



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DANIEL VASCONCELOS GONÇALVES

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DA ADSORÇÃO DE GASES EM ESTRUTURAS
METALORGÂNICAS MESOPOROSAS**

FORTALEZA

2014

DANIEL VASCONCELOS GONÇALVES

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DA ADSORÇÃO DE GASES EM ESTRUTURAS
METALORGÂNICAS MESOPOROSAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

FORTALEZA

2014

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

-
- G624s Gonçalves, Daniel Vasconcelos.
 Simulação molecular da adsorção de gases em estruturas metalorgânicas mesoporosas / Daniel Vasconcelos Gonçalves. – 2014.
 59 f. : il. color. enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – 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: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
1. Engenharia química. 2. Adsorção. I. Título.

DANIEL VASCONCELOS GONÇALVES

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DA ADSORÇÃO DE GASES EM ESTRUTURAS
METALORGÂNICAS MESOPOROSAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

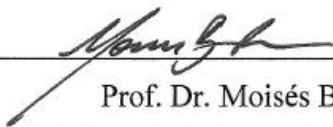
Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

Aprovada em: 27/01/2014

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira
Universidad Nacional de San Luis (UNSL)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me iluminar sempre.

Aos meus pais, Renato e Anne, e ao meu irmão, Rafael, pelo amor incondicional durante todos os momentos da minha vida.

À minha namorada, Bárbara, pelo companheirismo, carinho, paciência e incentivo.

Aos meus amigos e familiares, por sempre me apoiarem e acreditarem no meu sucesso.

Ao meu orientador, professor Mardônio, pelos esclarecimentos e ensinamentos, pela disponibilidade e pela confiança no meu trabalho.

Ao professor Moisés e à professora Diana, pelas valiosas sugestões e contribuições a este trabalho.

Aos meus amigos do laboratório 3D, Victor Aias, Breno, Paulo, Silvio, Adriano, Hugo, Caio, Mayara e, em especial, Pedro Felipe, Leon e Ângelo, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Grupo em Separações por Adsorção (GPSA), em especial à Juliana Coelho, pelos dados experimentais.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFC, que compartilharam seus conhecimentos e experiências e que tanto contribuíram para a minha formação.

À ANP e à PETROBRÁS, pelo apoio financeiro.

“The science of today is the technology of tomorrow.” (Edward Teller)

RESUMO

As estruturas metalorgânicas (MOFs) mesoporosas têm sido bastante estudadas devido ao grande potencial para o armazenamento e para a captura de gases que têm apresentado. A simulação molecular tem sido bastante utilizada como ferramenta de caracterização de MOFs para aplicações envolvendo adsorção. Nos estudos da adsorção nestas estruturas através da simulação molecular, os campos de forças convencionais têm sido criticados por falhar na representação das isotermas de adsorção, especialmente, nas MOF com sítios metálicos abertos. Por outro lado, métodos quânticos *ab initio* baseados na Teoria do funcional da densidade, têm sido utilizados para determinar parâmetros de campo de força mais precisos. Neste trabalho, estudou-se a adsorção de gases nas estruturas metalorgânicas MIL-100 e MIL-101 através de simulação molecular. Tendo em vista a presença de sítios metálicos abertos nestas estruturas, avaliou-se ainda o uso de métodos quânticos para determinação de parâmetros de campo de força. Esta avaliação foi realizada através de um estudo da adsorção de H₂ em Cu-BTC.

Palavras chave: MOFs. Sítios metálicos. Ab initio. Monte Carlo.

ABSTRACT

Mesoporous metal-organic frameworks (MOFs) have been widely studied because their potential adsorption application such as gas storage and separation. Molecular simulation has been used as a tool for MOFs characterization for adsorption applications. Although conventional force fields do surprisingly well for describing adsorption in many MOFs, their applicability has been criticized for describing the interaction with open metal sites. However, *ab initio* calculations based on the Density Functional Theory (DFT) have been used to determine force field parameters with more precision. In this work, we studied the gas adsorption in MIL-100 and MIL-101 by molecular simulation. Once these MOFs present open metal sites, we evaluate the use of quantum methods for force field parameters determination. This evaluation was realized through a study of hydrogen adsorption in Cu-BTC.

Keywords: MOFs. Open metal sites. Ab initio. Monte Carlo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Unidades formadoras da MIL-100(Cr) e da MIL-101(Fe). Adaptado de Xuan <i>et al.</i> (2012).....	18
Figura 2 - Estágios das simulações de Monte Carlo. Adaptado de Coutinho (2000).....	21
Figura 3 - Relação dada pela equação de Lennard-Jones entre a energia de interação e a distância entre dois átomos. Adaptado de Maginn (2000).	24
Figura 4 - Comparação entre os ajustes de cálculos quânticos através dos potenciais de Lennard-Jones e Morse. Adaptado de Ficsher <i>et al.</i> (2008).....	26
Figura 5 – Células unitárias das MOFs (a) MIL-100(Fe), (b) MIL-101(Cr) e (c) Cu-BTC. Hidrogênio em branco, Carbono em cinza, Oxigênio em vermelho, Ferro em amarelo, Cromo em azul e Cobre em rosa.	31
Figura 6 – Unidade paddle-wheel. Hidrogênio em branco, carbono em cinza, oxigênio em vermelho e cobre em rosa.....	32
Figura 7 – Identificação dos átomos presentes na (a) MIL-100(Fe) e (b) MIL-101(Cr). Hidrogênio em branco, carbono em cinza, oxigênio em vermelho, ferro em amarelo e cromo em azul.	37
Figura 8 – Isotermas de adsorção de metano a 303 K em (a) MIL-100 e (b) MIL-101. Dados experimentais de LLEWELLYN <i>et al.</i> (2008).	38
Figura 9 – Isotermas de adsorção de dióxido de carbono a 303 K em (a) MIL-100 e (b) MIL-101. Dados experimentais de LLEWELLYN <i>et al.</i> (2008).....	40
Figura 10 – Isoterma de adsorção de metano a 298 K: Tetraedros livres. Dados experimentais do grupo GPSA.	43
Figura 11 - Estrutura da MIL-100(Fe) com os supertetraedros bloqueados. Hidrogênio em branco, Carbono em cinza, Oxigênio em vermelho, Ferro em amarelo, Cromo em azul, Cobre em rosa e o bloqueio em verde.	44
Figura 12 – Isoterma de adsorção de metano a 298 K: Tetraedros livres. Dados experimentais do grupo GPSA.	44
Figura 13 – Configurações (a) 1 e (b) 2 da molécula de hidrogênio em relação ao sítio metálico. Hidrogênio em branco, carbono em cinza, oxigênio em vermelho e cobre em rosa.	46
Figura 14 – Energia da interação Cu-H ₂ calculada em função da distância para as configurações 1 (180°) e 2 (90°).....	47
Figura 15 – Isotermas de adsorção de hidrogênio a 77 K em Cu-BTC: configurações 1 e 2. Dados experimentais de ROWSELL e YAGHI (2006).	48

Figura 16 – Combinações das isotermas simuladas: modelos 1 e 2. Dados experimentais de ROWSELL e YAGHI (2006).	50
Figura 17 – Configurações 3 (a) e 4 (b) da molécula de hidrogênio em relação ao sítio metálico. Hidrogênio em branco, carbono em cinza, oxigênio em vermelho e cobre em rosa.	51
Figura 18 – Energia da interação Cu-H ₂ calculada em função da distância para todas as configurações.	51
Figura 19 – Isotermas de adsorção de hidrogênio a 77 K em Cu-BTC: todas as configurações. Dados experimentais de ROWSELL e YAGHI (2006).	52
Figura 20 – Combinações das isotermas simuladas: modelo 3. Dados experimentais de ROWSELL e YAGHI (2006).	54

Tabela 1 – Parâmetros sólido-sólido do campo de força Universal (UFF).....	30
Tabela 2 – Parâmetros fluido-fluido das moléculas de metano e hidrogênio	32
Tabela 3 – Parâmetros fluido-fluido da molécula de CO ₂	33
Tabela 4 – Cargas calculadas para MIL-100(Fe)	36
Tabela 5 – Cargas calculadas para a MIL-101(Cr).....	36
Tabela 6 – Calores de adsorção do metano à cobertura zero e a 303 K.....	41
Tabela 7 – Calores de adsorção do dióxido de carbono à cobertura zero e a 303 K	42
Tabela 8 – Parâmetros do potencial de Morse da interação Cu-H ₂ nas configurações 1 (180°) e 2 (90°).....	47
Tabela 9 – Energia da interação Cu-H ₂ calculada em função da distância para todas as configurações.....	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1. Objetivo do Trabalho	14
1.2 Descrição do Conteúdo da Dissertação	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Fundamentos de Adsorção	16
2.2 Estruturas Metalorgânicas	17
2.3 Simulação Molecular	19
2.3.1 Método de Monte Carlo	20
2.3.2 Campo de Força	23
2.4. Charge Equilibration (QEq)	26
2.5 Teoria do Funcional da Densidade	27
3 MÉTODOS E MODELOS	29
3.1 Interações Intermoleculares	29
3.2. Definição dos Modelos	29
3.2.1 Estruturas Metalorgânicas	30
3.2.2 Adsorbatos	32
3.2.2.1 Metano e Hidrogênio	32
3.2.2.2 Dióxido de Carbono	32
3.2.3 Detalhes das simulações	33
3.2.3.1 Determinação das Cargas	33
3.2.3.2 Método de Monte Carlo	33
3.2.3.3 Teoria do Funcional da Densidade	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Caracterização das Estruturas Metalorgânicas MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr)	35
4.1.1 Determinação das Cargas	35
4.1.1.1 MIL-100(Fe)	35

4.1.1.2 MIL-101(Cr).....	36
4.1.2 Isotermas de Adsorção	37
4.1.2.1 Metano	37
4.1.2.2 Dióxido de Carbono.....	38
4.1.3 Calores de Adsorção	40
4.1.3.1 Metano	40
4.1.3.2 Dióxido de Carbono.....	41
4.1.4 Estudo da Adsorção de Metano a Baixa Pressão na MIL-100(Fe)	42
4.2 Determinação de Parâmetros de Campo de Força Através de Métodos Quânticos via DFT	45
5 CONCLUSÃO.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são a principal fonte de energia do planeta. Dados recentes indicam que cerca de 85% da energia consumida pelo mundo é oriunda da combustão de carvão, de derivados líquidos de petróleo e de gás natural (SONG, 2006). As emissões de SO_x, de NO_x e de CO₂ são a principal causa do efeito estufa. Hoje se produz 3,66 toneladas de CO₂ por pessoa por ano contra 1,1 no começo do século.

Todas as plantas comerciais de captura de CO₂ em operação utilizam o processo de absorção química em monoetanolamina (MEA). Porém, este processo é limitado pelo elevado custo energético e por problemas operacionais relacionados à corrosão. Os processos baseados na adsorção de CO₂ em peneiras moleculares como, por exemplo, a PSA (*Pressure Swing Adsorption*), são alternativas promissoras ao processo convencional com MEA. Ho e colaboradores demonstraram que uma variante da PSA chamada de VSA (*Vacuum Swing Adsorption*), mesmo utilizando uma zeólita comum como a 13X, pode baixar o custo energético do processo de captura em relação ao processo convencional com a MEA (HO *et al.*, 2008).

As estruturas metalorgânicas (*Metal-organic frameworks* ou MOFs) são materiais cristalinos porosos compostos pela conexão de agrupamentos metálicos com ligantes orgânicos. Em particular, as MOFs mesoporosas, devido as suas propriedades, como a elevada área superficial e o alto volume de poros, têm apresentado um grande potencial para diversas aplicações, dentre as quais se destacam o armazenamento e a separação de gases, a catálise e os sensores. Dentre as MOFs mesoporosas mais conhecidas estão a MIL-100 (FÉREY *et al.*, 2004) e a MIL-101 (FÉREY *et al.*, 2005). Estas MOFs são caracterizadas ainda pela presença de sítios metálicos abertos (*Open metal sites* ou OMS) que favorece a adsorção de gases, especialmente a baixa pressão quando a interação adsorbato-adsorvente desempenha um papel predominante (CHEN *et al.*, 2012). Recentemente, alguns trabalhos foram publicados destacando o elevado potencial destas estruturas para algumas aplicações envolvendo a adsorção, como a estocagem de metano e de hidrogênio e a captura de dióxido de carbono (LATROCHE *et al.*, 2006; HORJACADA *et al.*, 2007; LLEWELLYN *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2009).

A simulação molecular tem sido bastante utilizada como ferramenta de caracterização de MOFs para aplicações envolvendo a adsorção, através da predição de isotermas de adsorção, de calores de adsorção e de sítios de adsorção (DUREN *et al.*, 2009). Em particular, o método de Monte Carlo aplicado ao ensemble grande canônico (GCMC) é capaz de calcular a quantidade de moléculas adsorvidas em sistema a uma dada temperatura e

pressão. Como ocorre em diversas aplicações de simulação molecular, as interações fluido-fluido e sólido-fluido presentes no sistema são calculadas a partir de uma equação de potencial de interação. O potencial de interação mais comumente utilizado é o de Lennard-Jones (LJ) e os parâmetros geralmente são provenientes de campos de forças genéricos como o Universal (UFF) (RAPPÉ *et al.*, 1992) e o DREIDING (MAYO *et al.*, 1990), ambos descritos pela equação de LJ. Embora esses campos de forças descrevam bem a adsorção em algumas MOFs, ultimamente, o seu uso tem sido colocado à prova por falhar na representação da interação do fluido com o sítio metálico, especialmente a baixa pressão e temperatura. Em um trabalho publicado recentemente, Hamon e colaboradores não conseguiram uma boa predição da isoterma de adsorção de CO₂ na MIL-100 (Cr) utilizando o campo de força DREIDING, os autores atribuíram essa falha à presença de sítios metálicos abertos na estrutura (HAMON *et al.*, 2012).

Por outro lado, métodos quânticos, como a Teoria do Funcional da Densidade (*Density functional theory* ou DFT), têm sido utilizados para descrever com uma maior precisão essa interação entre o gás e o sítio metálico. Fischer e colaboradores conseguiram uma melhora significativa na predição da isoterma e do calor de adsorção de H₂ a 77 K nas estruturas metalorgânicas com sítios metálicos abertos Cu-BTC e PCN-12 através da determinação da interação Cu-H₂ via DFT (FISCHER *et al.*, 2010). Recentemente, Dzubak e colaboradores desenvolveram uma metodologia para construção de campos de força baseados em cálculos *ab initio* (DZUBAK *et al.*, 2012).

1.1. Objetivo do Trabalho

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo geral estudar a adsorção de gases nas estruturas metalorgânicas mesoporosas MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr). Este estudo foi dividido em duas grandes partes. Na 1ª parte foi realizada uma caracterização destas estruturas metalorgânicas através de cálculos de isotermas e de calores de adsorção via método de Monte Carlo (MC). Na 2ª parte foi realizado um estudo sobre o uso de métodos quânticos para determinação de parâmetros de campo de força em MOFs com sítios metálicos abertos. Nesta parte do trabalho, utilizou-se como estudo de caso a adsorção de hidrogênio em Cu-BTC, que é uma MOF microporosa a base de cobre que apresenta OMS. Apesar de diferir bastante das MOFs mesoporosas, esta MOF foi escolhida tendo em vista a maior disponibilidade de trabalhos com cálculos quânticos na literatura. Avaliou-se ainda o impacto da orientação molecular nesses cálculos.

1.2 Descrição do Conteúdo da Dissertação

Neste capítulo foi apresentada a relevância deste trabalho e os objetivos a serem alcançados. No capítulo 2 serão abordados alguns conceitos e fundamentos necessários para uma melhor compreensão do conteúdo do trabalho. O capítulo 3 apresenta detalhes acerca das metodologias utilizadas para obtenção dos resultados. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos bem como discussões relevantes sobre os mesmos. Por fim, o último capítulo apresenta as considerações finais do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos de Adsorção

A adsorção é um fenômeno que ocorre quando uma superfície sólida, chamada de adsorvente, entra em contato com um fluido, líquido ou gás, em um sistema fechado, chamado de adsorbato, e ocorre a diminuição da densidade do fluido devido à concentração espontânea de moléculas do fluido na superfície do sólido (ROUQUEROL *et al.*, 1999). Este fenômeno ocorre como resultado de forças não balanceadas na superfície, ligações incompletas ou defeitos na interface sólido-fluido (CAVALCANTE Jr, 1999). Esse desequilíbrio de forças cria um campo de força no ambiente ao redor do, que atrai as moléculas do fluido em contato com o adsorvente. As moléculas adsorvidas podem também retornar para a fase gasosa, este fenômeno é chamado de dessorção. O equilíbrio dinâmico entre o número de moléculas adsorvidas e dessorvidas é chamado de equilíbrio de adsorção (KELLER e STAUDT, 2005).

O equilíbrio de adsorção é a peça mais importante para a compreensão de um processo de adsorção. Os dados de equilíbrio de adsorção são fundamentais para determinação da quantidade de um dado componente que pode ficar retido em um adsorvente sólido (DO, 1998). Esses dados de equilíbrio são comumente apresentados na forma de isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de gás ou líquido que é adsorvido no equilíbrio a uma dada pressão e a temperatura constante. Em outras palavras, elas relacionam as concentrações do adsorbato na fase fluida e na fase adsorvida.

Em um processo de adsorção, o gás ou líquido passa de um estado energético maior para outro menor, havendo, portanto, liberação de energia para as vizinhanças do sistema adsorvente/adsorbato, caracterizando um fenômeno tipicamente exotérmico (BASTOS NETO, 2005). Essa quantidade de calor liberada é chamada de calor ou entalpia de adsorção e também é utilizada para caracterizar o equilíbrio de adsorção. Uma das definições de calor de adsorção é a do calor de adsorção à baixa cobertura ou à cobertura zero (*zero coverage*). Este calor é medido quando adsorção ocorre a concentrações suficientemente baixas e 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).

Ruthven (1984) apresenta de forma completa uma descrição do fenômeno de adsorção, dos tipos de adsorção, do equilíbrio de adsorção, dos tipos de isotermas e do calor de adsorção.

2.2 Estruturas Metalorgânicas

As estruturas metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks* ou *MOFs*) são materiais cristalinos porosos compostos pela conexão de agrupamentos metálicos com ligantes orgânicos. Estes materiais, devido as suas propriedades, como a elevada área superficial e o alto volume de poros, têm apresentado um grande potencial para diversas aplicações como o armazenamento e a separação de gases, os sensores e a catálise. Uma característica importante das MOFs é que a sua estrutura, seus poros e a sua funcionalidade podem ser, pelo menos em princípio, controladas pela escolha do metal, dos ligantes orgânicos e da forma que eles vão se conectar (XUAN *et al.* 2012). Esta síntese modular é uma das maiores vantagens destes materiais em relação aos tradicionalmente utilizados nos processos de adsorção, como o carbono ativado e as zeólitas (MUELLER *et al.*, 2006). Desde que o grupo do professor Omar Yaghi publicou a síntese e a estrutura da primeira MOF, MOF-5, em 1999, milhares de estruturas metalorgânicas têm sido sintetizadas ao redor do mundo.

De acordo com a IUPAC, os materiais porosos podem ser classificados de acordo com o diâmetro de poros em microporosos (poros menores que 2 nm), mesoporosos (poros entre 2 e 50 nm) e macroporosos (poros maiores que 50 nm). A grande maioria das MOFs estudadas até o momento são microporosas e apenas uma pequena fração das publicações tratam das MOFs mesoporosas (mesoMOFs). Os poros estreitos presentes nas MOFs microporosas não permitem a acomodação de moléculas muito grandes e limitam a difusão e a transferência de massa nestes materiais. Esta característica acaba limitando o uso destas MOFs, como por exemplo, no armazenamento, na separação e na catálise (FEREY, 2008). Por outro lado, as mesoMOFs, devido aos seus poros mais largos, não apresentam essa limitação e podem muito bem ser utilizadas nestas aplicações. Apesar de apresentarem um calor de adsorção mais reduzido, em geral, as mesoMOFs superam as microporosas de modo que a sua preparação e caracterização são completamente exploradas e direcionadas para uma ampla gama de aplicações (SONG, 2012).

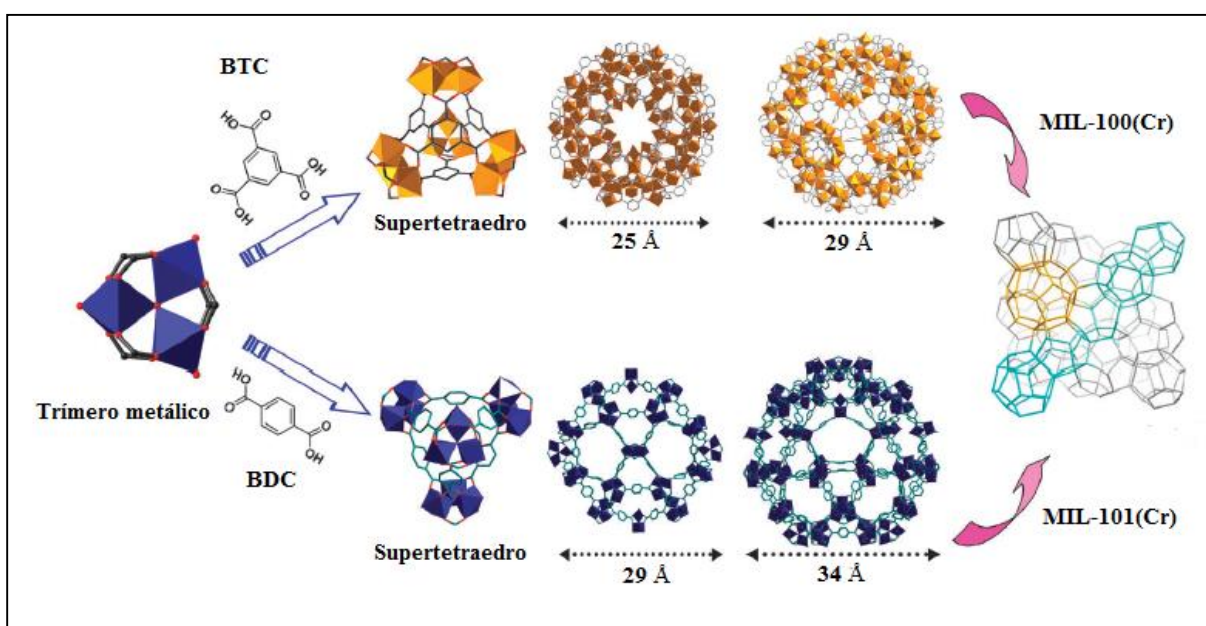
Pode-se encontrar na literatura excelentes revisões sobre as mesoMOFs, destacando os seus designs e suas aplicações (FANG, 2010; XUAN, 2012; SONG, 2012).

De acordo com a forma e a estrutura do poro, as mesoMOFs podem ser classificadas em dois tipos: tipo cavidade (*cage-type*) ou tipo canal (*channel-type*). A estrutura do primeiro tipo apresenta cavidades mesoporosas delimitadas por janelas e a dos segundo tipo apresenta mesoporos acessíveis sob a forma de canais (FANG, 2010). As mesoMOFs do tipo cavidade mais conhecidas talvez sejam a MIL-100 e a MIL-101.

Em 2004, Férey e colaboradores publicaram a síntese e a estrutura da MIL-100(Cr) (FÉREY *et al.*, 2004). A MIL-100(Cr) na forma cristalina é obtida pela reação hidrotérmica do cromo metálico (Cr), com o ácido fluorídrico (HF) e o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H₃BTC). Esta estrutura é composta por três tipos de unidades: um supertetraedro microporoso (ST) e duas cavidades mesoporosas, com diâmetros internos de 25 Å e 29 Å (Figura 1).

Em 2005, Férey e colaboradores sintetizaram uma nova mesoMOF, a MIL-101(Cr) (FÉREY *et al.*, 2005). A MIL-101(Cr) foi obtida substituindo o H₃BTC pelo ácido tereftálico (H₂BDC) sob as mesmas condições da MIL-100(Cr). Esta estrutura apresenta a mesma topologia da MIL-100 porém com os supertetraedros e as cavidades maiores (29 Å e 34 Å) (Figura 1).

Figura 1- Unidades formadoras da MIL-100(Cr) e da MIL-101(Fe). Adaptado de Xuan *et al.* (2012).



Desde então, estes dois materiais têm sido avaliados para várias aplicações via adsorção dentre as quais se pode destacar o armazenamento de metano e hidrogênio e a captura de dióxido de carbono (LATROCHE *et al.*, 2006; HORJACADA *et al.*, 2007; LLEWELLYN *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2009).

Latroche *et al.* (2006) publicaram que a MIL-100 e a MIL-101 adsorvem grandes quantidades de hidrogênio à 77 K (respectivamente, 3,3 wt% e 6,1 wt% a 8 MPa). Os autores destacaram ainda o elevado calor de adsorção apresentado, especialmente no caso da MIL-101 (~ 10 kJ/mol a baixa pressão).

Horjacada *et al.* (2007) sintetizaram a MIL-100(Fe), uma variação da originalmente sintetizada com cromo e sugeriram que a presença de sítios metálicos de ferro (III) poderiam levar à novas aplicações, especialmente na área de catálise.

Llewellyn *et al.* (2008) reportaram que a MIL-100(Cr) e MIL-101(Cr) são capazes de adsorver quantidades enormes de metano e dióxido de carbono à temperatura ambiente e que estes materiais são muito atrativos para aplicações em alta pressão. A MIL-100(Cr) é capaz de adsorver 9,5 mmol/g de CH₄ a 6 MPa e a 303 K e 18 mmol/g de CO₂ a 5 MPa e também a 303 K. Já a MIL-101(Cr) apresenta uma capacidade de 13,6 mmol/g de CH₄ a 6 MPa e 40 mmol/g de CO₂ a 5 MPa. Os autores comentaram ainda que os calores de adsorção à cobertura zero do dióxido de carbono apresentados estão entre os mais elevados já publicados (respectivamente, 62 kJ/mol e 44 kJ/mol).

Lee *et al.* (2009) estudaram a adsorção de metano em MIL-100(Fe), MIL-100(Cr) e MIL-101(Cr) e mostraram que os íons metálicos, Cr³⁺ e Fe³⁺, não tem importância dominante na adsorção de metano e que estes materiais são adequados para serem usados como adsorvente no armazenamento de gás natural via adsorção (*Adsorbed Natural Gas* ou *ANG*).

Conforme Xuan *et al.* (2012), inicialmente, a adsorção na MIL-100(Cr) e na MIL-101(Cr) corresponde à presença dos sítios metálicos abertos na estrutura seguida pelo preenchimento da porosidade residual. Esta informação torna estas estruturas ainda mais especiais, além de apresentarem mesoporos elas também possuem sítios metálicos abertos.

Na área de simulação molecular, pouquíssimos trabalhos relacionados à adsorção foram publicados. Chen *et al.* (2009) simularam isotermas de adsorção de CH₄ e CO₂ na MIL-101(Cr) a temperatura ambiente usando um campo de força convencional. Hamon *et al.* (2012) conseguiram uma boa reprodução da isoterma experimental de CH₄ através de simulações usando a MIL-100(Cr) com o campo de força DREIDING (MAYO *et al.*, 1990) porém falharam ao reproduzir a isoterma de CO₂, os autores atribuíram essa falha à presença de sítios metálicos abertos na estrutura.

2.3 Simulação Molecular

Baseando-se na mecânica estatística, através da simulação molecular pode-se relacionar estados microscópicos da matéria e propriedades macroscópicas observadas, como por exemplo, pressão e energia interna. A simulação molecular tem sido bastante utilizada como

ferramenta de caracterização de MOFs para aplicações envolvendo adsorção, seja através da predição de isotermas de adsorção, de calores de adsorção e de sítios de adsorção (DUREN *et al.*, 2009). Em particular, o método de Monte Carlo aplicado ao ensemble grande canônico (GCMC) é capaz de calcular a quantidade de moléculas adsorvidas em sistema a uma dada temperatura e pressão.

2.3.1 Método de Monte Carlo

Um sistema molecular é descrito por um determinado número de parâmetros, como temperatura e volume. A coleção de configurações moleculares que tenham a mesma descrição é chamada de ensemble. Por exemplo, o ensemble canônico (NVT) é uma coleção de sistemas com o mesmo número de moléculas N , o mesmo volume V e a mesma temperatura T .

Um dos métodos mais eficiente para amostragem de ensembles é o método de Monte Carlo. A ideia geral do método de Monte Carlo é gerar configurações moleculares de maneira aleatória e, baseado na mecânica estatística, decidir a transição ou não para outro estado. A partir da média desses estados microscópicos pode-se tirar informações macroscópicas do sistema. No ensemble canônico, por exemplo, a probabilidade de um sistema estar no estado acessível i de energia E_i é dada pela Equação 1:

$$P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum \exp(-\beta E_i)} \quad (1)$$

Onde:

$$\beta = \frac{1}{k_b T} \quad (2)$$

Na qual, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema (Equação 2). A probabilidade de transição de um estado i para um estado j é dada pela Equação 3:

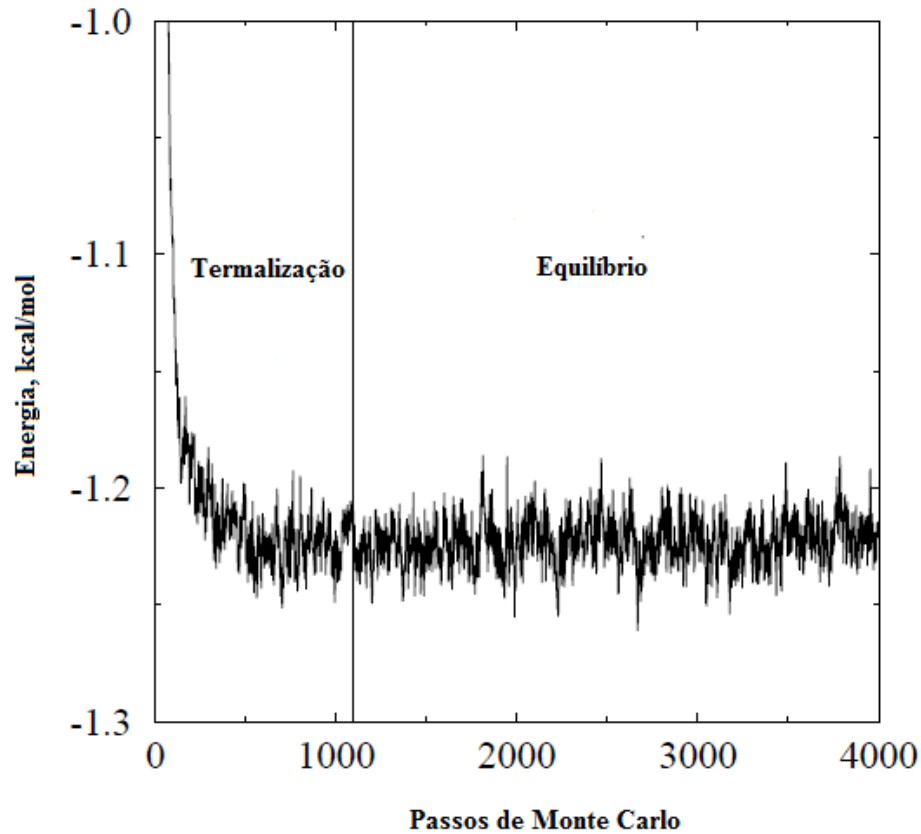
$$\frac{P_i}{P_j} = \exp[-\beta(E_i - E_j)] \quad (3)$$

Baseado nesta equação, Metropolis e colaboradores desenvolveram um algoritmo de amostragem que funciona basicamente da seguinte forma (METROPOLIS *et al.*, 1953):

- a) Dado um sistema no estado i , escolhe-se aleatoriamente uma dentre os N átomos do sistema.
- b) Desloca-se o átomo selecionado para outro lugar dentro do sistema. Este é o novo estado do sistema j .
- c) Calcula-se a variação da energia do sistema (δE_{ji}).
- d) Se $\delta E_{ji} \leq 0$, a configuração é aceita. Se $\delta E_{ji} > 0$, compara-se um número aleatório entre 0 e 1 com o valor de $\exp[-\beta \delta E_{ji}]$. Caso ele seja maior, a configuração é aceita senão ela é rejeitada.
- e) Caso o movimento seja rejeitado, o sistema retorna para a configuração i .

Este procedimento é repetido até que algum critério de parada seja satisfeito, em geral limita-se o número de interações ou passos de Monte Carlo. A evolução da energia do sistema gerada pelo método de Monte Carlo apresenta duas fases distintas. Estas fases podem ser identificadas na Figura 2, que mostra o resultado de uma simulação de argônio líquido no ensemble NVT. A fase inicial é o estágio não estacionário, conhecido como termalização e a final é o estágio estacionário do sistema, conhecida como estágio de equilíbrio. É importante salientar que, somente as configurações geradas no estágio de equilíbrio são consideradas nos cálculos das propriedades estruturais e termodinâmica, portanto a forma como o sistema chega ao equilíbrio não é importante (COUTINHO, 2000).

Figura 2 - Estágios das simulações de Monte Carlo. Adaptado de Coutinho (2000).



Nas simulações do processo de adsorção, o objetivo é calcular a quantidade de material adsorvido em função da pressão e temperatura. Nestes casos, existe troca de matéria entre a fase fluida e a fase adsorvida. As amostragens nestes casos devem ocorrer em outro tipo de ensemble. No ensemble grande canônico (μVT) a temperatura T , o volume V e o potencial químico μ permanecem constantes, não havendo imposição sobre o número de partículas N . Na condição de equilíbrio, a temperatura e o potencial químico da fase fluida e da fase adsorvida são os mesmos. Portanto, este é o ensemble ideal para o estudo da adsorção (LUCENA, 2006). Neste ensemble, além da translação, mais dois tipos de movimentos são introduzidos: a inserção e a remoção de moléculas. As probabilidades de ocorrência destes movimentos são dadas respectivamente pelas Equações 4 e 5.

$$\frac{P_i}{P_j} = \exp[-\beta\delta E_{ji} - \ln \frac{(N+1)}{\beta f_i V}] \quad (4)$$

$$\frac{P_i}{P_j} = \exp[-\beta\delta E_{ji} - \ln \frac{(N)}{\beta f_i V}] \quad (5)$$

Onde N é número de moléculas, V é o volume, f_i é a fugacidade do componente i na fase gasosa. Adicionado estas equações ao procedimento descrito anteriormente (passos de a até e), pode-se calcular as isotermas de adsorção.

O calor de adsorção também pode ser calculado através deste método. Assumindo que o adsorbato se comporta como um gás ideal, o calor de adsorção q é dado pela Equação 6:

$$q = U - k_B T \quad (6)$$

Onde U é a energia potencial do sistema.

Apesar de tudo, o método de Monte Carlo apresenta algumas limitações. Ele é limitado pela precisão do campo força utilizado para a representação das interações entre os elementos do sistema e o seu uso é limitado ainda ao equilíbrio do sistema. Para obtenção de informações sobre a dinâmica do sistema utiliza-se a Dinâmica Molecular.

Esta seção apresentou de forma resumida o procedimento do método de Monte Carlo, para maiores detalhes pode-se recorrer à Allen e Tildesley (1987) e Frenkel e Smit (2002).

2.3.2 Campo de Força

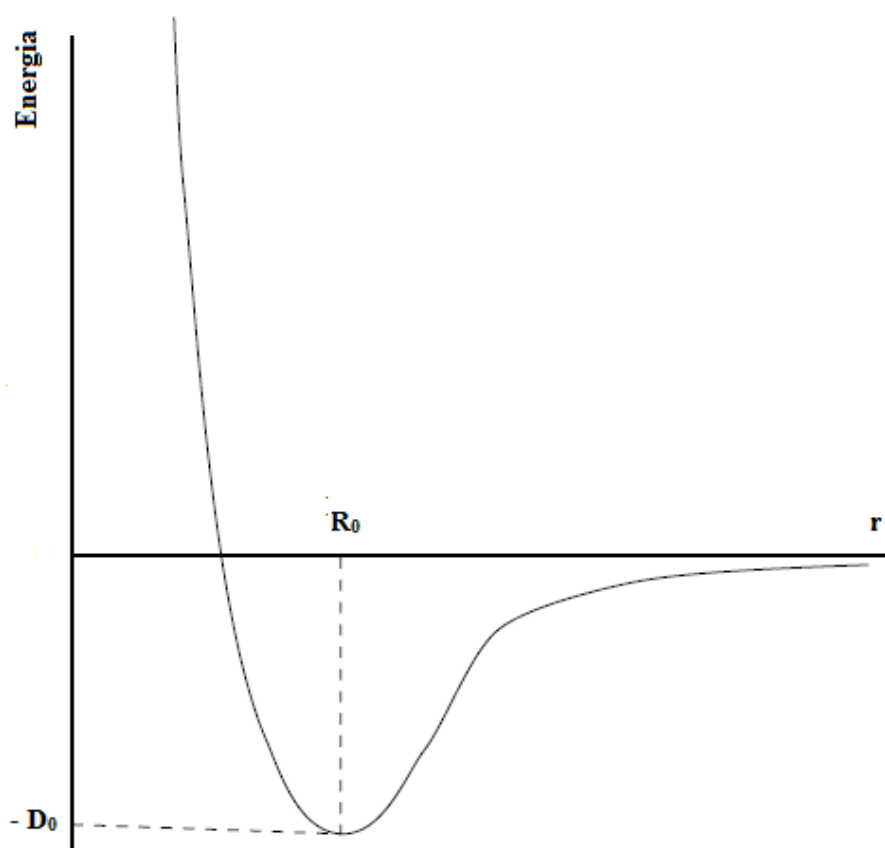
Durante as simulações usando o método de Monte Carlo, o cálculo da energia potencial do sistema é feito através de uma equação de campo de força. A proposta do campo de força é descrever a interação entre as moléculas do sistema com precisão. Como já foi dito na subseção anterior, a técnica de amostragem de Metropolis *et al.* (1953) utiliza a variação de energia do sistema para decidir se aceita ou não uma nova configuração do sistema. Dessa forma, pode-se perceber que para gerar uma boa descrição do sistema molecular é de extrema importância a utilização de um bom modelo para a representação das interações entre os elementos do sistema.

Em consequência 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 estando neutras. Estas forças dependem da natureza e da distância que as separa. Este grupo de interações é conhecido por forças de dispersão-repulsão (LUCENA, 2006). Estas forças geralmente são calculadas através do potencial de Lennard-Jones 12-6 (LJ 12-6) conforme a Equação 7.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = D_0 \left[-2 \left(\frac{R_0}{r_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{R_0}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (7)$$

Onde r_{ij} é a distância entre os átomos e R_0 e D_0 correspondem, respectivamente, à distância de equilíbrio e à energia de interação a esta distância. O termo elevado à sexta potência corresponde à parte atrativa e o termo à décima segunda corresponde à parte repulsiva do potencial. A Figura 3 apresenta uma relação típica dada pela equação de Lennard-Jones entre a energia de interação e a distância (r) entre dois átomos bem como a identificação dos parâmetros.

Figura 3 - Relação dada pela equação de Lennard-Jones entre a energia de interação e a distância entre dois átomos. Adaptado de Maginn (2000).



Devido a simplicidade, utiliza apenas dois parâmetros, e a larga presença do modelo de Lennard-Jones em softwares, diversos pacotes de parâmetros de campo de força já foram publicados para serem aplicados a este modelo de potencial, dentre os mais utilizados estão o Universal ou UFF (RAPPE *et al.*, 1992) e o DREIDING (MAYO *et al.*, 1990).

Apesar de ser largamente o modelo mais utilizado, alguns autores defendem que a equação de Lennard-Jones falha na representação da interação entre o adsorbato e os sítios metálicos abertos nas estruturas metalorgânicas. Outros potenciais têm sido utilizados para uma melhor representação desta interação metal-fluido, dentre eles, pode-se destacar o potencial de Morse (Equação 8):

$$U_{Morse}(r_{ij}) = D_0 \left[\exp \left(\alpha \left(1 - \frac{r_{ij}}{R_0} \right) - 2 \exp \left(\frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{r_{ij}}{R_0} \right) \right) \right) \right] \quad (8)$$

Este potencial apresenta um parâmetro adicional α , que está relacionado à resolução do potencial, enquanto os parâmetros r_{ij} , R_0 e D_0 apresentam o mesmo sentido físico da equação de Lennard-Jones.

Fischer *et al.* (2010) mostraram que potencial de Morse representa de forma mais precisa a interação entre o fluido e o sítio metálico. A Figura 4 mostra uma comparação entre os ajustes de dados provenientes de cálculos quânticos através dos potenciais de Lennard-Jones e Morse. Nota-se que a equação de Morse ajusta perfeitamente os resultados quânticos, enquanto a equação de Lennard-Jones falha. Acredita-se que a precisão do potencial de Morse nestas situações esteja relacionada ao parâmetro de resolução α que possibilita uma melhor representação da aproximação do fluido em relação ao sítio metálico.

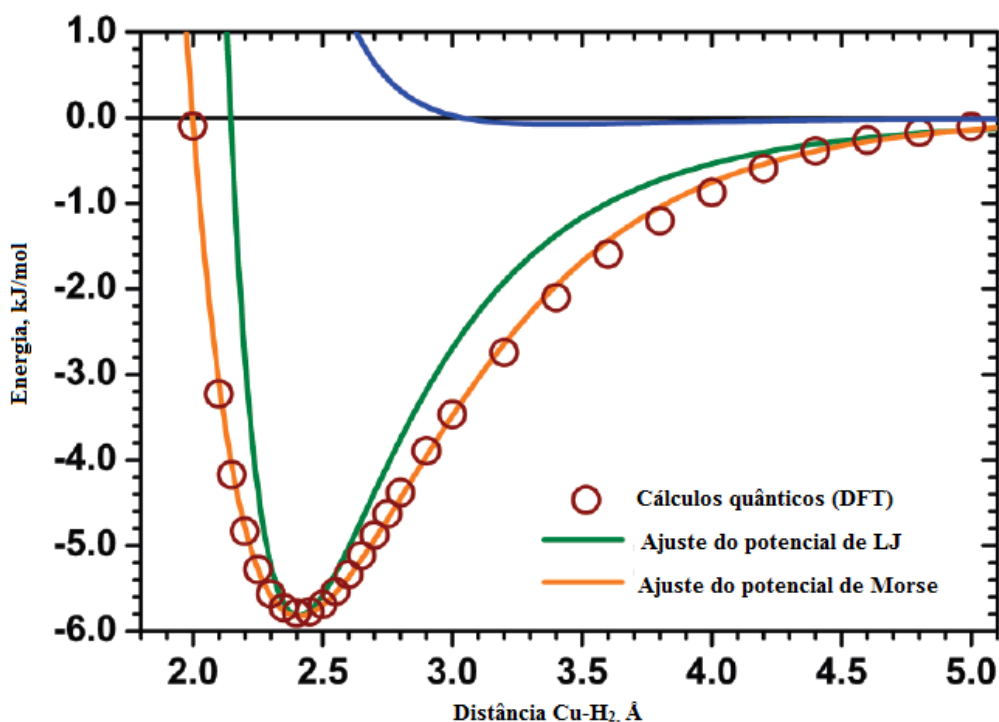
Em alguns casos, a contribuição das interações eletrostáticas entre os átomos é significativa e também deve ser contabilizada na composição do potencial. Esta contribuição é contabilizada através da lei de Coulomb e calculada conforme a Equação 9.

$$U_{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (9)$$

Onde q_i e q_j correspondem à carga de dois átomos i e j presentes no sistema e r_{ij} corresponde à distância entre eles. Assim o potencial total pode ser definido como na Equação 10.

$$U_{Total} = U_{LJ}(\text{ou } U_{Morse}) + U_{Coulomb} \quad (10)$$

Figura 4 - Comparação entre os ajustes de cálculos quânticos através dos potenciais de Lennard-Jones e Morse. Adaptado de Ficsher *et al.* (2008).



2.4. Charge Equilibration (QEq)

Os potenciais de interação utilizados nas simulações contém um termo referente às interações eletrostáticas. Assim, as cargas atômicas do sistema devem ser especificadas para que a contribuição eletrostática seja calculada. Estas cargas podem ser calculadas através de métodos *ab initio*, porém para sistemas grandes esta abordagem não é recomendada uma vez que demanda muito tempo computacional. Através método *Charge Equilibration* ou QEq (RAPPÉ e GODDARD, 1991) pode-se calcular as cargas atômicas aproximadas sem grandes dificuldades. Este método é baseado na configuração atômica e nas eletronegatividades dos átomos que compõem o sistema.

Hamon *et al.* (2012) calcularam as cargas das estrutura MIL-100(Cr) através deste método e os resultados foram similares aos encontrados por Chen *et al.* (2010) para a MIL-101(Cr) através de métodos quânticos.

2.5 Teoria do Funcional da Densidade

Nesta seção, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) será abordada de forma bem superficial conforme o trabalho de Gubbins e Moore (2010). Para maiores detalhes, recomenda-se a leitura dos trabalhos de Parr (1983) e de Argaman e Markov (1999).

A DFT é um dos métodos mais utilizados para cálculos *ab initio* de estruturas de átomos, moléculas, cristais, superfícies e suas interações. A ideia central da DFT é descrever o sistema de elétrons que interagem em um sistema através de sua densidade, uma variável perceptível.

A DFT pode ser resumida em dois teoremas. O primeiro teorema é que a densidade de elétrons é suficiente para calcular todas as propriedades do estado fundamental do sistema (HOHENBERG e KOHN, 1964). Dessa maneira, a energia do sistema E pode ser escrita em função da densidade eletrônica ρ_e conforme a Equação 11:

$$E[\rho_e] = T[\rho_e] + U[\rho_e] + E_{xc}[\rho_e] \quad (11)$$

Onde T , U e E_{xc} são, respectivamente, a energia cinética, a energia eletrostática e a energia de troca e correlações devido às interações entre muitos corpos, todos em função da densidade eletrônica ρ_e . O segundo teorema de Hohenberg e Kohn afirma que o perfil de densidade eletrônica no estado fundamental é aquele que minimiza a energia, proporcionando assim um princípio para determinar o perfil da densidade.

Kohn e Sham (1965) sugeriram que a densidade eletrônica pode ser expressa como uma soma dos orbitais eletrônicos $\Psi_i(\mathbf{r})$. Estes orbitais são determinados através da minimização de energia, com a densidade eletrônica dada pela Equação 12.

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (12)$$

Dessa maneira, todos os termos da equação 11 podem ser calculados, com exceção do termo de energia de troca e correlação. Este termo é calculado através de uma aproximação da densidade local.

Este método pode ser empregado para calcular o potencial de interação entre duas moléculas. A DFT tem sido utilizada para descrever com uma maior precisão a interação entre o fluido e os sítios metálicos abertos presentes em algumas MOFs. Fischer e colaboradores conseguiram uma melhora significativa na predição da isoterma e do calor de adsorção de H_2 a

77 K nas estruturas metalorgânicas com sítios metálicos abertos Cu-BTC e PCN-12 através da determinação da interação Cu-H₂ via DFT (FISCHER *et al.*, 2010). Recentemente, Dzubak e colaboradores desenvolveram uma metodologia para construção de campos de força baseados em cálculos *ab initio* (DZUBAK *et al.*, 2012).

3 MÉTODOS E MODELOS

3.1 Interações Intermoleculares

Durante as simulações usando o método de Monte Carlo, as interações fluido-fluido e sólido-fluido são calculadas através de uma equação de potencial de interação. Neste trabalho, todas as interações fluido-fluido foram calculadas através do potencial de Lennard-Jones 12-6 (LJ 12-6) (equação 7). As interações sólido-fluido foram calculadas através das regras de mistura de Lorentz-Berthelot de acordo com as equações 13.1 e 13.2.

$$R_{0sf} = \frac{R_{0ff} + R_{0ss}}{2} \quad (13.1)$$

$$D_{0sf} = \sqrt{D_{0ff} D_{0ss}} \quad (13.2)$$

Onde os subscritos sf, ff e ss significam, respectivamente, sólido-fluido, fluido-fluido e sólido-sólido.

Em alguns casos, o potencial de Morse (Equação 8) foi utilizado para representar a interação entre o sítio metálico e o fluido, ou seja, a interação metal-fluido. Utilizou-se este potencial com o intuito de representar esta interação de forma mais precisa conforme o trabalho de Fischer *et al.* (2008).

A contribuição das interações eletrostáticas foi contabilizada através da lei de Coulomb (Equação 9).

3.2. Definição dos Modelos

Antes de iniciar as simulações, os modelos moleculares a serem utilizados foram definidos, tanto os das estruturas metalorgânicas, que são os adsorventes, quanto os dos adsorbatos. Esta modelagem consiste na construção propriamente dita das estruturas e das moléculas, na determinação das cargas e na definição dos parâmetros de campo de força. É importante salientar que estes modelos devem ser capazes de reproduzir as características físicas e termodinâmicas reais destes sistemas.

3.2.1 Estruturas Metalorgânicas

As células unitárias das estruturas metalorgânicas MIL-100(Fe), MIL-101(Cr) e Cu-BTC foram construídas a partir de dados cristalográficos provenientes dos trabalhos, de HORJACADA *et al.* (2007), de FÉREY *et al.* (2005) e de CHUI *et al.* (1999), respectivamente. As células unitárias destas estruturas podem ser visualizadas na Figura 5.

A estrutura da Cu-BTC consiste, basicamente, em unidades $\text{Cu}_2(\text{OOC})_4$ conectadas por ligantes BTC (1,3,5-benzeno-tricarboxilato). Esta unidade $\text{Cu}_2(\text{OOC})_4$, também conhecida como *paddle-wheel* (em português “pá de moinho”), é comum à outras MOFs a base de cobre, como por exemplo a PCN-14. Com o intuito de acelerar os cálculos quânticos, utilizou-se esta unidade durante o cálculo do potencial de interação entre o Cu e o H_2 , conforme o trabalho de FISCHER *et al.* (2010). A unidade *paddle-wheel* foi construída a partir da Cu-BTC e pode ser visualizada na Figura 6.

Todas estas estruturas foram consideradas rígidas durante a realização das simulações, portanto nenhum parâmetro de torção foi inserido nos modelos utilizados.

Nas simulações de Monte Carlo, os parâmetros de interação sólido-sólido foram provenientes do campo de força Universal (UFF) (RAPPÉ *et al.*, 1992) e descrito pela equação de Lennard-Jones. Os parâmetros sólido-sólido utilizados estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1– Parâmetros sólido-sólido do campo de força Universal (UFF)

Descrição	R_0 , Å	D_0 , kcal/mol
Carbono	3,851	0,105
Hidrogênio	2,886	0,044
Oxigênio	3,500	0,06
Ferro	2,912	0,013
Cromo	3,023	0,015
Cobre	3,495	0,005

Fonte: RAPPÉ *et al.* (1992)

Figura 5 – Células unitárias das MOFs (a) MIL-100(Fe), (b) MIL-101(Cr) e (c) Cu-BTC. Hidrogênio em branco, Carbono em cinza, Oxigênio em vermelho, Ferro em amarelo, Cromo em azul e Cobre em rosa.

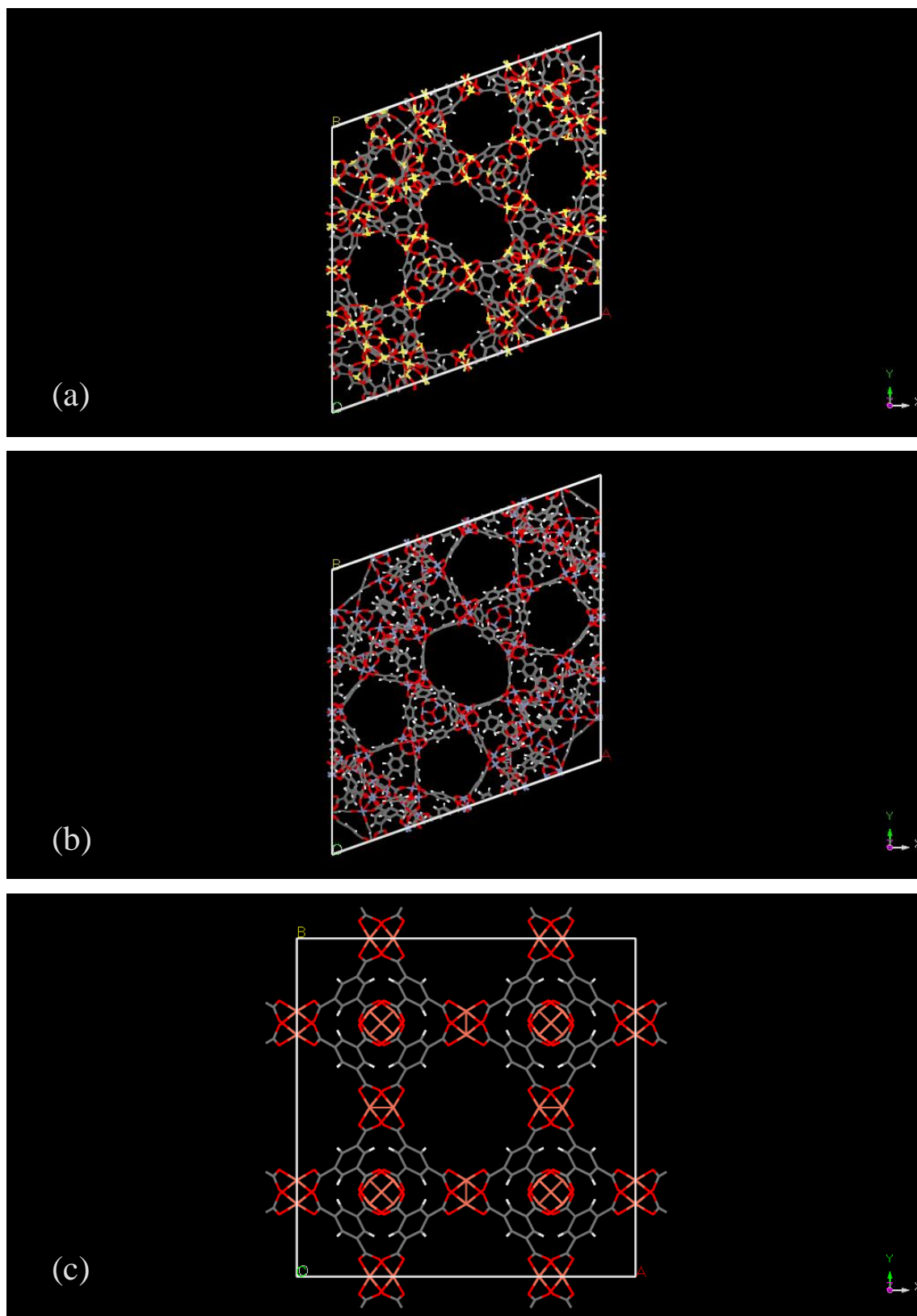
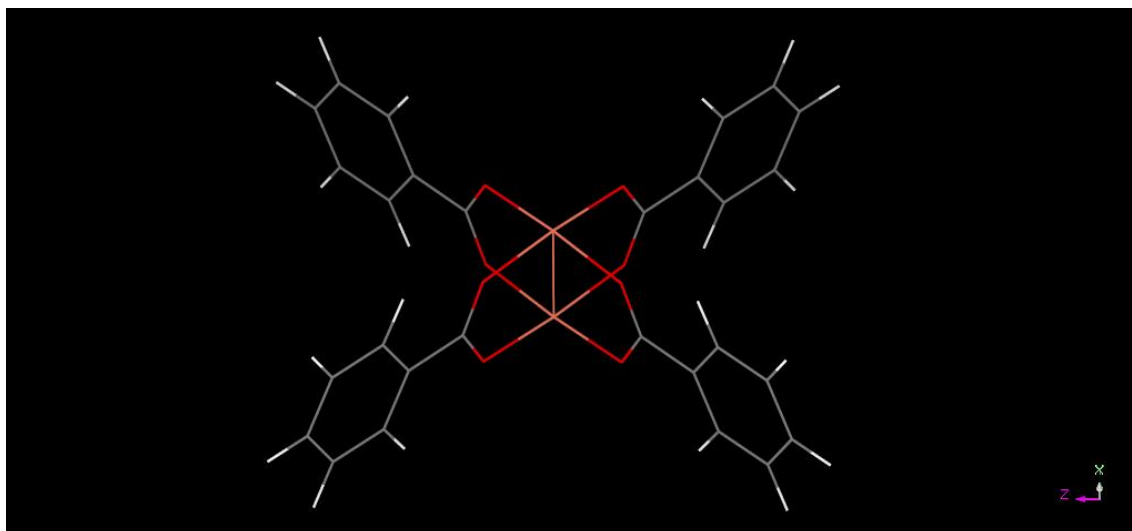


Figura 6 – Unidade paddle-wheel. Hidrogênio em branco, carbono em cinza, oxigênio em vermelho e cobre em rosa.



3.2.2 Adsorbatos

3.2.2.1 Metano e Hidrogênio

As moléculas de metano e hidrogênio foram modeladas como uma esfera rígida, ou átomo-unitário (UA), e sem a presença de cargas, respectivamente, conforme os trabalhos de, MARTIN e SIEPMANN (1998) e de BUCH *et al.* (1994). Os parâmetros fluido-fluido destes adsorbatos estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros fluido-fluido das moléculas de metano e hidrogênio

Descrição	R_0 , Å	D_0 , kcal/mol
CH ₄ ^a	4,1866	0,2939
H ₂ ^b	3,3225	0,068

Fonte: ^aMARTIN e SIEPMANN (1998), ^bBUCH *et al.* (1994).

3.2.2.2 Dióxido de Carbono

Utilizou-se dois modelos para a molécula de CO₂. Um deles é o modelo átomo-unitário sem carga de Vishnyakov e colaboradores (VISHNYAKOV *et al.*, 1999). O outro é o

modelo dos três centros de Harris e Yung (HARRIS e YUNG, 1995), que é um modelo átomo-átomo (AA) com uma distância da ligação C-O de 1,116 Å e com a presença de cargas. Vale a pena citar que, no trabalho de Vishnyakov e coautores, ambos os modelos foram testados e foram capazes de representar o equilíbrio líquido-vapor e a densidade do CO₂. Os parâmetros fluido-fluido e as cargas da molécula de CO₂, para ambos os modelos, estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros fluido-fluido da molécula de CO₂

Descrição	R ₀ , Å	D ₀ , kcal/mol	q, e ⁻
CO ₂ ^a	4,0946	0,4888	-
Carbono ^b	3,0945	0,0559	0,648
Oxigênio ^b	3,4042	0,16	-0,3256

Fonte: ^aVISHNYAKOV *et al.* (1999), ^bHARRIS e YUNG (1995)

3.2.3 Detalhes das simulações

3.2.3.1 Determinação das Cargas

As cargas presentes nas estruturas metalorgânicas MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr) foram determinadas a partir da ferramenta *Charge Equilibration* presente no software comercial Materials Studio da empresa Accelrys. Utilizou-se um valor máximo de 100 interações e um limite de convergência de 5×10^{-4} e⁻.

3.2.3.2 Método de Monte Carlo

As isotermas de adsorção foram calculadas através de simulações usando o método de Monte Carlo aplicado ao ensemble grande canônico (GCMC). Dada uma temperatura e pressão, essas simulações consistem em calcular o número médio de moléculas adsorvidas no qual o potencial químico é igual ao da fase fluida. O resultado dessas simulações é a quantidade absoluta de moléculas adsorvidas, enquanto que experimentalmente a quantidade em excesso é a propriedade medida. A quantidade em excesso pode ser calculada subtraindo a quantidade absoluta de moléculas pelo número total de moléculas presentes no volume efetivo calculado pela equação de Peng-Robinson.

Para calcular os calores de adsorção utilizou-se o método de Monte Carlo aplicado ao ensemble canônico (CMC, com o número de moléculas N , o volume V e a temperatura T fixos).

Estas simulações foram realizadas na ferramenta *Sorption* presente no pacote Materials Studio da Accelrys. Utilizou-se um raio de truncamento do potencial (*cutoff distance*) de 15 Å. Para cada pressão, utilizou-se 1×10^6 passos para garantir que o sistema atinja o equilíbrio e 1×10^6 passos de produção para o cálculo das propriedades desejadas.

3.2.3.3 Teoria do Funcional da Densidade

A energia de interação entre o hidrogênio e o sítio metálico foi calculada através de cálculos quânticos usando a DFT. Para isso, utilizou-se um sistema composto pela *paddle-wheel*, que é unidade formadora da MOF Cu-BTC, e pela molécula de adsorbato. Após uma otimização das geometrias, sistemas com configurações diferentes da molécula de adsorbato foram construídos. Os cálculos de energia e a otimização das geometrias foram realizadas através do método *All-electron* no programa Dmol³ (DELLAY, 1990 e DELLYAY, 2000) também presente no pacote Materials Studio. Este código utiliza orbitais numéricos como funções de base, o que minimiza os erros de superposição de bases (*Basis set superposition errors* ou BSSE). Conforme Fischer e coautores, utilizou-se o funcional GGA PBE, desenvolvido por PERDEW *et al.* (1996), em todos os cálculos, pois demonstrou uma melhor concordância entre as distâncias de equilíbrio e as energias de ligação calculadas com resultados experimentais (FISCHER *et al.*, 2010). Para construção da curva da energia de interação, variou-se a distância entre a molécula de hidrogênio e o cobre e mediu-se a energia do sistema. A energia de interação foi calculada como a diferença da energia do sistema e a energia do hidrogênio e da *paddle-wheel* calculadas separadamente, conforme a Equação 14.

$$E_{INT} = E_{(Paddle-wheel+Hidrogênio)} - E_{(Paddle-wheel)} - E_{(Hidrogênio)} \quad (14)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Estruturas Metalorgânicas MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr)

Nesta parte do trabalho, caracterizou-se as estruturas MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr) através de cálculos de isotermas e de calores de adsorção, respectivamente, via GCMC e CMC utilizando o convencional campo de força Universal (UFF). Estas propriedades foram calculadas para os gases metano e dióxido de carbono.

4.1.1 Determinação das Cargas

Antes do início dos cálculos de isotermas e de calores de adsorção, determinou-se as cargas de cada átomo presente nas MOFs MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr) através do método QEq.

4.1.1.1 MIL-100(Fe)

A Tabela 4 apresenta os valores médios das cargas calculadas para os átomos da MIL-100(Fe). A identificação de cada átomo pode ser feita através da Figura 7a. Os valores calculados estão de acordo com os calculados para a MIL-100(Cr) por Hamon e colaboradores através do mesmo método QEq (HAMON *et al.*, 2012). As sutis diferenças observadas podem ser justificadas pelo fato de que Hamon e coautores utilizaram uma estrutura com cromo em vez de ferro. Além disso, eles utilizaram um modelo onde 1/3 dos átomos de Cr estão ligados a um átomo de flúor e é evidente que a presença desses átomos adicionais interfere na determinação das cargas. Os autores adicionaram esses átomos de flúor baseados na evidencia experimental de que há uma razão molar entre o flúor e o cromo de cerca de 30% nestas estruturas. Estes átomos de flúor seriam resíduos da síntese.

Tabela 4 – Cargas calculadas para MIL-100(Fe)

Descrição	q, e ⁻
C_H	-0,1356
C_C	-0,0192
C_O	0,4925
H	0,1305
O_Fe	-0,3615
O_C	-0,5442
Fe	1,3815

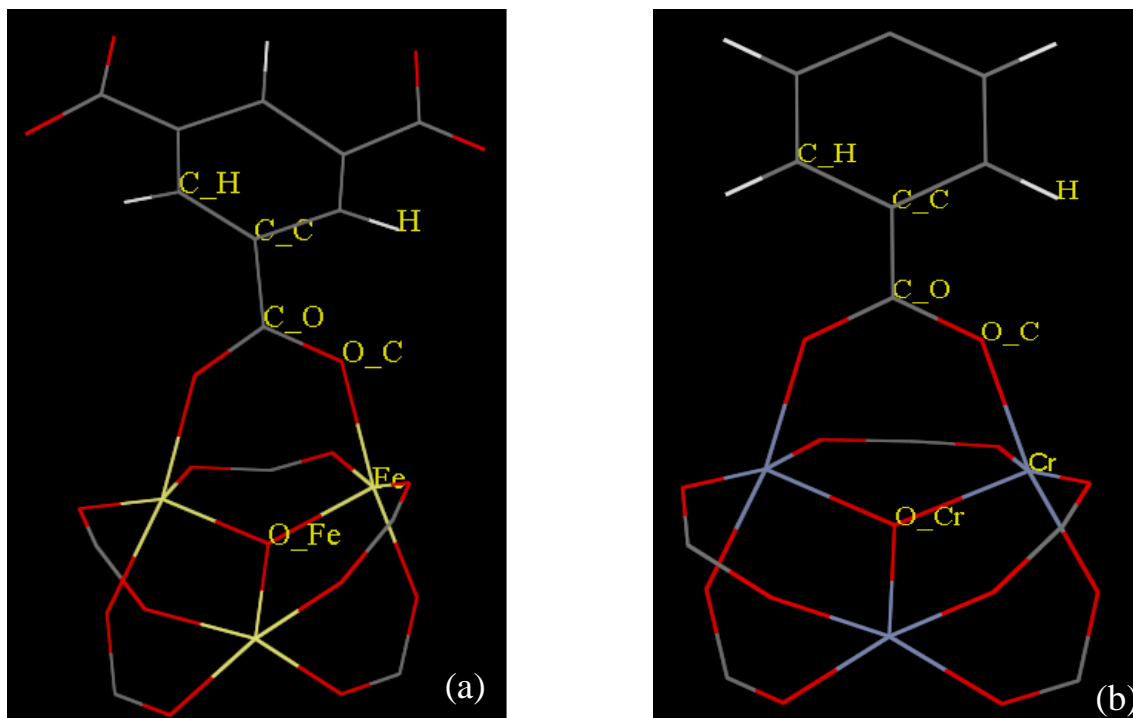
4.1.1.2 MIL-101(Cr)

A tabela 5 apresenta os valores médios das cargas calculadas para os átomos da MIL-101(Cr). A identificação de cada átomo pode ser feita através da Figura 7b. Os valores calculados são similares aos calculados por Chen e colaboradores através de cálculos quânticos (CHEN *et al.*, 2010). Além de determinarem as cargas por outro método, Chen e coautores também modelaram o sistema com a presença de átomos de flúor, conforme em HAMON *et al.* (2012). Isto justifica as diferenças encontradas entre as cargas calculadas. Mesmo sendo um método mais simplificado, o QEq foi capaz de calcular valores condizentes com a realidade do sistema em ambos os casos.

Tabela 5 – Cargas calculadas para a MIL-101(Cr)

Descrição	q, e ⁻
C_H	-0,1451
C_C	-0,0325
C_O	0,463
H	0,1151
O_Cr	-0,3931
O_C	-0,5912
Cr	1,6243

Figura 7 – Identificação dos átomos presentes na (a) MIL-100(Fe) e (b) MIL-101(Cr). Hidrogênio em branco, carbono em cinza, oxigênio em vermelho, ferro em amarelo e cromo em azul.

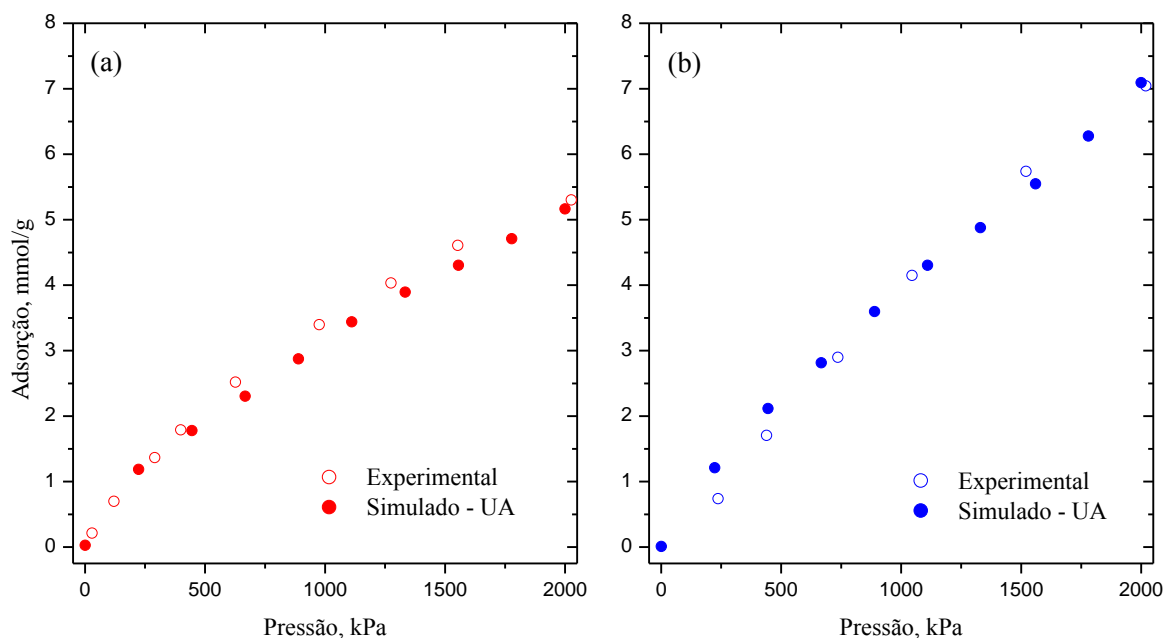


4.1.2 Isotermas de Adsorção

4.1.2.1 Metano

A Figura 8 apresenta as isotermas de adsorção de metano experimentais na MIL-100(Cr) e na MIL-101(Cr) (LLEWELLYN *et al.*, 2008) e as isotermas simuladas na MIL-100(Fe) e na MIL-101(Cr) a 303 K. Utilizou-se o campo de força Universal (RAPPÉ *et al.*, 1992) e modelou-se o metano como um átomo-unitário (UA) sem a presença de cargas (MARTIN e SIEPMANN, 1998). O modelo proposto, mesmo sendo bastante simplificado, conseguiu reproduzir muito bem o comportamento das isotermas experimentais tanto para a MIL-100 quanto para a MIL-101 na faixa de pressão avaliada.

Figura 8 – Isotermas de adsorção de metano a 303 K em (a) MIL-100 e (b) MIL-101. Dados experimentais de LLEWELLYN et al. (2008).



No caso da MIL-100(Fe), mesmo quando comparada à isoterma experimental da MIL-100(Cr), o resultado é bastante satisfatório. Lee e coautores demonstraram que a troca de metais, no caso Cr^{3+} por Fe^{3+} , não afeta substancialmente as isotermas de adsorção na MIL-100 e na MIL-101 (LEE *et al.*, 2009). Neste caso, pode-se comparar isotermas de metais distintos sem problemas. Hamon e colaboradores também conseguiram uma boa reprodução da isoterma experimental através de simulações usando a MIL-100(Cr) com o campo de força DREIDING (MAYO *et al.*, 1990) e também usando um modelo UA para o metano. Porém, acredita-se que os autores se equivocaram ao especificar o campo de força, uma vez que não existe nem mesmo um valor definido para o Cr no campo de força DREIDING (HAMON *et al.*, 2012).

4.1.2.2 Dióxido de Carbono

A Figura 9 apresenta as isotermas de adsorção experimentais de dióxido de carbono na MIL-100(Cr) e na MIL-101(Cr) (LLEWELLYN *et al.*, 2008) e a isotermas simuladas na MIL-100(Fe) e na MIL-101(Cr) a 303 K. Nas simulações, utilizou-se o campo de força UFF e

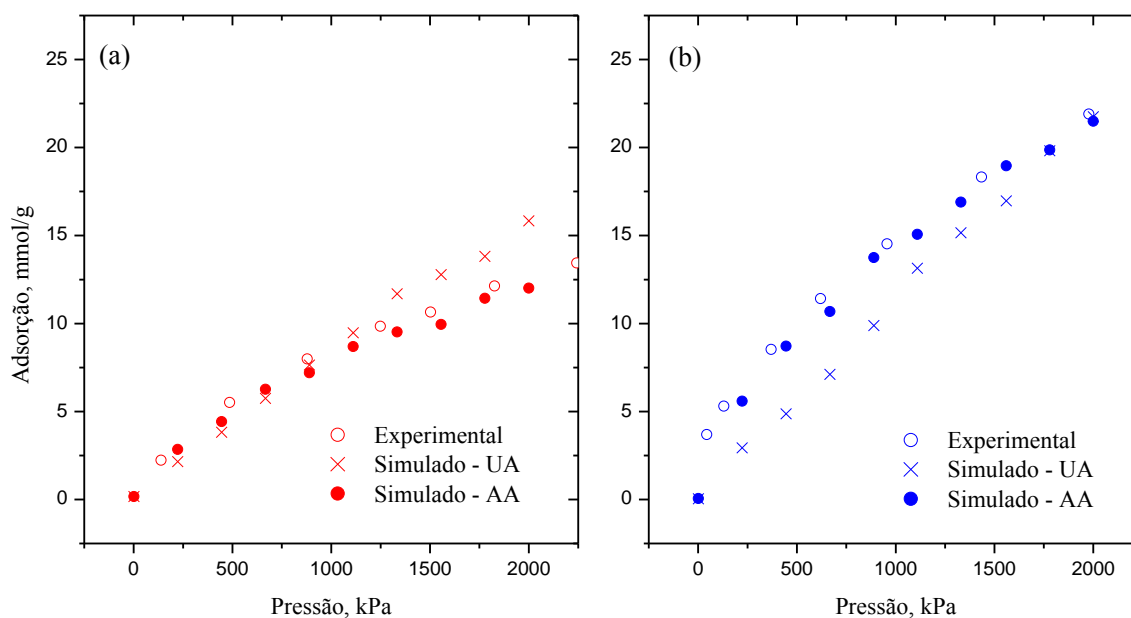
dois modelos para a molécula de CO₂, o UA de VISHNYAKOV *et al.* (1999) e o átomo-átomo (AA) com a presença de cargas de HARRIS e YUNG, (1995).

Na MIL-100, a isoterma do modelo UA representou bem o comportamento da experimental até cerca de 1000 kPa, a partir daí ele a superestimou. A do modelo AA acompanhou muito bem a isoterma experimental durante a toda a faixa de pressão e seu resultado foi bastante satisfatório. Hamon e colaboradores (HAMON *et al.*, 2012) não conseguiram uma boa predição da isoterma de adsorção de CO₂ na MIL-100 (Cr) utilizando o campo de força DREIDING, os autores atribuíram essa falha à presença de sítios metálicos abertos na estrutura. Acredita-se que, neste caso, a presença de sítios metálicos abertos na estrutura só desempenhe uma grande influência na adsorção à baixa pressão, tendo em vista que se conseguiu um ótimo resultado utilizando um campo de força convencional (UFF).

Na MIL-101, a isoterma do modelo UA subestimou os valores medidos experimentalmente e falhou ao representa-la. A do modelo AA mais uma vez reproduziu muito bem a isoterma experimental. Chen e colaboradores também conseguiram uma boa representação das isotermas de CH₄ e CO₂, porém, como já foi dito anteriormente, eles utilizaram um modelo no qual a estrutura da MIL-101(Cr) continha átomos de flúor ligados ao cromo (CHEN *et al.*, 2010). Ou seja, neste presente trabalho utilizou-se um modelo mais simplificado e mesmo assim o resultado foi bastante satisfatório.

Com esses resultados, fica evidente a necessidade de utilizar um modelo AA com a presença de cargas para representar a adsorção de CO₂ nestas estruturas metalorgânicas. A presença do momento quadrupolo na molécula faz com que as interações eletrostáticas desempenhem um papel fundamental na adsorção.

Figura 9 – Isotermas de adsorção de dióxido de carbono a 303 K em (a) MIL-100 e (b) MIL-101. Dados experimentais de LLEWELLYN et al. (2008).



4.1.3 Calores de Adsorção

Simulações no ensemble canônico (NVT) foram realizadas para estimar o calor de adsorção do metano e do dióxido de carbono a cobertura zero (*zero coverage*) e a 303 K. Fixou-se apenas uma molécula no sistema, com o intuito de simular a condição de cobertura zero, e calculou-se o calor de adsorção.

4.1.3.1 Metano

A Tabela 6 compara os calores de adsorção simulados e os experimentais obtidos por Llewellyn e coautores para as estruturas MIL-100 e MIL-101 (LLEWELLYN *et al.*, 2008). Os calores de adsorção experimentais foram obtidos em um microcalorímetro do tipo Tian-Calvet. O calor de adsorção calculado superestimou o experimental no caso da MIL-100 e subestimou um pouco no caso da MIL-101. O resultado apresentado na MIL-101 pode ser considerado satisfatório uma vez que utilizou-se um modelo UA sem a presença de cargas. Neste caso, acredita-se que utilizando um modelo AA, que leve em conta as interações eletrostáticas, consegue-se um resultado mais próximo ao real. No caso da MIL-100, a discrepância foi maior e acredita-se que algum fator relacionado à modelagem do sistema esteja provocando este comportamento. Supõe-se que este fator esteja relacionado ao fato de que

talvez os supertetraedros não sejam acessíveis à molécula de metano. Um estudo da adsorção à baixa pressão deve ser feito com a finalidade de avaliar esta hipótese.

Tabela 6 – Calores de adsorção do metano à cobertura zero e a 303 K

	Calor simulado, kcal/mol	Calor experimental, kcal/mol
MIL-100	5,971	4,538
MIL-101	3,823	4,300

Fonte – Dados experimentais de LLEWELLYN *et al.* (2008).

4.1.3.2 Dióxido de Carbono

A tabela 7 apresenta os calores de adsorção simulados, usando o modelo AA, e os experimentais obtidos por Llewellyn e coautores para as estruturas MIL-100 e MIL-101 (LLEWELLYN *et al.*, 2008). Os calores de adsorção simulados subestimaram bastante os valores experimentais, em ambos os adsorventes. Neste caso, acredita-se que esta discrepância esteja relacionada à presença de sítios metálicos abertos nestas estruturas. Os valores de D_0 (energia máxima de interação) tabelados pelo UFF para o ferro e para o cromo são muito baixos, respectivamente 0,013 e 0,015 kcal/mol, e é muito provável que estes valores não estejam representando o comportamento real destes metais, uma vez que, nestas estruturas estes metais apresentam uma ligação insatisfeita e espera-se que apresentem um potencial de interação mais elevado. Fischer e colaboradores conseguiram uma melhora significativa na predição da isoterma e do calor de adsorção de H_2 a 77 K nas estruturas metalorgânicas com sítios metálicos abertos Cu-BTC e PCN-12 através da determinação da interação Cu- H_2 via DFT (FISCHER *et al.*, 2010).

Tabela 7 – Calores de adsorção do dióxido de carbono à cobertura zero e a 303 K

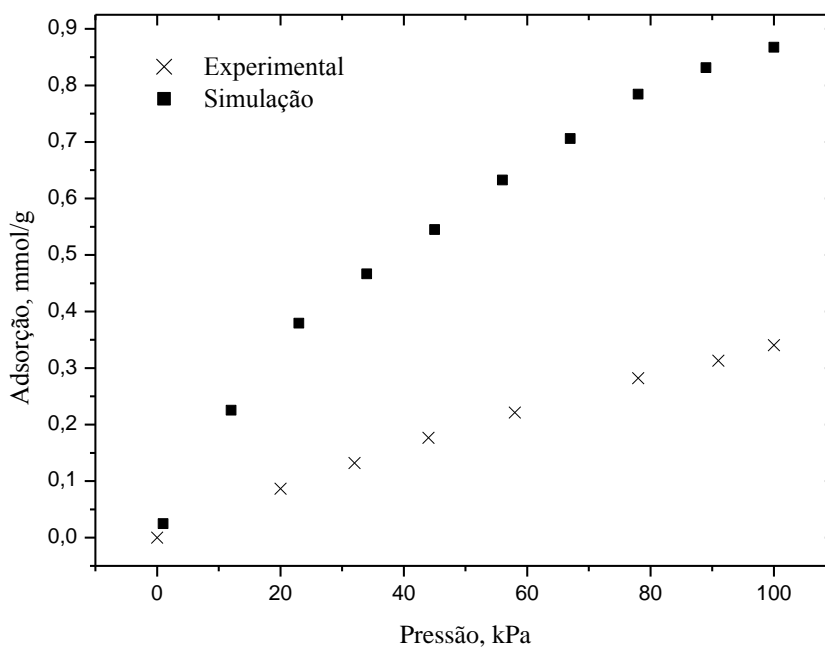
	Calor simulado, kcal/mol	Calor experimental, kcal/mol
MIL-100	8,295	14,811
MIL-101	5,880	10,511

Fonte – Dados experimentais de LLEWELLYN et al. (2008).

4.1.4 Estudo da Adsorção de Metano a Baixa Pressão na MIL-100(Fe)

Com a finalidade de avaliar a hipótese de que os supertetraedros da MIL-100(Fe) não são acessíveis ao metano realizou-se um estudo da adsorção a baixa pressão. A Figura 10 compara a isoterma simulada, sob as mesmas condições utilizadas anteriormente, e a experimental a 298 K e até 100 kPa. A isoterma experimental foi medida pelo Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) através do método gravimétrico conforme o descrito por Coelho (2012). Surpreendentemente, nestas condições a isoterma simulada superestimou bastante a adsorção de metano, além de apresentar um comportamento não linear, diferindo bastante da experimental. Uma possível explicação para este comportamento pode ser dada baseada na estrutura da MIL-100. Como foi dito anteriormente, a estrutura da MIL-100 apresenta dois tipos de “gaiolas” ou cavidades mesoporosas e supertetraedros microporosos. Apesar da molécula de metano caber dentro do supertetraedro, ela pode não acessá-lo através da “janela” devido ao seu diâmetro de colisão. Desta forma, espera-se que na adsorção real o metano não adsorva dentro do tetraedro. Nas simulações usando GCMC, a inserção de moléculas ocorre em todo volume da estrutura com igual probabilidade. Assim, nas simulações, a molécula pôde adsorver dentro dos tetraedros e isto ocorreu devido à forte energia favorável dentro deles.

Figura 10 – Isoterma de adsorção de metano a 298 K: Tetraedros livres. Dados experimentais do grupo GPSA.



Para resolver este problema, bloqueou-se os tetraedros colocando uma esfera de 8 Å diâmetro no centro deles e repetiu-se a simulação. A estrutura com os supertetraedros bloqueados pode ser visualizada na Figura 11. Um procedimento similar foi empregado com sucesso por Lamia e coautores na adsorção de isobutano em Cu-BTC (LAMIA *et al.*, 2009) e por Maurin e colaboradores na adsorção de CO₂ em faujasitas (MAURIN *et al.*, 2005).

Figura 11 - Estrutura da MIL-100(Fe) com os supertetraedros bloqueados. Hidrogênio em branco, Carbono em cinza, Oxigênio em vermelho, Ferro em amarelo, Cromo em azul, Cobre em rosa e o bloqueio em verde.

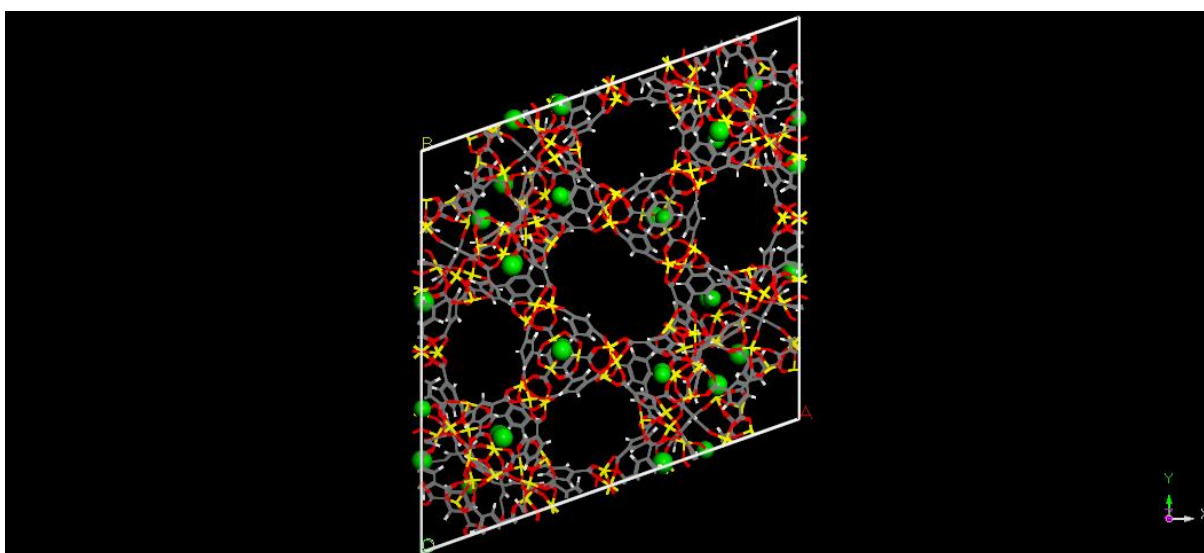
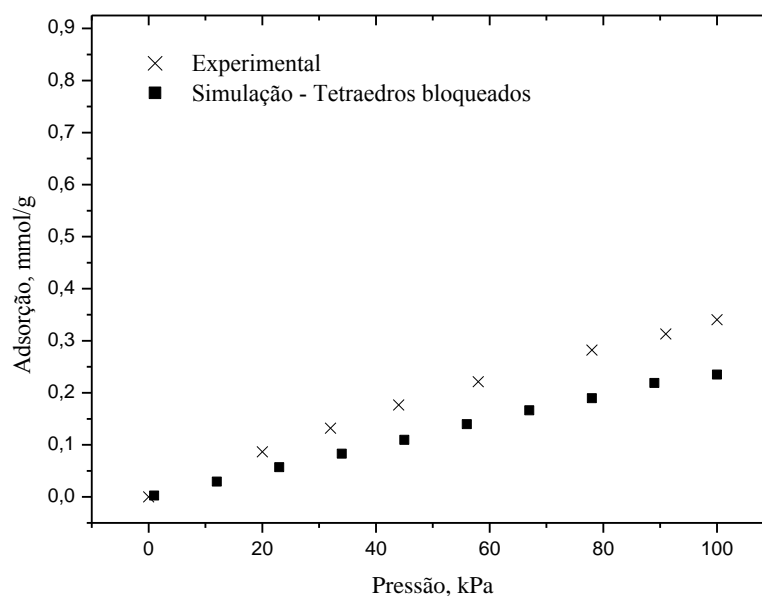


Figura 12 – Isoterma de adsorção de metano a 298 K: Tetraedros livres. Dados experimentais do grupo GPSA.



A nova isoterma simulada de metano na MIL-100(Fe), agora com os tetraedros bloqueados, se aproximou bastante da isoterma experimental, conforme é mostrado na figura

10. Nota-se que agora a tendência da isoterma simulada é muito semelhante à da experimental. A pequena discrepância apresentada pode ser justificada pelo fato de ter sido utilizada uma estrutura cristalina perfeita e de ter sido utilizado campo de força genérico. É muito provável que uma pequena calibração de parâmetros resulte em uma coincidência entre as isotermas.

O bom resultado apresentado a altas pressões, onde o modelo com os tetraedros livres representou bem a isoterma experimental (Figura 8a), pode ser explicado pelo fato de que os volumes livres dos tetraedros são muito pequenos quando comparados ao volume livre total da estrutura. Logo, o bloqueio do tetraedro não tem grande influencia quando o carregamento é muito grande. Por isso, evidenciou-se esse comportamento discrepante apenas na isoterma a baixa pressão e no calor de adsorção à cobertura zero.

O calor de adsorção à cobertura zero do metano foi calculado novamente utilizando-se este novo modelo. Obteve-se um valor de 2,225 kcal/mol. Este valor está abaixo do medido experimentalmente que é de 4,538 kcal/mol. Acredita-se que esta discrepância esteja relacionada com a presença dos sítios metálicos abertos na estrutura e com o fato de que o modelo de metano utilizado seja bem simples, sem a presença de cargas.

4.2 Determinação de Parâmetros de Campo de Força Através de Métodos Quânticos via DFT

Na primeira parte deste trabalho, ficou evidente a necessidade do uso de uma metodologia para determinação de parâmetros de força, especialmente no caso do CO₂. Neste contexto, realizou-se um estudo sobre como determinar parâmetros de campos de força através de métodos quânticos via DFT. Utilizou-se como estudo de caso a adsorção de hidrogênio em Cu-BTC, estrutura metalorgânica que apresenta sítios metálicos abertos. Avaliou-se ainda o impacto da orientação molecular nesses cálculos.

Inicialmente, as geometrias da *paddle-wheel*, presente na Cu-BTC, e da molécula de hidrogênio foram otimizadas separadamente. Após a otimização, chegou-se a uma distância H-H da molécula de hidrogênio de 0,7491 Å. Este valor é muito similar ao medido experimentalmente que é de 0,742 Å (SEMINARIO *et al.*, 1992). Em relação à *paddle-wheel*, obteve-se um valor de 2,4855 Å para a distância Cu-Cu enquanto os valores presentes na literatura provenientes de métodos quânticos (FISCHER *et al.*, 2010) e experimentais (PRESTIPINO *et al.*, 2006) são de, respectivamente, 2,46 Å e 2,5 Å. Nota-se que as distâncias calculadas neste trabalho estão de acordo com os dados obtidos da literatura e que a otimização das geometrias foi bem-sucedida.

Com as geometrias já otimizadas, dois sistemas com diferentes configurações da molécula de hidrogênio em relação ao cobre foram construídos. Foram construídos sistemas com o hidrogênio paralelo (configuração 1) e perpendicular (configuração 2) ao sítio metálico, ou seja, com o hidrogênio a 180° e a 90° com o eixo perpendicular ao eixo dos dois metais. Os sistemas criados podem ser visualizados na Figura 13. Dessa maneira, calculou-se a curva do potencial de interação entre o hidrogênio e o cobre em função da distância para as duas configurações (Figura 14). Nota-se que a interação entre o cobre e o hidrogênio paralelo (energia máxima de $\sim 1,3$ kcal/mol) é bem mais forte do que com o hidrogênio perpendicular ($\sim 0,2$ kcal/mol) ao cobre. Fischer e coautores também encontraram uma energia de interação semelhante para o hidrogênio paralelo ao sítio metálico ($\sim 1,4$ kcal/mol) (FISCHER *et al.*, 2010). Dessa maneira, espera-se que esta configuração seja a mais provável na adsorção de hidrogênio no sítio metálico de cobre, especialmente a baixas pressões. A partir das curvas calculadas, realizou-se uma regressão para determinação dos parâmetros do potencial de Morse para a interação Cu-H₂ (Tabela 8).

Figura 13 – Configurações (a) 1 e (b) 2 da molécula de hidrogênio em relação ao sítio metálico. Hidrogênio em branco, carbono em cinza, oxigênio em vermelho e cobre em rosa.

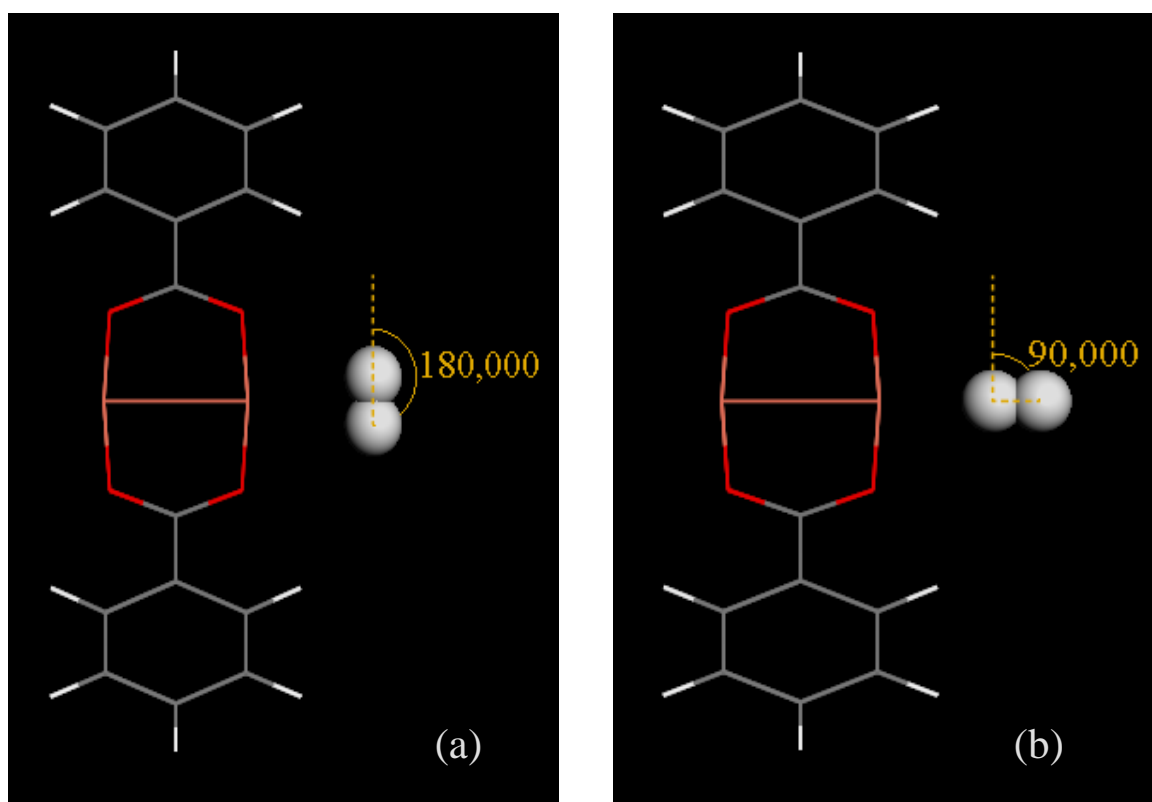


Figura 14 – Energia da interação Cu-H₂ calculada em função da distância para as configurações 1 (180°) e 2 (90°).

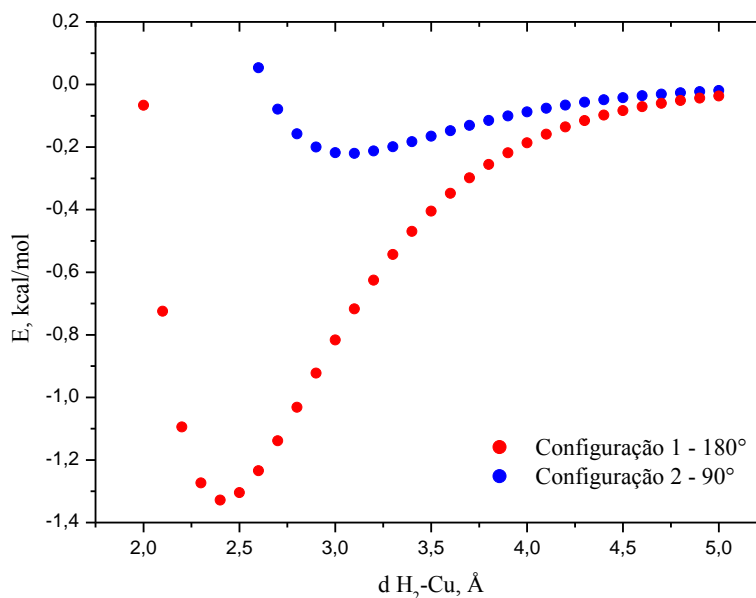


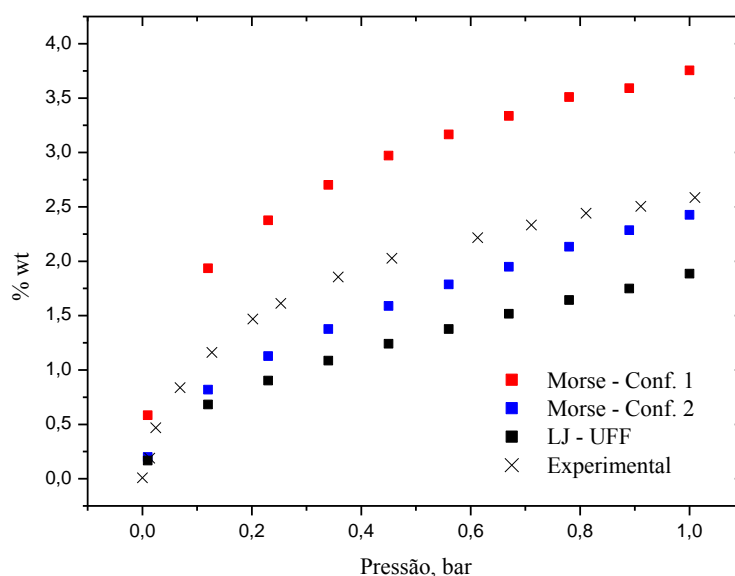
Tabela 8 – Parâmetros do potencial de Morse da interação Cu-H₂ nas configurações 1 (180°) e 2 (90°).

Configuração	R ₀ , Å	D ₀ , kcal/mol	α
1	2,412	1,328	7,962
2	3,0665	0,22078	9,84502

A partir dos parâmetros encontrados, calculou-se as isotermas de adsorção de hidrogênio a baixas pressões (até 1 bar) e a 77 K em Cu-BTC. A Figura 15, além de apresentar as isotermas simuladas com os parâmetros calculados, apresenta também o resultado da simulação usando a equação de Lennard-Jones 12-6 e o campo de força Universal para todas as interações, inclusive a Cu-H₂, e os dados experimentais de ROWSELL e YAGHI (2006) para efeito de comparação. Comparando as isotermas de ambas as configurações com a isoterma simulada com o potencial de Lennard-Jones e os parâmetros do UFF percebe-se claramente o aumento na adsorção provocado pelo aumento da interação Cu-H₂, especialmente

na isoterma da configuração 1. Quando se compara as isotermas simuladas com a experimental, nota-se uma discrepância evidente. A isoterma da configuração 2 não foi capaz de alcançar a isoterma experimental devido a baixa energia desta conformação. Por outro lado, a isoterma da configuração 1 superestimou a adsorção de hidrogênio. Como os átomos de cobre na estrutura de CuBTC tem uma ligação insatisfeita, o baixo carregamento obtido pelo campo de força UFF reflete o fato do campo de força não levar em conta este fato. A introdução de parâmetros derivados de cálculos quânticos via potencial de Morse também não resolvem o problema. Supondo que as bases usadas nos cálculos quânticos descrevam corretamente as interações, devemos esperar uma frequência para ocorrência destes estados energéticos extremos.

Figura 15 – Isotermas de adsorção de hidrogênio a 77 K em Cu-BTC: configurações 1 e 2. Dados experimentais de ROWSELL e YAGHI (2006).



A isoterma experimental pode ser usada para estimar esta frequência. Para isso reproduziu-se a isoterma experimental a partir de uma combinação das isotermas simuladas (Figura 16). No modelo 1 (Equação 15) utilizou-se apenas a isoterma da configuração mais favorável e no modelo 2 (Equação 16) combinou-se as isotermas de ambas as configurações.

$$[\text{Modelo 2}] = p1[y1] \quad (15)$$

$$[\text{Modelo 1}] = p1 [y1] + p2 [y2] \quad (16)$$

Onde p_1 e p_2 correspondem ao peso de cada isoterma e $[y_1]$ e $[y_2]$ correspondem às matrizes das isotermas simuladas. A partir destes modelos encontrou-se o peso de cada isoterma simulada para uma melhor representação da experimental. A concordância com a isoterma experimental foi bem satisfatória para ambos os modelos. Como ambos os modelos representaram bem a isoterma experimental, utilizou-se a soma do quadrado dos erros (SQE) (Equação 17) para uma avaliação mais precisa dos resultados.

$$SQE = \sum (q_{exp} - q_{sim})^2 \quad (17)$$

Onde q_{exp} e q_{sim} correspondem, respectivamente, aos valores de adsorção experimentais e os calculados pelo modelo. Dessa forma, calculou-se que a SQE do modelo 2 é cerca de duas vezes menor que a do modelo 1, respectivamente, 0,05696 e 0,10818. Este resultado indica que o modelo 2 representou de forma mais precisa a isoterma experimental.

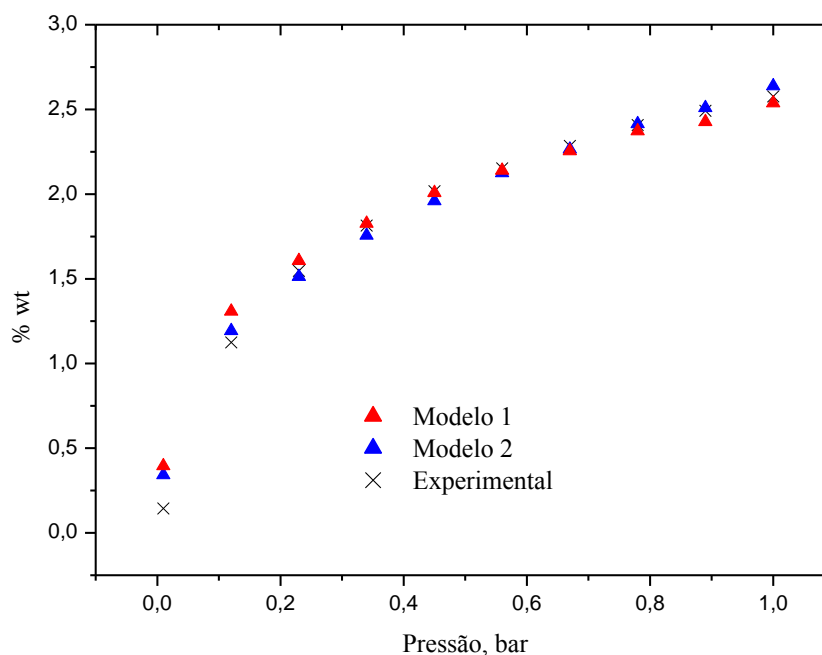
No modelo 1 encontrou-se um peso de 0,6758 para a isoterma da configuração 1. Fischer e coautores (FISCHER *et al.*, 2010) fizeram um estudo semelhante e encontraram um peso de 2/3 para essa configuração mais favorável. No modelo 2 calculou-se um peso de 0,45306 para a isoterma da configuração 1 e de 0,38622 para a da configuração 2. A partir destes pesos, estimou-se a frequência f de ocorrência das configurações no modelo 2 através das Equações 18 e 19.

$$f_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2} \quad (18)$$

$$f_2 = \frac{p_2}{p_1 + p_2} \quad (19)$$

A configuração 1 apresentou uma frequência de cerca de 54% e a configuração 2 de cerca de 46%. Apesar de uma boa representação da isoterma experimental, esperava-se uma frequência bem maior da isoterma da configuração mais energética, configuração 1, em relação à isoterma da configuração menos energética. As frequências encontradas indicam a presença de configurações similares àquela com maior energia.

Figura 16 – Combinações das isothermas simuladas: modelos 1 e 2. Dados experimentais de ROWSELL e YAGHI (2006).



Dessa maneira, decidiu-se inserir mais duas configurações neste estudo com a finalidade de avaliar a ocorrência de configurações similares àquela de maior energia (configuração 1). Criou-se mais dois sistemas com o hidrogênio a 165° e a 150° com o eixo perpendicular ao dos metais, respectivamente, configurações 3 e 4 (Figura 17). Construiu-se as curvas do potencial de interação para estes novos sistemas (Figura 18). Calculou-se os parâmetros da interação Cu-H₂ para a equação do potencial de Morse (Tabela 9) e, a partir destes parâmetros, calculou-se as isothermas de adsorção (Figura 19) para estas duas novas situações.

Figura 17 – Configurações 3 (a) e 4 (b) da molécula de hidrogênio em relação ao sítio metálico. Hidrogênio em branco, carbono em cinza, oxigênio em vermelho e cobre em rosa.

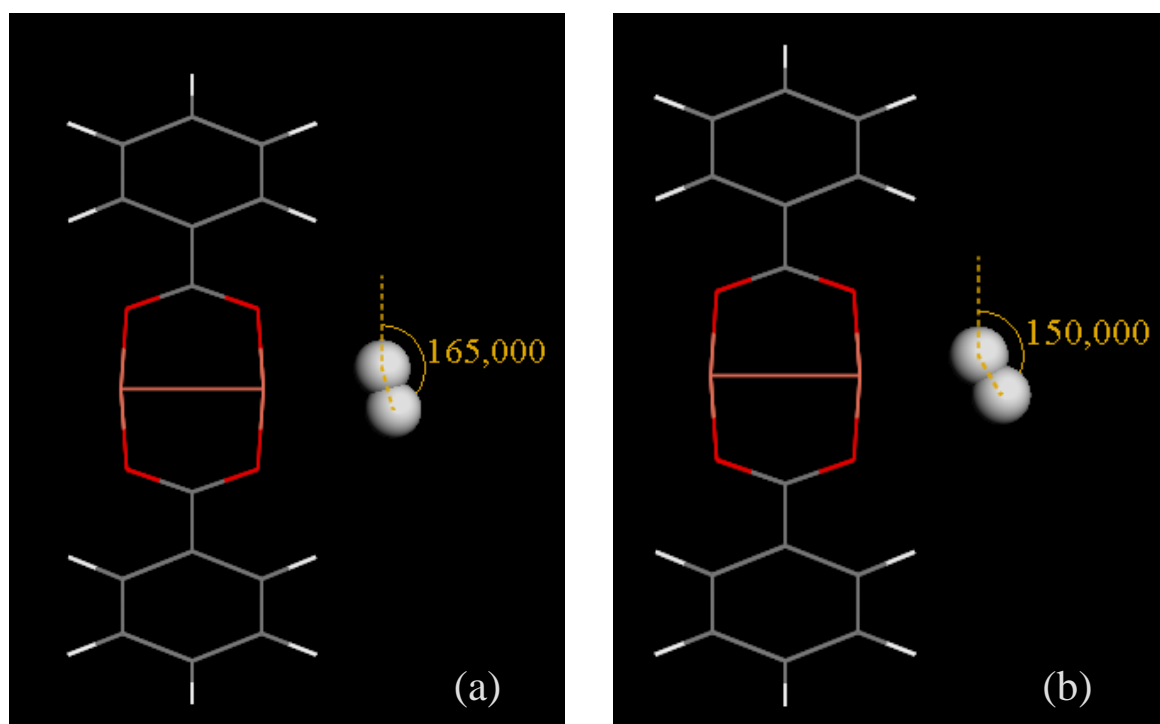


Figura 18 – Energia da interação Cu-H₂ calculada em função da distância para todas as configurações.

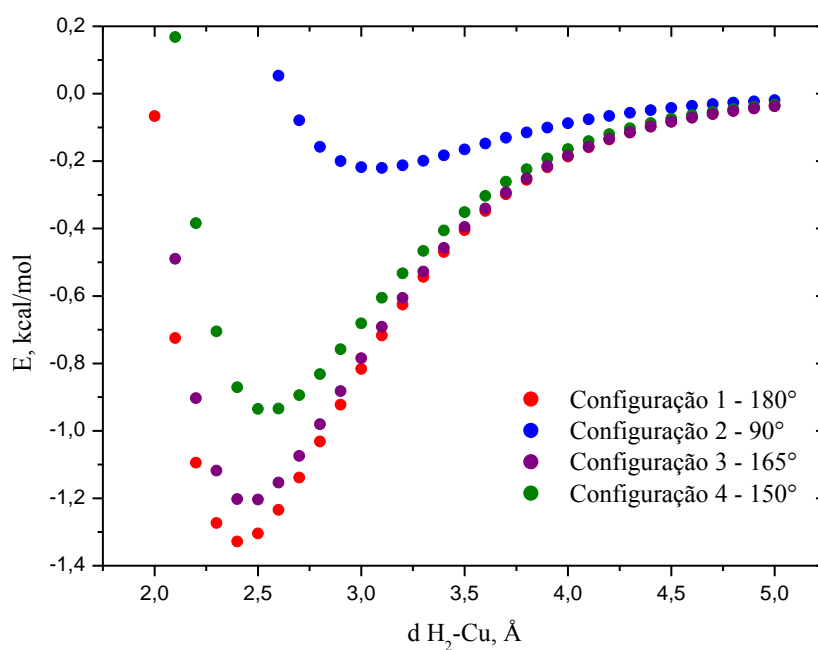


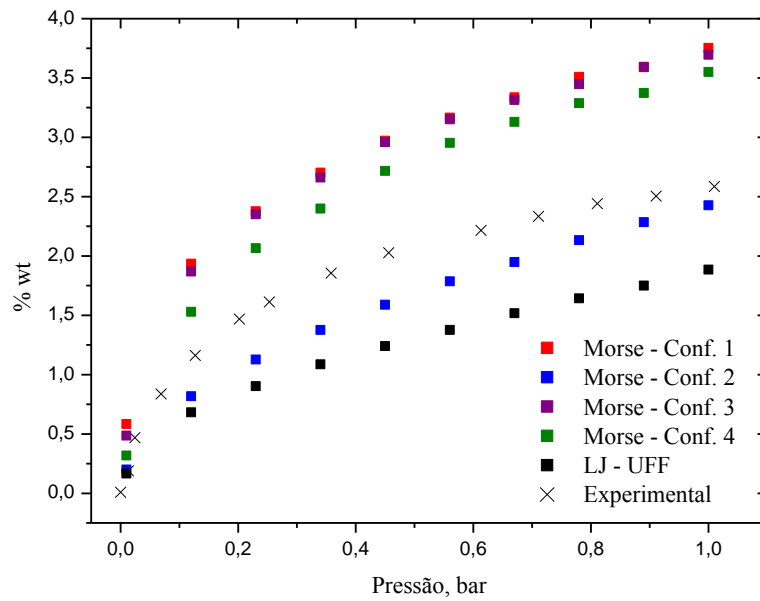
Tabela 9 – Energia da interação Cu-H₂ calculada em função da distância para todas as configurações.

Configuração	R ₀ , Å	D ₀ , kcal/mol	α
3	2,4495	1,2111	8,0163
4	2,5468	0,9408	8,3796

Analisando a Figura 18 e a Tabela 9, observa-se uma tendência no comportamento da curva do potencial de interação, à medida que o hidrogênio vai girando a partir da configuração 1 (mais favorável, 180°), seguido pelas configurações 3 (165°), 4 (150°) e 2 (90°), a energia máxima de interação (D₀) diminui, a distância de equilíbrio aumenta (R₀) e a resolução do potencial (α) aumenta. Acredita-se que este comportamento seja provocado pelo aumento da repulsão entre o cobre e o hidrogênio.

As energias máximas de interação das configurações 3 e 4 são de, respectivamente, 1,21 e 0,94 kcal/mol. Por mais que estas energias sejam menores do que a da situação mais favorável (configuração 1, 1,33 kcal/mol), as isotermas simuladas para estas duas situações foram incapazes de reproduzir a isoterma experimental e também a superestimaram.

Figura 19 – Isotermas de adsorção de hidrogênio a 77 K em Cu-BTC: todas as configurações. Dados experimentais de ROWSELL e YAGHI (2006).



Mais uma vez, reproduziu-se a isoterma experimental a partir de uma combinação das isotermas simuladas para estimar a ocorrência das configurações. Desta vez, utilizou-se um modelo composto pelas isotermas geradas pelas quatro configurações (Equação 20). Os parâmetros deste modelo têm o mesmo significado dos modelos 1 e 2 (equações 15 e 16).

$$[Modelo\ 3] = p_1 [y_1] + p_2 [y_2] + p_3 [y_3] + p_4 [y_4] \quad (20)$$

Após a otimização dos parâmetros, obteve-se um peso de 0,0127 para a configuração 3, 0,7213 para a configuração 4, e zero para as configurações 1 e 2. Mais uma vez, a partir destes pesos calculou-se a ocorrência das configurações. Como neste modelo o peso das configurações 1 e 2 foi zero, não faz sentido calcular a ocorrência destas configurações. Neste caso, a ocorrência das configurações 3 e 4 foi calculada pelas Equações 21 e 22.

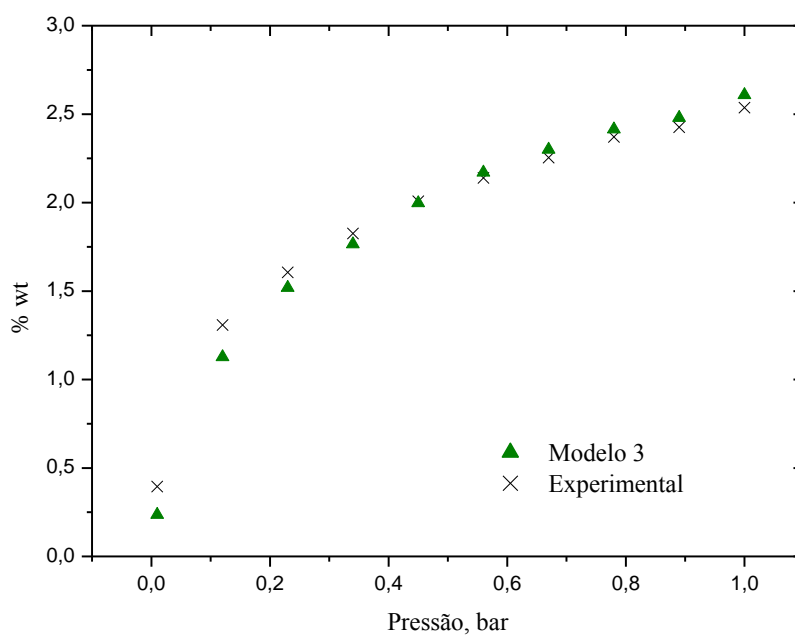
$$f_3 = \frac{p_3}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4} \quad (21)$$

$$f_4 = \frac{p_4}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4} \quad (22)$$

As frequências encontradas para as configurações 3 e 4 foram cerca de 2% e 98%, respectivamente. Desta vez, as frequências calculadas estão de acordo com as energias calculadas anteriormente, uma vez que, utilizou-se as isotermas das configurações mais favoráveis para compor a isoterma experimental.

A representação da isoterma experimental (Figura 20) foi ainda melhor que nos modelos 1 e 2 com um SQE de 0,01374, cerca de 10 vezes menor que o do modelo 1 e cerca de 5 vezes menor que o do modelo 2. Dessa forma, pode-se dizer que o modelo 3 foi capaz de estimar uma ocorrência das configurações condizente com as energias calculadas pelo método quântico.

Figura 20 – Combinações das isotermas simuladas: modelo 3. Dados experimentais de ROWSELL e YAGHI (2006).



5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudou-se a adsorção de gases nas estruturas metalorgânicas MIL-100 e MIL-101 através de simulação molecular. Tendo em vista a presença de sítios metálicos abertos nestas estruturas, avaliou-se ainda o uso de métodos quânticos para determinação de parâmetros de campo de força. Esta avaliação foi realizada através de um estudo da adsorção de H_2 em Cu-BTC.

Na parte do trabalho relacionada às estruturas MIL-100 e MIL-101, inicialmente, determinou-se as cargas para essas estruturas através do método QEq e os resultados calculados foram condizentes com aqueles calculados através de métodos quânticos. Calculou-se isotermas e calores de adsorção de CH_4 e CO_2 a temperatura ambiente através utilização de um campo de força convencional, o Universal. O modelo UA do metano, mesmo simplificado, apresentou bons resultados. No caso do dióxido de carbono, um modelo AA com a presença de cargas foi necessário para uma melhor representação das isotermas experimentais. Por mais que o UFF tenha se mostrado adequado para representar as isotermas, apresentou problemas na reprodução do calor de adsorção a cobertura zero para as duas estruturas, especialmente no caso do CO_2 . Os calores obtidos para o metano foram bem razoáveis, tendo em vista a simplificação do modelo, porém, no caso da MIL-100, especulou-se ainda a ocorrência de alguma falha na modelagem do sistema relacionado à acessibilidade do supertetraedro por parte da molécula. Um estudo a baixa pressão foi realizado para avaliar esta hipótese e os resultados evidenciaram realmente que os supertetraedros da MIL-100 não são acessíveis ao metano.

Na segunda parte do trabalho, calculou-se os parâmetros de campo de força para a interação entre o H_2 e o sítio metálico de cobre através da DFT. Quatro diferentes conformações da molécula de hidrogênio foram avaliadas, sendo a configuração com o hidrogênio paralelo ao sítio metálico a mais favorável, uma vez que apresentou a maior energia de interação. Isotermas de adsorção a 77 K foram calculadas e a isoterma da configuração mais favorável superestimou os resultados experimentais. Com base nisso, especulou-se a ocorrência de outras configurações com energias próximas à máxima. Modelos, que combinam as isotermas simuladas, foram propostos para verificar esta ocorrência. O modelo composto pelas isotermas simuladas das quatro configurações foi capaz de reproduzir a isoterma experimental e estimar frequências das configurações condizentes com os cálculos quânticos.

Ficou evidente a necessidade de combinar métodos quânticos e estocásticos na simulação molecular da adsorção de gases em estruturas metalorgânicas com sítios metálicos

abertos, tendo em vista as falhas apresentadas pelos campos de forças convencionais a baixa pressão, especialmente no caso de moléculas polares como o dióxido de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, Mike, TILDESLEY, Dominic. **Computer simulation of liquids**. New York: Oxford University Press, 1987.

ARGAMAN, N.; MAKOV, G. Density Functional Theory – an introduction., *Am. J. Phys.*, v. 68, p. 69-79, 2000.

BASTOS NETO, M. **Estudos de ciclos de carga e descarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido**. 2005. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

BUCH, V. Path integral simulations of mixed para-D2 and ortho-D2 cluster: The orientational effects. *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 7610–7629, 1994.

CAVALCANTE Jr, C. L. **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial**. 1998. 187 p. Tese submetida a Concurso Publico para Professor Titular da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

CHUI, S.S.Y.; LO, S.M.F.; CHARMANT, J.P.H.; ORPEN, A.G.; WILLIAMS, I.D. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*, v. 283, p. 269-302, 1999.

CHEN, Y.F.; BABARAO, R.; SANDLER, S.I.; JIANG, J.W. Metal-organic framework MIL-101 for adsorption and effect of terminal water molecules: from quantum mechanism to molecular simulation. *Langmuir*, v. 26, p. 8743-8750, 2010.

CHEN, L.; MORRISON, C.A.; DUREN, T. Improving predictions of gas adsorption in metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites: model potentials, ab initio parametrization and GCMC simulations. *J. Phys. Chem. C.*, v. 116, p. 18899-18909, 2012.

COELHO, J.A. **Estudos de adsorção de gases ácido em faujasitas: experimentos e simulação molecular**. 2012. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

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.

DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 92, p. 508–517, 1990.

DELLEY, B. From molecules to solids with the DMol3 approach, *J. Chem. Phys.*, v. 113 p. 7756–7764, 2000.

DO, Duong. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DUREN, T.; BAE, Y.S.; SNURR, R.Q. Using molecular simulation to characterize metal-organic frameworks for adsorption applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 38, p. 1237-1247, 2009.

DZUBAK, A.L.; LIN, L.; KIM, J. SWISHER, J.A.; POLONI, R.; MAXIMOFF, S.N.; SMIT, B.; GAGLIARDI, L. Ab initio carbon capture in open-site metal-organic frameworks. **Nature Chem.**, v.4, p. 810-816, 2012.

FANG, Q.R.; MAKAL, T.A.; YOUNG, M.D; ZHOU, H.C. Recent advances in the study of mesoporous metal-organic frameworks. **Comments Inorg. Chem.**, v. 31, p.165-195, 2010.

FÉREY, G. Hybrid porous solids: past, present, future. **Chem Soc. Rev.**,v. 37, p. 191, 2008.

FÉREY, G.; SERRE, C.; MELLOTT-DRAZNIIEKS, C.; MILLANGE, F.; SURBLÉ, S.; DOTOUR, J.; MARGIOLAKY, I. A hybrid solid with giant pores prepared by combination of targeted chemistry, simulation and powder diffraction. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, p. 6296-6301, 2004.

FÉREY, G.; MELLOTT-DRAZNIIEKS, C.; SERRE, C.; MILLANGE, F.; DOTOUR, J.; SURBLÉ, S.; MARGIOLAKY, I. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. **Science**, v. 309, p. 2040, 2005.

FISCHER, M.; KUCHTA, B.; FIRLEJ, L.; HOFFMANN, F.; FROBA, M. Accurate prediction of hydrogen adsorption in metal-organic frameworks with unsaturated metal sites via a combined density-functional theory and molecular mechanics approach. **J. Phys. Chem C**, v. 114, p. 19116-19126, 2010.

FRENKEL, Daan; SMIT, Berend. **Understanding Molecular Simulation**. New York: Academic Press, 2002.

GUBBINS, K. E.; MOORE, J.D. Molecular Modelling of Matter: Impact and Prospects in Engineering. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49(7), p. 3026-3036, 2010.

HAMON, L.; HEYMANS, N.; LLEWELLYN, P.L.; GUILLERM, V.; GHOUFI, A.; VAESEN, S.; MAURIN, G.; SERRE, C.; WEIRELD, G.D.; PIRNGRUBER, G.D. Separation of CO₂-CH₄ mixtures in the mesoporous MIL-100(Cr) MOF: experimental and modeling approaches. **Dalton Trans.**, v. 41, p. 4052, 2012.

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.

HO, M. T.; ALLINSON, G. W.; WILEY, D. E. Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 4883-4890, 2008.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev**, v. 136, p. B864 1964.

HORJACADA, P.; SURBLÉ, S.; SERRE, C.; HONG, D.; SEO, Y.; CHANG, J.; GRANÉCHE, J.; MARGIOLAKI, I.; FÉREY, G. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), a iron(III) carboxylate with large pores. **Chem. Commun.**, p. 2820-2822, 2007.

KELLER, Jurgen; STAUDT, Reiner. **Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms**. Boston: Springer, 2005.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133, 1965.

LAMIA, N.; JORGE, M.; GRANATO, M. A.; PAZ, F.A.A.; CHEVREAU, H.; RODRIGUES, A.E. Adsorption of propane, propylene and isobutene on metal-organic framework: Molecular simulation and experiment. **Chem. Eng. Sci.**, v. 64, p. 3246-3259, 2009.

LATROCHE, M.; SURBLÉ, S.; SERRE, C.; MELLOTT-DRAZNIIEKS, C.; LLEWELLYN, P.L.; LEE, H.L.; CHANG, J.S.; JHUNG, S.H.; FÉREY, G. Hydrogen storage in giant-pore metal organic frameworks MIL-100 and MIL-101. **Angew. Chem.**, v. 45, p. 8227-8231, 2006.

LEE, J.S.; JHUNG, S.H.; YOON, J.W.; HWANG, Y.K.; CHANG, J.S. Adsorption of methane on porous metal carboxilates. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 15, p. 674-676, 2009.

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.

LUCENA, S. M. P. **Simulação molecular da adsorção de hidrocarbonetos em aluminofosfatos**. 2006. 187 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

MAGINN, E.J, **Molecular Theory and Modeling Chemical Engineering**, 1997.

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.

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P.L.; BELL, R.G. Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: grand canonical Monte Carlo simulations and microcalorimetry measurements. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 16084-16091, 2005.

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P.L.; BELL, R.G. Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: grand canonical Monte Carlo simulations and microcalorimetry measurements. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 16084-16091, 2005.

MAYO, S.L.; OLAFSON, B.D.; GODDARD, W.A. DREIDING: A generic force field for molecular simulations. **J. Phys. Chem.**, v. 94, p. 8897-8909, 1990.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H. TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. **J. Chem. Phys.**, v. 21, p. 1087, 1953.

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.

PARR, R. G. Density Functional Theory. **Ann. Rev Phys. Chem.**, v. 34, p. 631-651, 1983.

PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ENZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PRESTIPINO, C.; REGLI, L.; VITILLO, J.G.; BONINO, F.; DAMIN, A.; LAMBERTI, C.; ZECCHINA, A.; SOLARI, P.L.; KONGSHAUG, K.O.; BORDIGA, S. Local structure of framework Cu(II) in HKUST1 metal-organic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates, **Chem. Mater.**, v. 18, p. 1337–1346, 2006.

RAPPE, A.K.; GODDARD, W.A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. **J. Phys. Chem.**, v. 95, p. 3358-3363, 1991.

RAPPE, A.K.; CASEWIT, C.J.; COLWELL, K.S.; GODDARD, 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.

ROUQUEROL, Françoise; ROUQUEROL, Jean; SING, Keneth. **Adsorption by Powders & Porous Solids**, San Diego: Academic Press, 1999.

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.

RUTHVEN, Douglas. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, New York: Wiley, 1984.

SEMINARIO, J.M.; CONCHA, M.C.; POLITZER, P. Calculation of molecular geometries and energies by a local density functional approach. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 25, p. 249-259, 1991.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v. 115, p. 2–32, 2006.

SONG, L.; ZHANG, J.; SUN, L.; XU, F.; LI, F.; ZHANG, H.; SI, X.; JIAO, C.; LI, Z.; LIU, S.; LIU, Y.; ZHOU, H.; SUN, D.; DU, Y.; CAO, Z.; GABELICA, Z. Mesoporous metal-organic frameworks: design and applications. **Energy Environ. Sci.**, v. 5, p. 7508, 2012.

VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Molecular level models for CO₂ sorption in nanopores. **Langmuir**, v. 15, p. 8736-8742, 1999.

XUAN, W; ZHU, C; LIU, Y; CUI, Y. Mesoporous metal-organic framework materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 1677-1695, 2012.