG, O.; BLOM, R.** Adsorption, v.14, p.755, 2008.
- ASADI, T.; EHSANI, M.R.; RIBEIRO, A.M.; LOUREIRO, J.M.; RODRIGUES, A.E.** CO₂/CH₄ Separation by Adsorption using Nanoporous Metal Organic Framework Copper-benzene-1,3,5-tricarboxylate Tablet, **Chem. Eng. Technol.**, v. 36 (7), p. 1231–1239, 2013.
- BAE, Y.; MULFORT, K.L.; FROST, H.; RYAN, P.; PUNNATHANAM, S.; BROADBELT, L.J.; HUPP, J.T.; SNURR, R.Q.** Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks, **Langmuir**, v. 24, p. 8592-8598, 2008.
- BAKER, R.W.** Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41(6), p. 1393-1411, 2002.
- BASTOS-NETO, M.** Estudos de ciclos de carga e descarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- BASTOS-NETO, M.** Hydrogen purification and storage by adsorption in porous materials. Tese de doutorado, Universität Leipzig, Leipzig, 2011.

- BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A.** Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ binary mixtures”, **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 3729-3735, 2009.
- BERTHELOT, D.** Sur le Mélange des Gaz. Comptes Rendus Hébdomadaire des Séances de l’Académie des Sciences, v. 126, p. 1703-1855, 1898.
- BEZERRA, D.P.; OLIVEIRA, R.S.; VIEIRA, R.S.; CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D.C.S.** Adsorption of CO₂ on nitrogen-enriched activated carbon and zeolite 13X. **Adsorption**, v. 17, p.235–246, 2011.
- BEZERRA, D.P.; SILVA, F.W.M.; MOURA, P.A.S.; SAPAG, K.; VIEIRA, R.S.; AZEVEDO, D.C.S.** Adsorption of CO₂ on Amine-Grafted Activated Carbon, **Adsorption Science & Technology** , v. 32, p.141-152, 2014a.
- BEZERRA, D.P.; SILVA, F.W.M.; MOURA, P.A.S.; SOUSA, A.G.S.; VIEIRA, R.S.; RODRÍGUEZ-CASTELLON, E.; AZEVEDO, D.C.S.** CO₂ adsorption in amine-grafted zeolite 13X. **Applied Surface Science**, v. 314, p.314-321, 2014b.
- BLANCHARD, L. A.; HANCU, D.; BECKMAN, E. J.; BRENNECKE, J. F.** Green processing using ionic liquids and CO₂, **Nature**, v.399, p.28–29, 1999.
- BOLTZMANN, L.** Uber die Moglichkeil der Begründung einer kinetischen Gastheorieauf anziehende Krafte allein, Wiener Benchte, v.89, p. 714, 1884.
- BOURRELLY, S.; LLEWELLYN, P.L.; SERRE, C.; MILLANGE, F.; LOISEAU, T.; FÉREY, G.** Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47, **J. Am. Chem. Soc.**, v.127, p.13519-13521, 2005.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E.** Theory of the Van der Waals adsorption of gases, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 1723–1732, 1940.
- BULÁNEK, R.; FROLICH, K.; FRÝDOVÁ, E.; CICMANEC, P.** Study of adsorption sites heterogeneity in zeolites by means of coupled microcalorimetry with volumetry. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 105 (2), p. 443-449, 2010.
- CADENA, C.; ANTHONY, J. L.; SHAH, J. K.; MORROW, T. I.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J.** Why is CO₂ so soluble in imidazoliumbased ionic liquids? **J. Am. Chem. Soc.**, v.126, p.5300–5308, 2004.

- CALERO, S.; MARTIN-CALVO, A.; HAMAD, S.; GARCIA-PEREZ, E.** Chem. Commun., 2011, 47, 508.
- CASKEY, S.R.; WONG-FOY, A.G.; MATZGER, A.J.** Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 10870 – 10871, 2008.
- CAVENATI, S.; GRANDE, A.C.; RODRIGUES, A.E.** Separation of CH₄/CO₂/N₂ Mixtures by Layered Pressure Swing Adsorption for Upgrade of Natural Gas. **Chemical Engineering Science**, v. 61, 3893-3906 (2006).
- CAVENATI, S.; GRANDE, A.C.; RODRIGUES, A.E.** Metal Organic Framework Adsorbent for Biogas Upgrading, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.47, p. 6333–6335, 2008.
- CHATTI, R., BANSIWAL, A.K., THOTE, J.A., KUMAR, V., JADHAV, P., LOKHANDE, S.K., BINIWALE, R.B., LABHSETWAR, N.K., RAYALU, S.S.** Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies. **Microporous and Mesoporous Material**, v.121, p.84–89, 2009.
- CHEN, Y.; HU, Z.; GUPTA, K. M.; JIANG, J.** Ionic Liquid/Metal-Organic Framework Composite for CO₂ Capture: A Computational Investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 21736–21742, 2011.
- CHOWDHURY, P.; BIKKINA, C.; MEISTER, D.; DREISBACH, F.; GUMMA, S.** Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metalorganic frameworks synthesized from different routes, **Microporous Mesoporous Mater.**, v.117, p.406–413, 2009.
- CHUI, S.S.Y.; LO, S.M.F.; CHARMANT, J.P.H.; ORPEN, A.G.; WILLIAMS, I.D.** A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. **Science**, v. 283, p. 269-302, 1999.
- CONNOLLY, M.L.** Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids. **Science**, v.221, p. 709 – 713, 1983.
- COUTINHO, K.** Método monte carlo Aplicado à Simulação de líquidos. In: SBF. (Org.). Anais da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. Primeira Edição, v. 1, p. 48 – 73, 2000.
- DABROWSKI, A.** Adsorption – from theory to practice, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135 – 224, 2001.

- DO D.D.** Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Series on Chemical Engineering, v. 2., London: Imperial College Press, 1998.
- DREISBACH F., STAUDT R., AND KELLER J.U.** High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon. **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, v. 5(3), p. 215-227, 1999.
- DREISBACH F., LOSCH H.W., AND HARTING P.** Highest pressure adsorption equilibria data: Measurement with magnetic suspension balance and analysis with a new adsorbent/adsorbate-volume. **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, v. 8(2), p. 95-109, 2002.
- DUBBELDAM, D.; WALTON, K.S.; ELLIS, D.E.; SNURR, R.Q.** *Angew. Chem.*, v.46, p.4496, 2007.
- DUBININ, M.M.** The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, **Chem. Rev.**, v. 60, p. 235 – 241, 1960.
- DUNNE, J.A.; MARIWALA, R.; RAO, M.; SIRCAR, S.; GORTE, R.J.; MYERS, A.L.** Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆ and SF₆ on Silicalite, **Langmuir**, v.12, p.5888 – 5895, 1996.
- EBNER, A.D.; RITTER, J. A.** State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 1273-1421, 2009.
- EVERETT, D. H.** *Pure Appl. Chem.*, v.31, p.579, 1972.
- FINSY, V.; MA, L.; ALAERTS, L.; De VOS, D.E.; BARON, G.V.; DENAYER, J.F.M.** Separation of CO₂/CH₄ Mixtures with the MIL-53(Al) Metal–organic Framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, 221-227, 2009.
- FREEMANTLE, M.** Designer Solvents: Ionic liquids may boost clean technology development, **Chem. Eng. News**, v.76, p.32–37, 1998.
- GARCIA-PEREZ, E.; GASCON, J.; MORALES-FLOREZ, V.; CASTILLO, J.M.; KAPTEIJN, F.; CALERO, S.** *Langmuir*, v.25, p.1725, 2009.

- GARCIA-SANCHEZ, A.; DUBBELDAM, D.; CALERO, S. J.** *Phys. Chem. C*, v.114, p.15068, 2010.
- GHOUFI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VICENT, D.; LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G.** Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry–manometry and microcalorimetry measurements. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 117–128, 2009.
- GONÇALVES, D.V.** Simulação molecular da adsorção de gases em estruturas metalorgânicas mesoporosas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- GRANDE, C.A.; RODRIGUES, A.E.** Electric Swing Adsorption for CO₂ removal from flue gases, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 194 – 202, 2008.
- GREGG, S.J.; SING, K. S. W.** *Adsorption, surface area and porosity*, 2ed, Academic Press, London, 1982.
- GUBBINS, K. E.; JOSHUA D. MOORE.** Molecular Modeling of Matter: Impact and Prospects in Engineering . **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.49, p.3026–3046, 2010.
- GUPTA, K. M.; CHEN, Y.; HU, Z.; JIANG, J.** Metal-Organic Framework Supported Ionic Liquid Membranes for CO₂ Capture: Anion Effects. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, p. 5785–5794, 2012.
- GUTIÉRREZ-SEVILLANO, J.J.; CARO-PÉREZ, A.; DUBBELDAMB, D.; CALERO, S.** Molecular simulation investigation into the performance of Cu–BTC metal–organic frameworks for carbon dioxide–methane separations. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 20453–20460, 2011.
- GUTIÉRREZ-SEVILLANO, J.J.; VICENT-LUNA, J.M. ; DUBBELDAMB, D.; CALERO,** Molecular Mechanisms for Adsorption in Cu-BTC Metal Organic Framework, **J. Phys. Chem. C**, v.117, p.11357–11366, 2013.
- HAMON, L.; JOLIMAITRE, E.; PIRNGRUBER, G. D.** CO₂ and CH₄ Separation by Adsorption Using Cu-BTC Metal-Organic Framework, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 7497–7503, 2010.

- HARRIS, J. G.; YUNG, K. H.** Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 12021-12024, 1995.
- HASIB-UR-RAHMAN, M.; SIAJ, M.; LARACHI, F.** Ionic liquids for CO₂ capture: Development and progress. **Chem. Eng. Proc.**, v.49, p.313–322, 2010.
- HASZELDINE, R. S.** Carbon capture and storage: How green can black be?, **Science**, v.325, p.1647–1651, 2009.
- HEUCHEL, M.; DAVIES, G.M.; BUSS, E.; SEATON, N.A.** Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment, **Langmuir**, v.15, p.8695-8705, 1999.
- HOGENDOORN, J.A.; VAN, S.; VERSTEEG, G.F.** *Chemical Engineering Science*, v. 49, p. 3421-3438, 1994.
- HOUSHMAND, A.; DAUD, W.M.A.W.; SHAFEEYAN, M.S.** Exploring potential methods for anchoring amine groups on the surface of activated carbon for CO₂ adsorption. **Separation Science technology**, v. 46:7, p. 1098 – 1112, 2011.
- IDEM, R.; WILSON, M.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMA, A.; VEAWAB, A.; AROONWILAS, A.; GELOWITZ, D.** Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2414–2420, 2006.
- IPCC.** Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- KANAKUBO, M.; UMECKY, T.; HIEJIMA, Y.; AIZAWA, T.; NANJO, H.; KAMEDA, Y.** Solution structures of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid saturated with CO₂: Experimental evidence of specific anion–CO₂ interaction. **J. Phys. Chem. B Lett.**, p.13847–13850, 2005.
- KARGARI A. e RAVANCHI M.T.** Carbon Dioxide: Capturing and Utilization. **In: Greenhouse Gases - Capturing, Utilization and Reduction**, pp. 3 – 30, 2012.

- KAZARIAN, S. G.; BRISCOE, B. J.; WELTON, T.** Combining ionic liquids and supercritical fluids: In situ ATR-IR study of CO₂ dissolved in two ionic liquids at high pressures. **Chem. Commun.**, p.2047–2048, 2000.
- KELKAR, M.S.; MAGGIN, E.J.** Effect of temperature and water content on the shear viscosity of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as studied by atomistic simulations, **J. Phys. Chem. B**, v. 111, 4867-4876, 2007.
- KELLER J.U. AND STAUDT R.** Gas adsorption equilibria - Experimental methods and adsorption isotherms. New York: Springer, 2005.
- KIM, I.; SVENDSEN, H.F.** Heat of Absorption of Carbon Dioxide (CO₂) in Monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl)ethanolamine (AEEA) Solutions, **Ind. Chem. Res.**, v. 46, p. 5803 – 5809, 2007.
- LEE, J. S.; KIM, J. H.; KIM, J. T., SUH, J. K.; LEE, J. M.; LEE C. H.** Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite. **J. Chem. Eng.**, v. 47, p. 1237-1242, 2002.
- LEE, J.Y.; LI, J.; JAGIELLO, J.** Gas sorption properties of microporous metal organic frameworks, **J. Solid State Chem.**, v.178, p.2527–2532, 2005.
- LIANG, Z.; MARSHALL, M.; CHAFFEE, A. L.** Energy Procedia, 1, 1265, 2009a.
- LIANG, Z.; MARSHALL, M.; CHAFFEE, A. L.** Energy Fuels, 2009b.
- LIMA, A.E.O.** Estudo da captura de CO₂ utilizando adsorventes modificados via simulação molecular. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- LLEWELLYN, P.** Characterisation of Microporous Materials by Adsorption Microcalorimetry, **Membrane Science and Technology Series**, v.6, p.213–230, 2000.
- LLEWELLYN, P. L.; MAURIN, G.** Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterize zeolites and related materials, **Comptes Rendus Chimie**, v.8, p. 283–302, 2005.
- LLEWELLYN, P.L.; BOURRELLY, S.; SERRE, C.; VIMONT, A.; DATURI, M.; HAMON, L.; WEIRELD, G.; HONG, D.H.; HWANG, Y.K.; JHUNG, S.H.; FÉREY, G.** High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. **Langmuir**, p. 7245-7250, 2008.

- LOISEAU, T.; LECROQ, L.; VOLKRINGER, C.; MARROT, J.; FERREY, G.; HAOUAS, M.; TAULELLE, F.; BOURRELLY, S.; LLEWELLYN, P. L.; LATROCHE, M.**, *J. Am. Chem. Soc.*, v.128, p.10223, 2006.
- LORENTZ, H.A.** Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der Kinetischen Theorie der Gase. *Annalen der Physics*, v. 12, p. 127-136, 1881.
- LOZANO, L.J; GODINEZ, C.; Rios, A.P.; Hernandez-Fernandez, F.J.; Sanchez-Segado, S.; Alguacil, F.J.** Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *Journal of Membrane Science*, v. 376, p. 1-14, 2011.
- LUCENA, S. M. P.** Simulação molecular da adsorção de hidrocarbonetos em aluminofosfatos. Tese de Doutorado, FEQ-UNICAMP, Campinas-SP, 2006.
- MA, X.; WANG, X.; SONG, C.** Molecular basket sorbents for separation of CO₂ and H₂S from various gas streams. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 5777 – 5783, 2009.
- MAGINN, E. J.** Molecular simulation of ionic liquids: current status and future opportunities. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 21, 373101 (17pp), 2009.
- MARGINN, E. J.; ELLIOTT, J. R.** Historical perspective and current outlook for molecular dynamics as a chemical engineering tool. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 3059 – 3078, 2010.
- MARTIN, M.G.; SIEPMANN, J.I.** Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-Atom description of n-Alkanes. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 2569–2577, 1998.
- MARTIN-CALVO, A.; GARCIA-PEREZ, E.; CASTILLO, J.M.; CALERO, S.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 7085.
- MAYO, S.; OLAFSON, B. D.; GODDARD III, W. A.** DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. **J. Phys. Chem.**, v. 94, p. 8897-8909, 1990.
- MELLO, M.R.; PHANON, D.; SILVEIRA, G.Q.; LLEWELLYN, P.L.; RONCONI, C.M.** Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. **Microp. Mesop. Mat.**, v. 143, p. 174 - 179 , 2011.
- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E.** Equation of state calculations by fast computing machines. **Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 1087, 1953.

- MILLWARD, A. R.; YAGHI, O. M.** Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature, **J. Am. Chem. Soc.**, v.127. p. 17998, 2005.
- MOELLMER, J.; MOELLERA, A.; DREISBACHB, F.; GLAESERA, R.; STAUDTD, R.** High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal–organic framework HKUST-1, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 138, p.140–148, 2011.
- MOGHADASSI, A.; EBADI, A. & KARGARI, A.** Development of the polymeric blend membrane for O₂/N₂ separation, The 6th International Chemical Engineering Congress, Kish Island, Iran, 2009.
- MUELLER, U.; SCHUBERT, M.; TEICH, F.; PUETTER, H.; SCHIERLE-ARNDT, K.; PASTRÉ, J.** Metal–organic frameworks - prospective industrial applications, **J. Mater. Chem.**, v.16, p. 626, 2006.
- MURTHY, C. S.; SINGER, K.; KLEIN, M. L.; McDONALD, I. R.** Pairwise additive effective potentials for nitrogen. **Mol. Phys.**, v. 41, p. 1387-1399, 1980.
- NOBAR, S.N.; FAROOQ, S.** Experimental and modeling study of adsorption and diffusion of gases in Cu-BTC, **Chemical Engineering Science**, v. 84, p. 801–813, 2012.
- RAMDIN, M., LOSS, T.W.; VLUGT, T.J.H.** State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids, **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 51, 8149–8177, 2012.
- RAMSAHYE, N.A.; MAURIN, G.; BOURRELLY, S.; LLEWELLYN, P.L; LOISEAU, T.; SERRE, C.; FÉREY, G.** On the breathing effect of a metal–organic framework upon CO₂ adsorption: Monte Carlo compared to microcalorimetry experiments, **Chem. Commun.**, p. 3261–3263, 2007.
- RAPPÉ, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD III, W. A.; SKIFF, W. M.** UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10024-10035, 1992.
- ROCHELLE, G. T.** Amine scrubbing for CO₂ capture, **Science**, v.325, p.1652–1654, 2009.
- ROUSELL, J.L.; YAGHI, O.M.** Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption

Properties of Metal–Organic Frameworks. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, p. 1304-1315, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J. & SING, K., *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, San Diego, CA, 1999.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, KS.W. *Adsorption by Powders & Porous Solids (second edition)*, Academic Press, San Diego, CA, 2013.

RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1984.

SABO, M.; HENSCHL, A.; FRODE, H.; KLEMMB, E.; KASKEL, S. *Solution, J. Mater. Chem.*, v. 17, p. 3827–3832, 2007.

SEDDON, K. R. Ionic Liquids: A taste of the future, **Nature**, v.2, p.363–365, 2003.

SHAH, J. K.; MAGINN, E. J. A Monte Carlo simulation study of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: liquid structure, volumetric properties and infinite dilution solution thermodynamics of CO₂, **Fluid Phase Equilibria**, v..222–223, p.195–203, 2004.

SILVA, F.W.M. Microcalorimetria de adsorção aplicada a caracterização de adsorventes para captura de CO₂, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SILVA, F.W.M.; SOARES-MAIA, D.A.; OLIVEIRA, R.S.; MORENO-PIRAJAN, J.C.; SAPAG, K.; CAVALCANTE JR., C.L.; ZGRABLICH, G.; AZEVEDO, D.C.S. Adsorption microcalorimetry applied to the characterization of adsorbents for CO₂ capture, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, p. 1372-1380, 2012.

SOARES, O.S.G.P.; JARDIM, E.O.; REYES-CARMONA, A.; RUIZ-MARTÍNEZ, J.; SILVESTRE-ALBERO, J.; RODRÍGUEZ-CASTELLON, E.; ÓRFÃO, J.J.M.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; PEREIRA, M.F.R. Effect of support and pre-treatment conditions on Pt–Sn catalysts: Application to nitrate reduction in water, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.369, p.294–301, 2012.

- SONG C.S.** Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catal. Today**, v. 115, p.1–32, 2006.
- SUMIDA, K.; ROGOW, D.L.; MASON, J.A.; MCDONALD, T.M.; BLOCH, E.D.; HERM, Z.R.; BAE, T.-H.; LONG, J.R.** Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks, **Chemical Reviews**, v. 112, p. 724–781, 2012.
- TAGLIABUE, M.; FARRUSSENG, D.; VALENCIA, S.; AGUADO, S.; RAVON, U.; RIZZO, C.; CORMAC, A.; MIRODATOS, C.** Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay, **Chemical Engineering Journal**, v.155, p.553–566, 2009.
- TOLLEFSON, J.** Low cost carbon capture project sparks interest., **Nature**, v. 469, p. 276–277, 2011.
- USTINOV, E.A.; STAUDT, R.; DO, D.D.; HERBST, A.; HARTING, P.** Multicomponent adsorption on activated carbons under supercritical conditions, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 376-385, 2004.
- VALDERRAMA, J.O.; SANGA, W.W.; LAZZU, J.A.** Critical Properties, Normal Boiling Temperature, and Acentric Factor of Another 200 Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 1318-1330, 2008.
- VICENT-LUNA, J.M.; ANTA, J.A.; CALERO, S.** Effect of Room-Temperature Ionic Liquids on CO₂ Separation by a Cu-BTC Metal–Organic Framework, **J. Phys. Chem. C**, v.117, p.20762–20768, 2013.
- VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V.** Molecular level models for CO₂ sorption in nanopores. **Langmuir**, v. 15, p. 8736-8742, 1999.
- WANG, Q. M.; SHEN, D.; BULOW, M.; LAU, M. L.; DENG, S.; FITCH, F. R.; LEMCOFF, N. O.; SEMANSCIN, J.,** Microporous Mesoporous Mater., v.55, p.217, 2002.
- WANG, SANYUE; QINGYUAN YANG, CHONGLI ZHONG.** Adsorption and separation of binary mixtures in a metal-organic framework Cu-BTC: A computational study. **Separation and Purification Technology** v. 60, p.30–35, 2008.

- XU, L.; YAN, S.; CHOI, E.-Y.; LEE, J. Y.; KWON, Y.-U.** Product Control by Halide Ions of Ionic Liquids in the Ionothermal Syntheses of Ni-(H)Btc Metal-Organic Frameworks. **Chem. Commun.** p.3431–3433, 2009.
- XUAN, W; ZHU, C; LIU, Y; CUI, Y.** Mesoporous metal-organic framework materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 1677-1695, 2012.
- YAMASAKI, A;** An overview of CO₂ mitigation options for global warming – Emphasizing CO₂ sequestration options. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.36(4), p.361–375, 2003.
- YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I.** Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v.20, p.14 – 27, 2008.
- YANG QY, ZHONG CL.** Electrostatic-field-induced enhancement of gas mixture separation in metal-organic frameworks: a computational study. **Chem. Phys. Chem.**, v.7, p.1417–1421, 2006.
- YAZAYDIN, A. Ö.; SNURR, R. Q.; PARK, T.-H.; KOH, K.; LIU, J.; LEVAN, M. D.; BENIN, A. I.; JAKUBCZAK, P.; LANUZA, M.; GALLOWAY, D. B.; LOW, J. L.; WILLIS, R. R.**, *J. Am. Chem. Soc.*, v.131, p.18198, 2009a.
- YAZAYDIN, A. Ö.; BENIN, A. I.; FAHEEM, S. A.; JAKUBCZAK, P.; LOW, J. L.; WILLIS, R. R.; SNURR, R. Q.**, *Chem. Mater*, v.21, p.1425, 2009b.
- YUAN, D.; ZHAO, D.; SUN, D.; ZHOU, H.-C. ANGEW.** An Isoreticular Series of Metal-Organic Frameworks with Dendritic Hexa-Carboxylate Ligands and Exceptionally High Gas Uptake Capacity, **Chem., Int. Ed.**, v.49, p.5357-5361, 2010.
- ZHANG, Z.; HUANG, S.; XIAN, S.; XI, H.; LI, Z.** *Energy Fuels*, v.25, p.835, 2011.
- ZHANG, X.; ZHANG, X.; DONG, H.; ZHAO, Z.; ZHANG, S.; HUANG, Y.** Carbon capture with ionic liquids: overview and progress, *Energy Environ. Sci.*, v. 5, p. 6668 – 6681, 2012.
- ZHAO, Z.; LI, Z.; LIN, Y. S.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.48, p.10015, 2009.
- ZIMMERMANN, W.; KELLER, J.U.** A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption, **Thermochimica Acta**, v.403, p.31 – 41, 2003.

Apêndice A

Tabela A.1 – Coordenadas cartesianas da geometria otimizada das moléculas do cátion BMIM e do ânion PF₆.

Átomo	X	Y	Z
BMIM			
N ₁	-2,0478	0,682	0,272
N ₃	-2,041	-1,177	-0,852
C ₅	-3,279	0,082	0,469
C ₇	-1,574	1,940	0,888
C ₉	-1,340	3,348	-1,278
C ₂	-1,322	-0,100	-0,530
C ₄	-3,274	-1,083	-0,232
C ₆	-1,542	-2,310	-1,640
C ₈	-1,993	3,187	0,103
C ₁₀	0,173	3,582	-1,238
PF ₆			
P	1,995	-1,001	0,512
F ₂	0,502	-1,550	1,005
F ₄	2,462	-0,861	2,055
F ₆	1,366	0,553	0,557
F ₁	1,428	-1,098	-1,066
F ₃	2,529	-2,527	0,414
F ₅	3,400	-0,413	-0,031

Fonte: SHAH e MAGGIN *et al.* (2004).

Tabela A.2 – Parâmetros de torção para o cátion BMIM.

Ângulo Diedral	V ₀ (kJ/mol)	V ₁ (kJ/mol)	V ₂ (kJ/mol)	V ₃ (kJ/mol)
C ₇ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀	0,00	5,89	-1,13	13,17
N ₁ -C ₇ -C ₈ -C ₉	0,00	11,41	0,96	2,05
C ₂ -N ₁ -C ₇ -C ₈	0,00	-5,85	-1,80	0
C ₅ -N ₁ -C ₇ -C ₈	0,00	-5,85	-1,80	0

Fonte: SHAH e MAGGIN *et al.* (2004).

Tabela A.3 – Distâncias de equilíbrio de ligação (r_0) e constante de força de ligação k_b para o ânion Tf₂N.

Átomo	k_b (kcal/mol Å ²)	R_0 (Å)
CTF2-FTF2	441,8020	1,3230
CTF2-STF2	235,4210	1,8180
STF2-OTF2	637,0700	1,4420
NTF2-STF2	372,0120	1,5700

Fonte: KELKAR e MAGGIN *et al.* (2007).

Tabela A.4 – Energias e ângulos de equilíbrio para o ânion de TF₂N

Átomo	k_{θ} (kcal/mol rad ²)	Θ (graus)
FTF2-CTF2-FTF2	93,33	107,1
STF2-CTF2-FTF2	82,93	111,8
CTF2-STF2-OTF2	103,97	102,6
OTF2-STF2-OTF2	115,8	118,5
OTF2-STF2-NTF2	94,51	113,6
CTF2-STF2-NTF2	97,51	100,2
STF2-NTF2-STF2	80,19	125,6

Fonte: KELKAR e MAGGIN *et al.* (2007).

Tabela A.5 – Parâmetros de torção para o ânion de Tf₂N

Átomo	k_x (kcal/mol)	n	δ (graus)
FTF2-CTF2-STF2-OTF2	0,1734	3	0
STF2-NTF2-STF2-OTF2	-0,0018	3	0
FTF2-CTF2-STF2-NTF2	0,158	3	0
STF2-NTF2-STF2-CTF2	7,8329	1	0
STF2-NTF2-STF2-CTF2	-2,4904	2	180
STF2-NTF2-STF2-CTF2	-0,7636	3	0

Fonte: KELKAR e MAGGIN *et al.* (2007).