



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

LEON TORRES DE OLIVEIRA

**CAPTURA DE CO₂ EM ESTRUTURAS METALORGÂNICAS COM SÍTIOS
METÁLICOS ABERTOS IMPREGNADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS**

FORTALEZA

2020

LEON TORRES DE OLIVEIRA

CAPTURA DE CO₂ EM ESTRUTURAS METALORGÂNICAS COM SÍTIOS
METÁLICOS ABERTOS IMPREGNADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Simulação molecular.

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

Coorientador: Dr. Daniel Vasconcelos Gonçalves

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- O48c Oliveira, Leon Torres de.
Captura de CO₂ em estruturas metalorgânicas com sítios metálicos abertos impregnadas com líquidos iônicos / Leon Torres de Oliveira. – 2020.
77 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
Coorientação: Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Gonçalves.
1. Simulação Molecular. 2. Líquido Iônico. 3. Estrutura Metalorgânica. 4. Captura de CO₂. I. Título.
CDD 660
-

LEON TORRES DE OLIVEIRA

CAPTURA DE CO₂ EM ESTRUTURAS METALORGÂNICAS COM SÍTIOS
METÁLICOS ABERTOS IMPREGNADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Simulação molecular.

Aprovada em: 04/03/2020.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus, por estar comigo e me manter inspirado.

À minha família, pelo suporte constante. Meus pais, que investiram tanto no meu futuro. Meu irmão, por sempre acreditar no meu potencial.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena pela orientação não só durante o mestrado, mas desde os primeiros anos da graduação.

Ao Dr. Daniel Vasconcelos Gonçalves pela coorientação e por me auxiliar sempre que possível.

Ao Engenheiro Ms. Rafael Vasconcelos Gonçalves pelo companheirismo e pela constante colaboração com o trabalho.

Aos amigos de laboratório, pelas discussões e pelo trabalho em equipe que incentivaram a busca pela evolução no meio acadêmico

Aos meus pais e irmão, que me apoiaram constantemente, mesmo nos momentos mais difíceis, fortalecendo meu desenvolvimento como profissional.

E aos colegas de mestrado, pela experiência e por tudo que passamos juntos.

*“Theory is feast, and test is best, but ever the
twain shall meet”* – Joseph Rudyard Kipling

RESUMO

Neste estudo são apresentados resultados obtidos a partir da simulação molecular para a análise dos efeitos da impregnação de estruturas metalorgânicas com líquidos iônicos de forma a melhorar a captura e a seletividade para o dióxido de carbono. O efeito da impregnação nos sítios adsorptivos, em particular os presentes nas proximidades dos clusters metálicos, é analisado a partir da função radial de densidade. Os líquidos iônicos [Bmim⁺][PF₆⁻] e [Bmim⁺][SCN⁻] foram escolhidos para o trabalho, e foram encontradas melhorias consideráveis na captura nos valores de impregnação de 15 e 25% wt. de [Bmim⁺][SCN⁻], com valores até dobrando a pressões abaixo de 200 kPa. As misturas de CO₂-CH₄ em proporção 30:70 e CO₂-N₂ em proporção 15:85 foram estudadas, de forma a adequar o estudo para a aplicação na captura de CO₂ em gases de combustão e gás natural. Os resultados obtidos tornam evidente que as características acrescentadas pela impregnação por líquidos iônicos têm potencial para a aplicação na captura de CO₂.

Palavras-chave: Simulação Molecular. Líquido Iônico. Estrutura Metalorgânica. Captura de CO₂.

ABSTRACT

This study presents results obtained from molecular simulation to analyze the effects of impregnation of metal-organic structures with ionic liquids to improve carbon dioxide capture and selectivity. The effect of the impregnation at the adsorptive sites, particularly those present near the metal clusters, is analyzed from the radial density function. The ionic liquids [Bmim⁺][PF₆⁻] and [Bmim⁺][SCN⁻] were chosen for this paper, and considerable improvements were detected in the uptake with 15 and 25% wt. of [Bmim⁺][SCN⁻] at the structures, with values doubling at pressures below 200 kPa. Mixtures of CO₂-CH₄ (30:70 ratio) and CO₂-N₂ (15:85 ratio) were studied to tailor this study to the application in CO₂ capture for combustion gases (flue gas) and natural gas. The results obtained make it evident that the characteristics added by the impregnation by ionic liquids have potential for the application in the capture of CO₂.

Keywords: Molecular Simulation. Ionic Liquid. Metal-Organic Framework. CO₂ capture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação da comunicação entre as metodologias experimental e simulação	17
Figura 2	– Variação no formato de poros com a mudança da coordenação dos sítios metálicos	26
Figura 3	– Formação da estrutura a partir do tetraedro (esquerda superior) do cluster metálico da MIL-100(Fe). Janelas pentagonais (direita superior) e hexagonais (esquerda inferior) limitam as cavidades mesoporosas, formando o cristal da estrutura (direita inferior). Átomos de Ferro em violeta, de oxigênio em vermelho, e de carbono em cinza	29
Figura 4	– Esquematização da MOF MIL-101(Cr), com o cluster metálico e o ligante orgânico formando os poros piramidais, e estes formando os poros octaédricos com janelas pentagonais. Átomos de flúor estão representados em azul.....	30
Figura 5	– Unidades da estrutura da MIL-100(Fe) com a tipificação utilizada em detalhe	30
Figura 6	– Unidade estrutural da MIL-101(Cr) com a tipificação utilizada em detalhe	31
Figura 7	– Modelos de (da esquerda para a direita) CO ₂ , CH ₄ átomo unitário, CH ₄ átomo-átomo, e N ₂ . Átomos de carbono estão em cinza, de oxigênio em vermelho, de hidrogênio em branco, e de nitrogênio em azul, com o átomo fantasma representado em amarelo.....	32
Figura 8	– Modelos do cátion [Bmim ⁺](topo) e dos ânions [PF ₆ ⁻](esquerda, fundo) e [SCN ⁻](direita, fundo). Átomos de carbono estão em cinza, de hidrogênio em branco, de nitrogênio em azul, de enxofre em amarelo, de fósforo em laranja, e de flúor em verde	33
Figura 9	– Mapas de densidade para a adsorção de CO ₂ na MIL-100(Fe) com e sem impregnação a 150 K e 500 Pa	61

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Curva de potencial de Lennard-Jones 12-6 para o argônio. A contribuição dos termos de atração e de repulsão da equação estão representados pelas curvas de $V_{\text{atração}}$ e $V_{\text{repulsão}}$	24
Gráfico 2	– Isoterma de adsorção de CO ₂ em MIL-100(Fe) a 303 K	41
Gráfico 3	– Isoterma de adsorção de CH ₄ em MIL-100(Fe) a 303 K	41
Gráfico 4	– Isoterma de adsorção de N ₂ em MIL-100(Fe) a 303 K	42
Gráfico 5	– Calores de adsorção para o CO ₂ em MIL-100(Fe) a 303 K	42
Gráfico 6	– Calores de adsorção para os modelos de metano (linhas preta e vermelha) comparados ao experimental (linha verde) em MIL-100(Fe) a 303 K	43
Gráfico 7	– Calores de adsorção para o N ₂ em MIL-100(Fe) a 303 K	43
Gráfico 8	– Isoterma de adsorção de CO ₂ em MIL-101(Cr) a 303 K	45
Gráfico 9	– Isoterma de adsorção de CH ₄ em MIL-101(Cr) a 303 K	46
Gráfico 10	– Isoterma de adsorção de N ₂ em MIL-101(Cr) a 303 K	46
Gráfico 11	– Calores de adsorção para o CO ₂ em MIL-101(Cr) a 303 K	47
Gráfico 12	– Calores de adsorção para o CH ₄ em MIL-101(Cr) a 303 K	47
Gráfico 13	– Calores de adsorção para o N ₂ em MIL-101(Cr) a 303 K	48
Gráfico 14	– Isotermas de CO ₂ a 298 K em diferentes cargas de impregnação de [Bmim ⁺][PF ₆ ⁻] na MIL-100(Fe)	51
Gráfico 15	– Isotermas de CO ₂ a 298 K em diferentes cargas de impregnação de [Bmim ⁺][SCN ⁻] na MIL-100(Fe).....	51
Gráfico 16	– Isotermas de adsorção de CO ₂ em detalhe para as cargas de impregnação de 15 e 25% até 200 kPa na MIL-100(Fe)	52
Gráfico 17	– Isotermas de adsorção de CO ₂ em MIL-101(Cr) a 298K em diferentes porcentagens (wt./wt.) de [Bmim ⁺][SCN ⁻]	53

Gráfico 18	– Isotermas de adsorção de CO ₂ em MIL-101(Cr) em diferentes porcentagens (wt./wt.) de [Bmim ⁺][SCN ⁻] a 298 K até 200 kPa	54
Gráfico 19	– Efeito da adição de 15% wt. de [Bmim ⁺][SCN ⁻] à MIL-100(Fe) nas isotermas de N ₂ a 298 K	55
Gráfico 20	– Efeito da adição de 15% wt. de [Bmim ⁺][SCN ⁻] à MIL-100(Fe) nas isotermas de CH ₄ a 298 K	56
Gráfico 21	– Efeito da adição de 15% wt. de [Bmim ⁺][SCN ⁻] à MIL-100(Fe) nas curvas de calor de adsorção de N ₂ a 298 K	56
Gráfico 22	– Efeito da adição de 15% wt. de [Bmim ⁺][SCN ⁻] à MIL-100(Fe) nas curvas de calor de adsorção de CH ₄ a 298 K	57
Gráfico 23	– Isotermas de adsorção de mistura 3:7 de CO ₂ -CH ₄ em MIL-100(Fe) a 298 K. Comparação entre estrutura sem impregnação e com 15% wt. [Bmim ⁺][SCN ⁻]	58
Gráfico 24	– Isotermas de adsorção de mistura 15:85 de CO ₂ -N ₂ em MIL-100(Fe) a 298 K. Comparação entre estrutura sem impregnação e com 15% wt. [Bmim ⁺][SCN ⁻]	59
Gráfico 25	– Seletividade da mistura CO ₂ -CH ₄ em MIL-100(Fe) a 298 K	59
Gráfico 26	– Seletividade da mistura CO ₂ -N ₂ em MIL-100(Fe) a 298 K	60
Gráfico 27	– Função de distribuição radial entre os núcleos de Ferro e o centro das moléculas de CO ₂ na MIL-100(Fe) em condições de baixa(preto) e alta (vermelho) pressão/temperatura	61
Gráfico 28	– Função de distribuição radial entre os núcleos de Ferro e o centro das moléculas de CO ₂ na MIL-100(Fe) com 15% wt. de [Bmim ⁺][SCN ⁻] (vermelho) e sem impregnação	62
Gráfico 29	– Gráfico de energia de adsorção para 20 moléculas de CO ₂ na MIL-100(Fe) com e sem impregnação a 150 K	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de campo de força e cargas para as moléculas de adsorbato	34
Tabela 2 – Parâmetros de campo de força e cargas para as moléculas de líquido iônico	35
Tabela 3 – Parâmetros de campo de força e cargas para as estruturas MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr)	37
Tabela 4 – Quantidade de moléculas de LI por célula unitária de MOF	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GCMC	Monte Carlo aplicado ao ensemble Grand-Canônico (<i>Grand-Canonical Monte Carlo</i>)
IUPAC	União de Química Pura e Aplicada (<i>Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LI	Líquido Iônico
LJ	Lennard-Jones
MEA	Monoetanolamina
MIL	Materiais do Instituto Lavoisier (<i>Materials Institute Lavoisier</i>)
MOF	Estrutura Metalorgânica (<i>Metalorganic Framework</i>)
OPLS-AA	Potenciais Otimizados para Simulação de Líquidos – Átomo-Átomo (<i>Optimized Potentials for Liquid Simulations – All-Atom</i>)
SMA	Sítio Metálico Aberto
TraPPE	Potenciais Transferíveis para Equilíbrio de Fases (<i>Transferable Potentials for Phase Equilibria</i>)
UFF	Campo de Força Universal (<i>Universal Force Field</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
EA_0	Afinidade eletrônica
E_i	Energia de um átomo i
IP_0	Potencial de ionização
J_{AA}^0	Dureza eletrônica de um átomo em estado de oxidação neutro
S_{ij}	Seletividade do componente i em relação ao j
V_{ij}^{LJ}	Potencial de Lennard-Jones para os átomos i e j
q_{abs}^{ads}	Quantidade adsorvida absoluta
q_i	Carga formal para um átomo i
r_{ij}	Distância entre os átomos i e j
Q_i	Carga absoluta para um átomo i
ϵ_{ij}	Profundidade do poço da curva de potencial dos átomos i e j
ζ_τ	Número aleatório associado ao método de Monte Carlo
ρ_{mn}	Probabilidade de um sistema sair de um estado m para um estado n
σ_{ij}	Distância finita na qual o potencial entre os átomos i e j é nulo
τ_{ACEITO}	Quantidade de tentativas aceitas pelo método de Monte Carlo
τ_{TOTAL}	Quantidade de tentativas geradas pelo método de Monte Carlo
χ_i^0	Eletronegatividade de um átomo i em estado de oxidação neutro
μ	Potencial químico do sistema
\mathcal{H}	Hamiltoniana do sistema
k_B	Constante de Boltzmann
N	Número de moléculas
P	Pressão do sistema
p_i	Pressão parcial do componente i no sistema
P_{mn}	Probabilidade de aceite de um movimento de Monte Carlo
$Q_{\mu VT}$	Função de partição em um ensemble μVT
T	Temperatura
V	Volume do sistema
α_{mn}	Probabilidade da geração de uma configuração de sistema

Γ	Conjunto de coordenadas e momenta de um átomo
v^{ALJ}	Termo representativo da atração no potencial de Lennard-Jones
v^{RLJ}	Termo representativo da repulsão no potencial de Lennard-Jones
$\rho(x)$	Função de densidade de probabilidade de um sistema
τ	Tentativa do método de Monte Carlo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Princípios de Adsorção	17
2.2	Simulação Molecular	18
2.2.1	<i>Ensembles</i>	19
2.2.2	<i>Método de Monte Carlo aplicado ao ensemble Grand-Canônico</i>	20
2.2.3	<i>Interações Moleculares</i>	23
2.2.4	<i>Métodos de Charge Equilibration</i>	26
2.3	Estruturas Metalorgânicas	28
2.4	Líquidos Iônicos	29
3	MÉTODOS E MODELOS	31
3.1	Estrutura Metalorgânica	31
3.2	Modelos de adsorbatos	34
3.3	Modelos de Líquidos Iônicos	35
3.4	Parâmetros de Campo de Força e Cargas	36
3.5	Detalhes Computacionais	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Validação dos parâmetros de campo de força	41
4.2	Avaliação dos líquidos iônicos e do grau de impregnação	50
4.3	Simulação de metano e nitrogênio puros em estrutura impregnada	55
4.4	Simulações das misturas	58
4.5	Análise da função de Distribuição Radial e perfil de Energia	61
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O estudo das estruturas metalorgânicas (MOFs) para a captura de CO₂ tem sido motivado pela diversidade de propriedades obtidas a partir de variações na síntese do material, proporcionada pela extensa quantidade de combinações possíveis entre ligantes orgânicos e *clusters* metálicos. Novas descobertas e avanços na área foram abordados na revisão recente de Trickett e coautores (TRICKETT et al., 2017), desde catálise baseada em defeitos estruturais dos materiais até alterações pós-síntese com a inclusão de ligantes. Alterações na estrutura do material visam a melhoria de características tais como a resistência mecânica, comumente baixa para as MOFs (HOWARTH et al., 2016); química; térmica; e a seletividade na adsorção de componentes de misturas, ponto focado neste trabalho. As alterações podem se dar por funcionalização de componentes em ligações covalentes na estrutura ou modificações pós-síntese, sendo as mais comuns a inserção de alquilaminas (DEMESSENCE et al., 2009) e a de líquidos iônicos (LIs) (CHEN et al., 2011).

A adição de LIs a materiais tem mostrado resultados expressivos em propriedades interessantes para processos de adsorção, em especial na captura de CO₂, apresentando incrementos satisfatórios na capacidade adsorptiva a pressões moderadas (TANG et al., 2005). Os estudos feitos de forma experimental para as MOFs, porém, são escassos, particularmente para MOFs mesoporosas. Silva e colaboradores (SILVA et al., 2015) realizaram estudos tanto experimentais quanto computacionais envolvendo a impregnação por LIs na Cu-BTC, uma MOF microporosa com poros variando entre 3,5 a 9 Å (CHUI et al., 1999), com resultados que abriram a possibilidade de estudos em estruturas mesoporosas.

Grande parte dos estudos na área são realizados por meio de simulação molecular, sendo os destaques mais recentes de Kinik e colaboradores, Ban e coautores, e Koyuturk e coautores (BAN et al., 2015; KINIK et al., 2016; KOYUTURK et al., 2017), os quais fizeram, respectivamente, impregnações de [Bmim⁺][BF₄⁻] em Cu-BTC e de [Bmim⁺][Tf₂N⁻] e de [Bmim⁺][PF₆⁻] em ZIF-8. Embora no estudo de Kinik e colaboradores na Cu-BTC não tenha sido observada melhoria na quantidade adsorvida de CO₂, as simulações com LIs na ZIF-8 resultaram em melhorias a pressões menores de que 100 kPa, e redução na adsorção a pressões maiores. Esta redução pode ser explicada pela ocupação de sítios de adsorção pelos LIs, a qual reduz o volume disponível dos poros. Suspeita-se de que haja degradação da Cu-BTC com a adição dos LIs, alterando as propriedades do material e reduzindo a captura de CO₂.

Este trabalho se dedica ao estudo dos efeitos da adição de diferentes cargas de LIs às MOFs mesoporosas MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr) - *Materials Institute Lavoisier* (MIL) - por

meio de simulação molecular aplicando o método de Monte Carlo aplicado ao ensemble Grande Canônico, metodologia que já gerou resultados para a análise das propriedades adsorptivas de diversas MOFs (COELHO et al., 2017; WILMER et al., 2012). A motivação de se utilizar estas MOFs é a possível aplicação como suportes para liberação controlada de drogas (HORCAJADA et al., 2006). A MIL-100(Fe), embora mesoporosa, apresenta janelas menores entre os poros, o que pode ocasionar o bloqueio destes para moléculas maiores, o que motiva o estudo da MIL-101(Cr) para esta finalidade, já que esta não apresenta este problema. Buscou-se analisar também o efeito dos compostos inseridos na adsorção em sítios presentes no interior das menores cavidades da estrutura, avaliando a possibilidade de bloqueamento de sítios e o efeito que as diferenças geométricas das duas estruturas possam provocar.

A organização deste trabalho, a partir da introdução, está como segue: Na subseção 1.1, os objetivos deste trabalho serão definidos; Na seção 2, serão abordadas as temáticas relativas aos princípios básicos de adsorção (subseção 2.1); princípios de simulação molecular (subseção 2.2), incluindo metodologia de obtenção de cargas (subseção 2.2.4); definições, características e aplicações de estruturas metalorgânicas (subseção 2.3), e líquidos iônicos (subseção 2.4). Na seção 3, serão apresentados os modelos e parâmetros utilizados nas simulações. Na seção 4, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, na seção 5 as conclusões inferidas serão apresentadas à luz dos objetivos propostos, além de propostos novos estudos na área.

1.1 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- I. Validar parâmetros de campo de força para as MOFs MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr) por meio da comparação de isotermas e calores de adsorção vindas das simulações com as apresentadas em resultados experimentais.
- II. Avaliar os efeitos da utilização de diferentes cargas de líquido iônico em estruturas metalorgânicas com sítios metálicos abertos, em particular o impacto na adsorção e a seletividade do CO₂ em diferentes misturas.
- III. Analisar as mudanças nos sítios adsorptivos da estrutura provocadas pelos LIs por meio da análise da energia de interação e da função de distribuição radial.
- IV. Avaliar oportunidades para novos estudos no tema, assim como outras metodologias que possam ser aplicadas nos estudos das MOFs impregnadas com LIs.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados os fundamentos teóricos da adsorção, fenômeno estudado nas simulações deste trabalho; os detalhes relacionados à simulação e à modelagem molecular também serão discutidos; por fim, serão revisados os conceitos relacionados com as MOFs e com os LIs.

2.1 Princípios de Adsorção

O fenômeno de adsorção é definido como o enriquecimento de um ou mais componentes (adsorbatos) em uma região entre a fase fluída, ou fase *bulk*, e uma superfície sólida (adsorventes). Este pode se dar devido a alteração das ligações químicas covalentes tanto do adsorbato quanto do adsorvente, configurando assim a quimissorção. Outra forma de adsorção se dá puramente por interações de natureza física, em particular com maior efeito das forças de Van der Waals, classificando-se como fisissorção. Os detalhes sobre a quimissorção são discutidos de forma mais aprofundada em outros trabalhos (CLARK, 1974; GASSER; EHRLICH, 1987; WHITTEN; YANG, 1996), não sendo o foco deste estudo.

O estudo de materiais voltados para o processo de fisissorção tem se difundido na comunidade científica devido a seu baixo custo financeiro, reversibilidade, baixo consumo energético e variedade de aplicabilidades (RUTHVEN; FAROOQ, S. ; KNAEBEL, 1994).

Uma das ferramentas que auxiliam na análise da adsorção são as isotermas, cujo comportamento pode fornecer uma noção geral da distribuição de poros do material e de mecanismos específicos da adsorção. As isotermas foram categorizadas inicialmente pela *Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) em 1985 em tipos de I a VI, com novos formatos de isoterma sendo incluídos nas categorias em trabalhos mais atuais (THOMMES et al., 2015).

A fisissorção configura um fenômeno exotérmico, liberando calor à medida que as forças entre o adsorbato e a superfície adsorvente se equilibram. Este calor é resultado da contribuição de um leque de energias resultantes dos diversos tipos de interação adsorbato-adsorvente, sendo possível relacionar o calor de adsorção com a intensidade destes tipos de interação. A baixa pressão, as interações adsorbato-adsorbato são desprezíveis comparadas com as adsorbato-adsorvente, sendo possível a relação direta entre o calor de adsorção e as interações sólido-fluído.

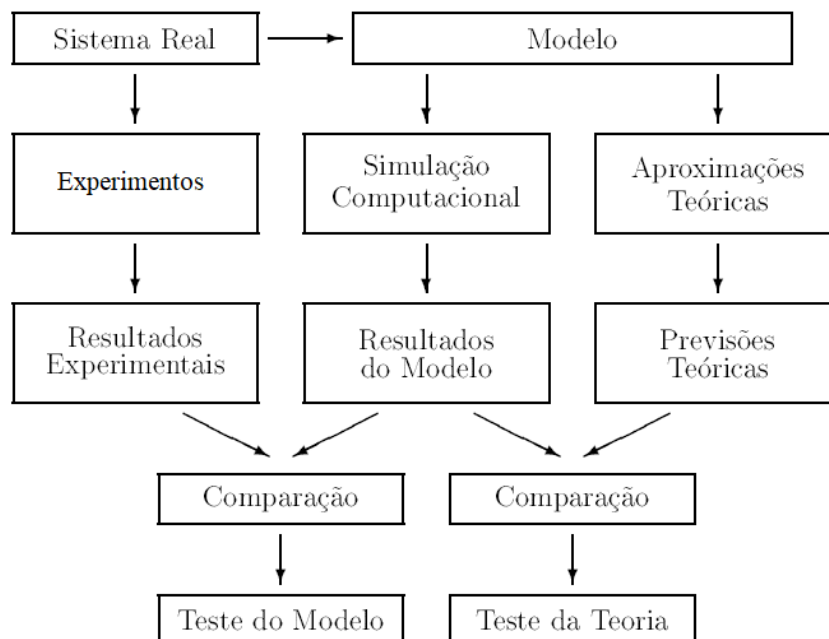
A análise da energia de adsorção a baixa cobertura é importante dada a sua relação com as interações de sítios de adsorção específicos com os adsorbatos, de forma que se torna possível identificar sítios de adsorção específicos para o adsorbato estudado.

Um dos detalhes com relação ao calor de adsorção é que este aumenta consideravelmente quando ocorre a entrada de um adsorbato em um poro de dimensões moleculares (ROUQUEROL et al., 2014). Este fator será crucial para a análise dos mecanismos de adsorção presentes neste estudo.

2.2 Simulação molecular

O desenvolvimento da capacidade de processamento dos computadores nos últimos anos trouxe consigo o maior investimento em ferramentas computacionais para a resolução numérica de problemas em engenharia. Em específico, a resolução de problemas em mecânica estatística por metodologias numéricas se torna atraente, dada a raridade de problemas solucionáveis analiticamente. O refinamento dos métodos numéricos envolvidos e a melhoria das ferramentas computacionais tem possibilitado a abordagem de sistemas cada vez mais complexos (STEELE, 2002). Os modelos desenvolvidos para a simulação visam reproduzir os resultados experimentais a partir da resolução das equações dos sistemas por meio de métodos numéricos. A relação entre os métodos experimentais e os simulados pode ser vista de forma simplificada no fluxograma da figura 1:

Figura 1 – Representação da comunicação entre as metodologias experimental e simulação



Fonte: Adaptada de (COUTINHO, 2000)

Nesta seção, será abordada a metodologia e o embasamento teórico associados à simulação e à modelagem molecular.

2.2.1 Ensembles

Os ensembles utilizados na mecânica estatística e na termodinâmica são conjuntos de moléculas representativos das propriedades do sistema estudado. O conceito foi introduzido por Gibbs (GIBBS, 2014), e posteriormente aplicado à simulação molecular. Os principais conjuntos estatísticos utilizados são:

- Ensemble microcanônico, ou NVE: O número de moléculas, o volume da caixa de simulação e a energia são mantidos constantes nesse sistema.
- Ensemble canônico, ou NVT: O número de moléculas, o volume da caixa de simulação e a temperatura são mantidos constantes nesse sistema.
- Ensemble Grande Canônico, ou μ VT: O potencial químico, o volume da caixa de simulação e a temperatura são mantidos constantes nesse sistema.

Para a finalidade deste trabalho, são realizadas amostragens dos ensembles Grande Canônicos, dada a capacidade de se inserir e retirar moléculas do sistema, propriedade essencial para simular o fenômeno de adsorção.

Realizar amostragem para todas as configurações possíveis de um sistema é inviável quando há um grande número de átomos. Desta forma, os ensembles amostrados são somente os que apresentam maior probabilidade α , medida a partir da energia do sistema. Uma configuração é gerada com uma probabilidade α_{mn} , e a probabilidade P_{mn} desta ser aceita é definida pela equação 2.1:

$$P_{mn} = \min \left[1, \frac{\rho_{nm}}{\rho_{mn}} \right] \quad (2.1)$$

Onde ρ_{nm} é a probabilidade de o sistema retornar para o estado inicial. Desta forma, como a probabilidade de uma configuração ser gerada é diretamente proporcional à energia do sistema, se a transição tentada for para um estado n de menor energia, o movimento sempre será aceito. Se não, o movimento poderá ser aceito a depender da probabilidade P_{mn} . A função

de densidade para o ensemble Grande Canônico está descrita na equação 2.2:

$$\rho_{mn} = \exp\left(-\frac{(\mathcal{H} - \mu N)}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Na qual μ é o potencial químico, \mathcal{H} o hamiltoniano (conjunto de resultados possíveis a partir da energia do sistema) do sistema, N o número de moléculas, k_B a constante de Boltzmann, e T a temperatura. Assim, a função de partição $Q_{\mu VT}$ se torna a equação 2.3:

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \sum_{\Gamma} \exp\left[-\frac{(\mathcal{H} - \mu N)}{k_B T}\right] \quad (2.3)$$

Na qual Γ representa o conjunto de coordenadas e momentos de uma partícula. Esta função deve ser analisada em conjunto com uma função termodinâmica que deverá ser minimizada para o sistema alcançar o equilíbrio. Para o ensemble Grande Canônico, a função termodinâmica adequada pode ser observada na equação 2.4:

$$-\frac{PV}{k_B T} = -\ln Q_{\mu VT} \quad (2.4)$$

Uma abordagem mais aprofundada dos ensembles e das metodologias de amostragem pode ser vista na publicação de Allen e Tildesley (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

Uma vez obtida a metodologia de amostragem para o sistema, deve-se definir uma para o cálculo das configurações permitidas pelo sistema, o que será abordado na seção 2.2.2.

2.2.2 Método de Monte Carlo aplicado ao Ensemble Grande Canônico

Dos métodos disponíveis na área de simulação molecular, um dos destaques é o de Monte Carlo (METROPOLIS; ULAM, 1949), que propõe que um sistema de equações pode ser resolvido analogamente pela aplicação de um ensemble representativo com uma abordagem probabilística, a qual será resolvida por amostragem estocástica (ULAM; VON NEUMANN; MCQUARRIE, 2000). Este método apresenta-se como alternativa menos custosa computacionalmente do que a resolução das equações descritivas do sistema, procedimento realizado nas simulações de dinâmica molecular, não abordadas com profundidade neste trabalho.

Numericamente, a integração de Monte Carlo pode ser feita de maneira mais simples pelo método do tentativa e erro, gerando uma quantidade de pontos dentro de um sistema (τ_{TOTAL}) e checando se eles satisfazem uma condição imposta (τ_{ACEITO}). A razão entre $\frac{\tau_{ACEITO}}{\tau_{TOTAL}}$ multiplicada pelo volume do sistema de pontos possíveis nos dá o resultado da integral. Embora seja simples de aplicar, a metodologia mais utilizada para esta integração é a de amostragem média. Ela se baseia no uso de uma função de densidade de probabilidade $\rho(x)$ para definir os estados aleatórios que podem ser gerados. Uma integral arbitrária seria reescrita na forma da equação 2.5:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} dx f(x) = \int_{x_1}^{x_2} dx \left(\frac{f(x)}{\rho(x)} \right) \rho(x) \quad (2.5)$$

A integral seria definida então pela média dos valores obtidos em um número τ de tentativas, com cada tentativa tendo associado um número aleatório ζ_τ dentro dos limites de integração, como está descrito na equação 2.6:

$$F = \left\langle \frac{f(\zeta_\tau)}{\rho(\zeta_\tau)} \right\rangle \quad (2.6)$$

Para a simulação molecular de processos de adsorção, utiliza-se o método de Monte Carlo aplicado ao ensemble Grande Canônico (GCMC), dada a possibilidade da inserção de moléculas para obter-se o estado de equilíbrio do sistema. O método numérico faz uso do método Metropolis para definir a probabilidade de aceite dos movimentos aleatórios realizados, tomando como base a energia do sistema. Caso esta seja menor do que a apresentada no estado original (antes da realização do movimento), o movimento automaticamente será aceito. Em caso contrário, será comparada a função de probabilidade expressa pelo fator de energia de Boltzmann (MCQUARRIE, 2000) com um número aleatório gerado, sendo o movimento aceito quando o número aleatório for menor do que o fator utilizado.

Os movimentos para o ensemble Grande Canônico utilizados neste trabalho são:

- Rotação: A molécula é rotacionada a um ângulo aleatório obtido a partir de uma distribuição uniforme.
- Translação: A molécula é transladada a uma distância aleatória obtida a

partir de uma distribuição uniforme. Este movimento obedece a um limite de distância transladada, sendo assim um movimento local.

- Recrescimento: Uma molécula é retirada do sistema e reposta por outra em uma posição aleatória na estrutura, com orientação e conformação aleatórias.
- Criação: Uma molécula é inserida em uma posição aleatória da estrutura, com orientação e conformação aleatórias.
- Eliminação: Uma molécula aleatória é removida da estrutura.
- Substituição: Troca de identidade entre uma molécula por outra.

Para que seja possível aplicar o método de Monte Carlo, deve-se definir no sistema o modo como os componentes irão interagir, de forma a obter valores de energia necessários para calcular a probabilidade de aceitação dos movimentos realizados. Estas interações serão abordadas a seguir na seção 2.2.3.

2.2.3 Interações Moleculares

Um dos conjuntos de parâmetros mais importantes para a simulação molecular são os campos de força, os quais moldam as interações tanto inter quanto intramoleculares. Diversos modelos de potencial estão disponíveis na literatura. Nesta seção, serão brevemente abordados os modelos utilizados neste trabalho.

Inicialmente as interações podem ser divididas entre intra e intermoleculares, sendo a primeira definida como o potencial entre dois átomos interagindo na mesma molécula ou estrutura, e a segunda sendo a interação entre átomos de dois componentes diferentes.

Os potenciais intramoleculares descrevem principalmente o comportamento estrutural da molécula em questão, descrevendo forças e movimentos relacionados às ligações do composto. A hipótese de moléculas e estruturas rígidas (algo aplicado para os compostos deste trabalho) dispensa o cálculo destes tipos de interação.

Um dos potenciais intermoleculares mais comuns utilizados é o de Lennard-Jones, descrito pela equação 2.7:

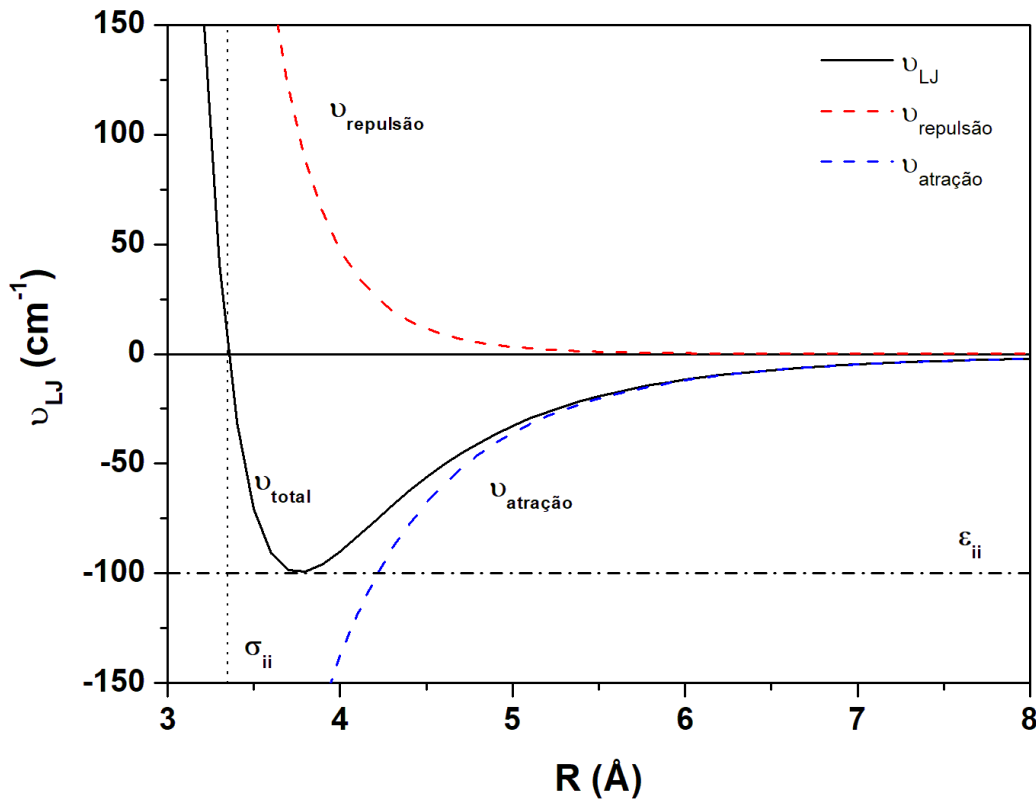
$$V_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

Na qual, para os átomos i e j , ε_{ij} e σ_{ij} (parâmetros de interação binária) são a profundidade do poço da curva de potencial e a distância na qual o potencial entre i e j é nulo, respectivamente; r_{ij} é a distância entre os átomos. O termo positivo representa a contribuição das forças repulsivas, enquanto o negativo o das atrativas.

A curva de potencial do modelo descrito pode ser observada no Gráfico 1:

Gráfico 1 – Curva de potencial de Lennard-Jones 12-6 para o argônio. A contribuição dos termos de atração e de repulsão da equação estão representados pelas curvas de $v_{\text{atração}}$ e

$v_{\text{repulsão}}$.



Fonte: Adaptada dos parâmetros de (AZIZ, 1993)

Este modelo de potencial consegue descrever as interações de Van der Waals do sistema, porém, para sistemas nos quais as cargas localizadas não podem ser desprezadas, é necessário incluir o termo de interação Coulombica à equação 2.7, gerando a equação 2.8:

$$V_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.8)$$

No qual q_i e q_j são as respectivas cargas formais para os átomos i e j , e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

A contribuição das interações coulombicas é essencial na simulação envolvendo compostos e estruturas com alta polarizabilidade e cargas formais altas, o que é o caso deste

trabalho. Assim, é importante utilizar uma metodologia bem fundamentada para o cálculo de cargas. Na seção 2.2.4 será abordado o método de *Charge Equilibration*, utilizado para a obtenção das cargas dos adsorventes simulados.

2.2.4 Métodos de Charge Equilibration

Para a obtenção dos valores de carga parcial para os modelos utilizados, métodos quânticos apresentam-se como alternativa teoricamente rigorosa, porém custosa computacionalmente para sistemas com grande quantidade de átomos. De forma a reduzir o tempo computacional, a metodologia proposta por Rappé e Goddard (RAPPÉ; GODDARD, 1991) baseia diversos métodos de *Charge Equilibration*. Esta metodologia toma como parâmetros para seus cálculos a geometria da estrutura e as seguintes propriedades dos átomos isolados:

- O primeiro potencial de ionização: energia necessária para remover o elétron da camada mais externa do átomo.
- A afinidade eletrônica: energia gerada pela inserção de um elétron ao átomo.
- O raio atômico

A partir do equacionamento da energia de um átomo i com uma carga Q_i em forma de expansão de Taylor na equação 2.9, e assumindo que dois átomos ligados em uma estrutura têm sua eletronegatividade equalizada a partir do conceito de Sanderson (SANDERSON, 1951), a derivação das cargas parciais torna-se possível.

$$E_i(Q_i) = E_i(0) + Q_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} + \frac{1}{2} Q_i^2 \left(\frac{\partial^2 E_i}{\partial Q_i^2} \right)_{Q_i=0} \quad (2.9)$$

Definindo o potencial de ionização IP_0 e a afinidade eletrônica EA_0 nas equações 2.10 e 2.11, respectivamente:

$$IP_0 = E_i(+1) - E_i(0) \quad (2.10)$$

$$EA_0 = E_i(0) - E_i(-1) \quad (2.11)$$

Obtêm-se as definições para a eletronegatividade χ_i^0 e a dureza eletrônica J_{AA}^0 (repulsão dos elétrons do orbital mais externo) (PARR; PEARSON, 1983), nas equações 2.12 e 2.13, respectivamente:

$$\left(\frac{\partial E_q}{\partial Q}\right)_i = \frac{1}{2}(IP_0 + EA_0) = \chi_i^0 \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E_q}{\partial Q^2}\right)_i = IP_0 - EA_0 = J_{AA}^0 \quad (2.13)$$

A partir dessas definições, pode-se reformular o equacionamento 2.9 na forma da equação 2.14:

$$E_i(Q_i) = E_i(0) + \chi_i^0 Q_i + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_i^2 \quad (2.14)$$

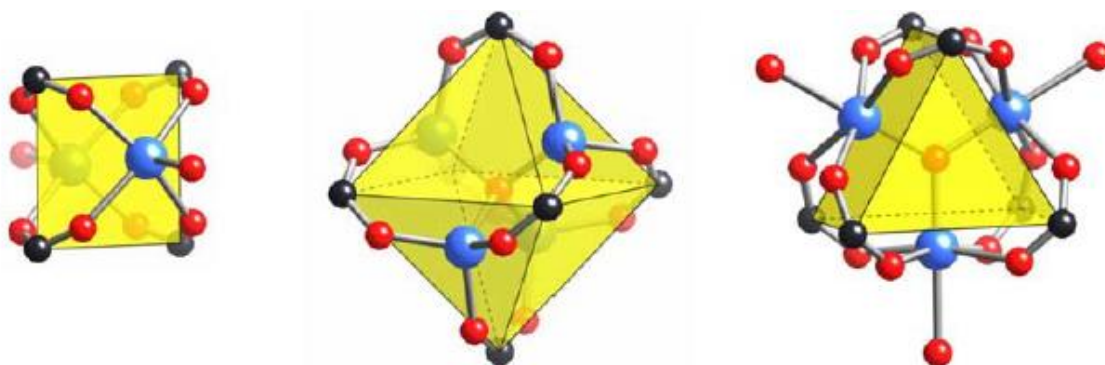
Incluindo as interações entre os pares de átomos $\sum_{b>a}^N J_{ab} Q_a Q_b$ em 2.14 e aplicando a condição de contorno da carga total da estrutura como o somatório de todas as cargas parciais, as equações obtidas tornam-se suficiente para resolver o sistema.

O detalhamento teórico e a comparação dos resultados de diferentes adaptações do *Charge Equilibration* pode ser visto de maneira mais aprofundada no artigo de Ongari e colaboradores (ONGARI et al., 2018).

2.3 Estruturas Metalorgânicas

As estruturas metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks – MOFs*), ou polímeros porosos de coordenação (PPCs) são materiais formados pela junção de núcleos metálicos com ligantes orgânicos, sendo possível a variação da estrutura sintetizada (Figura 2) a partir de diferentes coordenações do metal utilizado (EDDAOUDI et al., 2002) de forma a se obter valores de volumes de poro desejados, por exemplo (ROWSSELL; YAGHI, 2004). O núcleo e o ligante orgânico utilizados na síntese da MOF afetam suas propriedades, sendo esta categoria de materiais altamente variável em termos de propriedades. O interesse na aplicação das MOFs em engenharia se deu por estudos que abordaram porosidades e valores relevantes de captura de gases nestas (HOSKINS; ROBSON, 1989; YAGHI; LI; LI, 1995).

Figura 2 – Variação no formato de poros com a mudança da coordenação dos sítios metálicos



Fonte: Adaptada de Rowsell e Yaghi (ROWSSELL; YAGHI, 2004)

MOFs com sítios metálicos abertos (SMAs) apresentam alta seletividade para a adsorção de CO_2 em misturas, dada a força da interação do metal com o dióxido de carbono, o qual é quadrupolar, em relação às moléculas pouco polares ou apolares comumente encontradas nas misturas nas quais se deseja realizar o processo de separação (CH_4 , e H_2) (LI et al., 2011). No caso do N_2 , suas interações são fracas comparadas às do CO_2 , mesmo sendo uma molécula quadrupolar. A funcionalização da superfície destas estruturas de forma a se obter a maior quantidade de sítios deste tipo é uma das metodologias pós-síntese utilizadas, sendo a MOF abordada neste trabalho produto desta metodologia. Tanto a funcionalização voltada para a grande quantidade de sítios (BRITT et al., 2009) quanto a ocupação destes sítios por moléculas que possam melhorar a interação com o adsorbato de interesse (YAZAYDIN et al., 2009) podem ser vistas na literatura, e nesta última pode-se destacar o uso de LIs.

2.4 Líquidos Iônicos

Maggin e colaboradores (MAGINN, 2009a) citam a definição de líquidos iônicos como sendo sais puros que permanecem em fase líquida a temperatura ambiente (menor do que 100 °C) . Maior interesse nos LIs se deu a partir de novos estudos que permitiram a síntese destes em formas solúveis em água (WILKES; ZAWOROTKO, 1992), e a partir daí diversos estudos, grande parte fazendo uso da simulação molecular (HUNT, 2006; MAGINN, 2009b) , voltaram-se para a estimativa das propriedades químicas destes compostos, particularmente com o diferencial de se lidar com eles ao invés de com soluções de eletrólitos ou sais derretidos.

O uso dos LIs em processos de absorção, porém, possuem a desvantagem do aumento da viscosidade do LI à medida em que se aumenta a carga de CO₂ absorvida. Este problema, porém, pode ser contornado ao se utilizar materiais porosos como suporte (YU; HUANG; TAN, 2012). Zhang e coautores (ZHANG et al., 2009) obtiveram melhoria da captura de CO₂ em [aP₄₄₄₃][AA] livre ao suportá-lo em sílica gel, saindo de 0,2 para 1,2 mol CO₂/mol LI.

Dentre as aplicações, a impregnação de estruturas metalorgânicas é o foco deste trabalho, com seus efeitos abordados no decorrer deste estudo. Entretanto, outras tecnologias também aplicam este material (captura de CO₂ por absorção, por exemplo), dada sua estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, altos valores de solubilidade de CO₂ e possibilidade de ajustes estruturais para aplicações específicas, como pode ser visto no estudo de Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2012). A impregnação de membranas em particular destaca-se por apresentar melhorias consideráveis na seletividade destas para a captura de CO₂ (ILCONICH et al., 2007), o que auxilia a fundamentação da aplicação desta metodologia para a captura do composto em materiais porosos. Sua alta solubilidade nos LIs resulta em quantidades satisfatórias de CO₂ capturado em processos envolvendo absorção. Anthony e colaboradores (ANTHONY et al., 2004) avaliaram esta propriedade para o dióxido de carbono em diversos LIs, sendo um dos compostos de destaque abordados neste trabalho (seção 3.3). O comportamento em misturas com N₂ e CH₄ também foi avaliado, especificamente para as proporções apresentadas em gases de combustão e em gás natural, observando-se altos valores de solubilidade a partir da relação das constantes de Henry (ANTHONY et al., 2003). A perspectiva da contribuição dos LIs para a captura de dióxido de carbono em MOFs tem adicional amparo nos estudos citados.

3 MÉTODOS E MODELOS

Nesta seção, serão abordados os modelos utilizados para o adsorvente e os adsorbatos, além dos parâmetros de campo de força utilizados e dos detalhes computacionais relativos às simulações realizadas.

3.1 Estruturas Metalorgânicas

A MOF MIL-100(Fe), formula química $Fe_3X(H_2O)_2O[C_6H_3(CO_2)_3]_2 \cdot nH_2O$, onde X pode ser F (flúor) ou OH (hidroxila), e n é aproximadamente 14,5, foi o adsorvente estudado nas simulações realizadas. Este consiste de núcleos metálicos octaédricos de ferro, os quais formam a menor unidade estrutural presente: um tetraedro microporoso em trimeros. Em conjunto com o ligante orgânico ácido trimésico (ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, fórmula química $C_9H_6O_6$), eles formam dois supertetraedros mesoporosos de 10 (TAN et al., 2015), 25 e 27 Å (HORCAJADA et al., 2010).

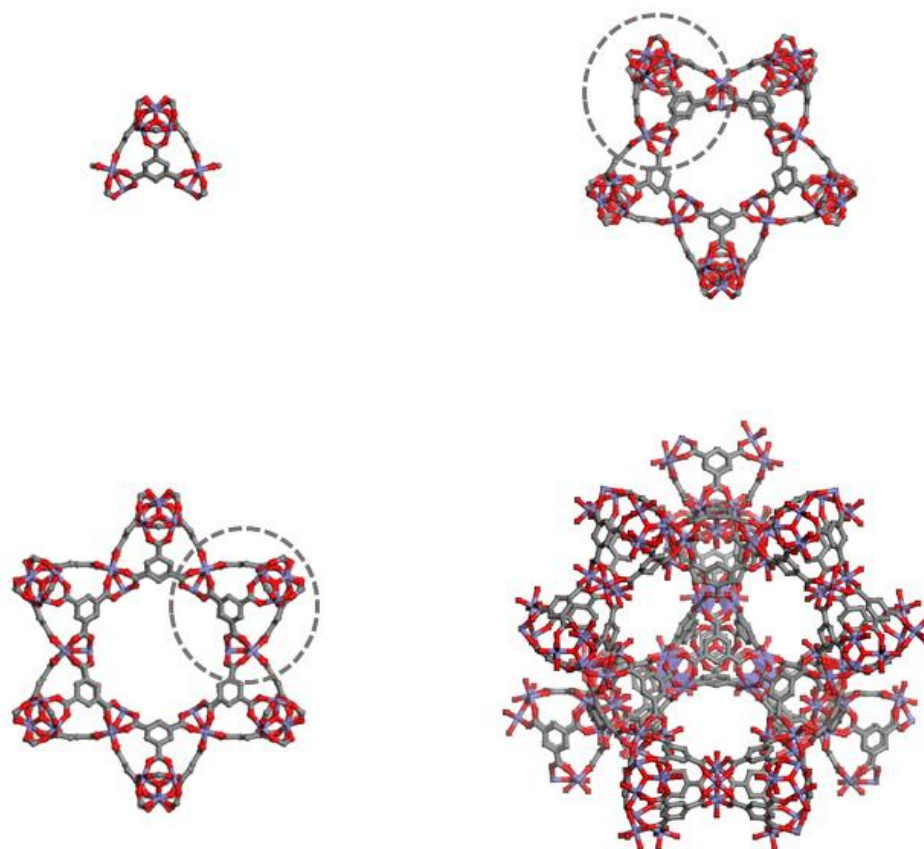
Os dados cristalográficos usados para modelar a estrutura foram baseados no trabalho de Horcajada e colaboradores (HORCAJADA et al., 2007), sendo a estrutura pertencente ao grupo espacial $Fd-3m$, com célula cúbica de lado $a = 73,34$ Å, com volume total de célula unitária de 394481.1 Å³. Neste trabalho, a estrutura foi modelada com os sítios metálicos abertos sem a presença de flúor ou das hidroxilas, e com a retirada da água livre.

A MIL-101(Cr), de formula química $Cr_3F(H_2O)_2O[(O_2C) - C_6H_4 - (CO_2)]_3 \cdot nH_2O$, com n sendo aproximadamente 25, consiste nos trimeros metálicos de cromo unidos ao ligante orgânico 1,4 dicarboxilato de benzeno. Ela possui célula unitária de estrutura cúbica ($a \approx 89$ Å), com volume de 702.000 Å³, e contém poros com janelas entre 29 e 34 Å, apresentando volumes de poro entre aproximadamente 12700 e 20600 Å³.

Lebedev e colaboradores (LEBEDEV et al., 2005) forneceram os dados cristalográficos utilizados para modelar a estrutura. O modelo aplicado nas simulações, à exemplo do procedimento feito com a MIL-100(Fe), também teve a retirada da água livre.

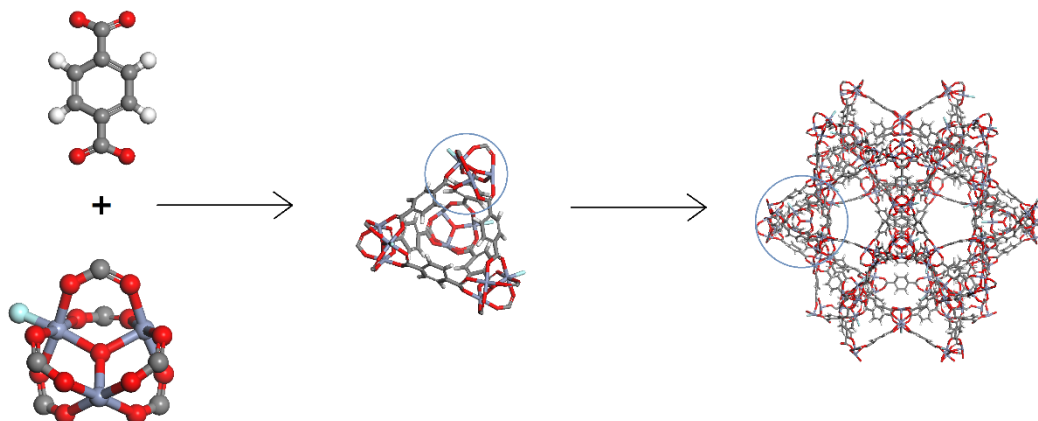
A geometria das estruturas está representada nas figuras 3 e 4, detalhando os *clusters* e os ligantes orgânicos nas figuras 5 e 6, suas ligações e os poros maiores e menores:

Figura 3 - Formação da estrutura a partir do tetraedro (esquerda superior) do cluster metálico da MIL-100(Fe). Janelas pentagonais (direita superior) e hexagonais (esquerda inferior) limitam as cavidades mesoporosas, formando o cristal da estrutura (direita inferior). Átomos de Ferro em violeta, de oxigênio em vermelho, e de carbono em cinza.



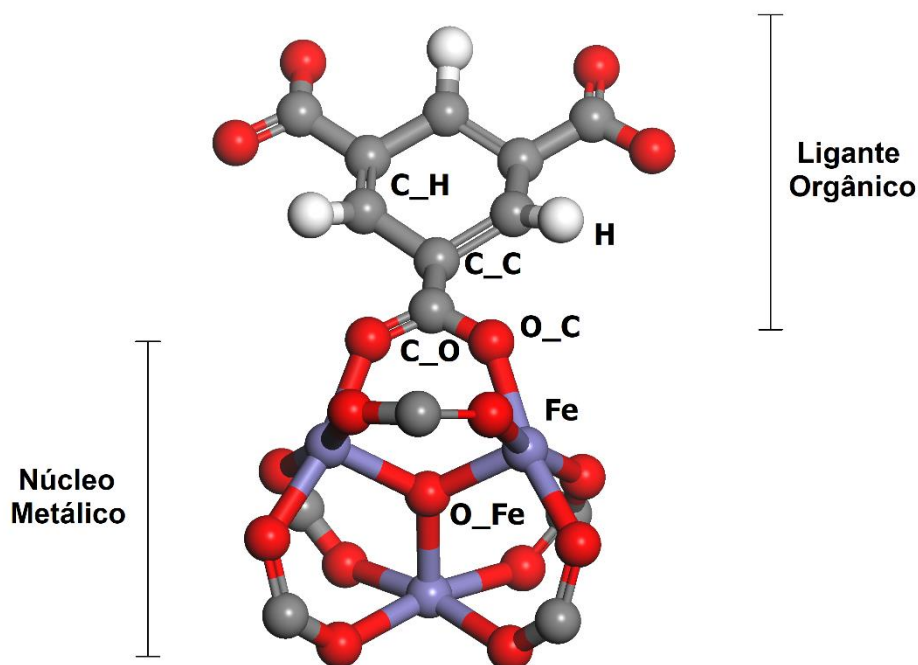
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4 - Esquemática da MOF MIL-101(Cr), com o cluster metálico e o ligante orgânico formando os poros piramidais, e estes formando os poros octaédricos com janelas pentagonais. Átomos de flúor estão representados em azul.



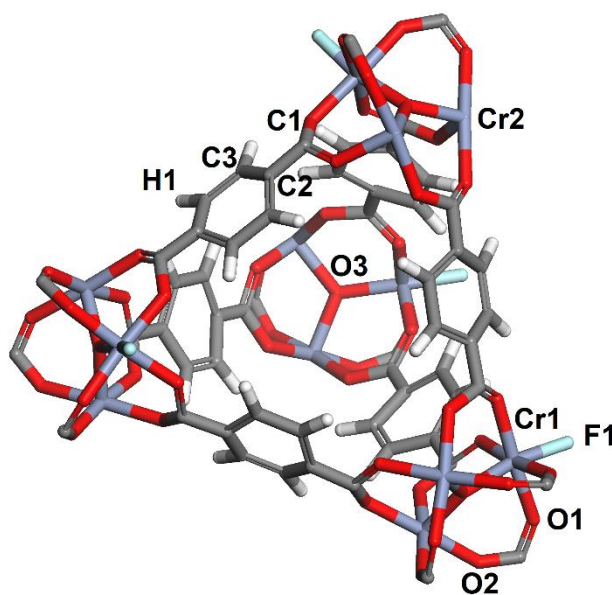
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5 – Unidades da estrutura da MIL-100(Fe) com a tipificação utilizada em detalhe.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6 – Unidade estrutural da MIL-101(Cr) com a tipificação utilizada em detalhe.

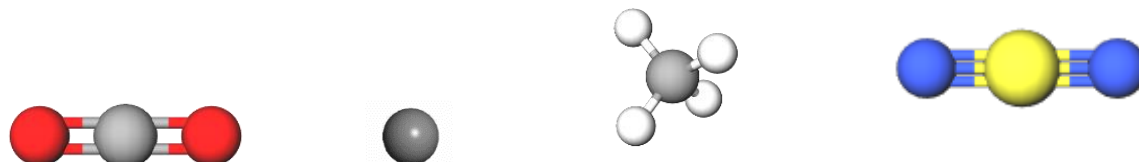


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 Modelos de adsorbatos

Todas as moléculas de adsorbato foram modeladas átomo-átomo (as interações e potenciais relativos a cada átomo e cada ligação são contabilizados no modelo), resultando em geometrias linear (CO_2 e N_2) e tetraédrica (CH_4). O metano foi também modelado na forma de átomo-unitário (as interações do modelo são condensadas em uma quantidade menor núcleos, substituindo os parâmetros por valores equivalentes e reduzindo a quantidade de pares de interação a calcular). Para o modelo de nitrogênio, entretanto, foi feito o uso de um sítio “fantasma” para deslocamento de cargas, de forma a representar melhor o momento quadrupolo da molécula, como proposto no modelo TraPPE (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*) (POTOFF; SIEPMANN, 2001). Os modelos tridimensionais das moléculas de adsorbato estão representadas na Figura 7:

Figura 7 – Modelos de (da esquerda para a direita) CO₂, CH₄ átomo unitário, CH₄ átomo-átomo, e N₂. Átomos de carbono estão em cinza, de oxigênio em vermelho, de hidrogênio em branco, e de nitrogênio em azul, com o átomo fantasma representado em amarelo.

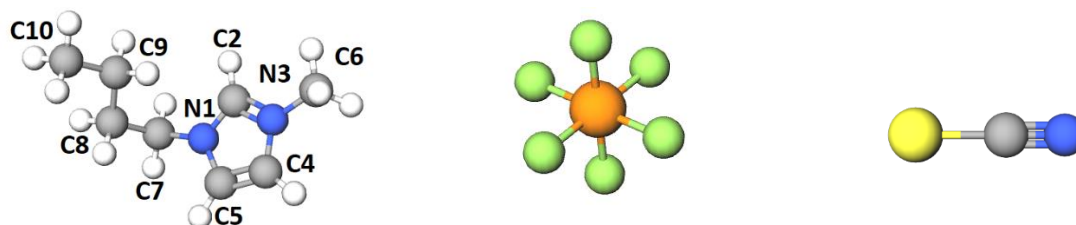


Fonte: Elaborada pelo autor

3.3 Modelos de Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos escolhidos para o estudo foram os pares [Bmim⁺][PF₆⁻] (hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio) e [Bmim⁺][SCN⁻] (tiocianato de 1-n-butil-3-metilimidazolio). A conformação geométrica destes, além de cargas e parâmetros de campo de força, foram retiradas, para a primeira molécula, de Shah e Maginn (SHAH; MAGINN, 2004), e para a segunda de Chaumont e Wipff (CHAUMONT; WIPFF, 2009). Os autores utilizaram de cálculos quânticos para derivar os parâmetros potenciais e as cargas dos íons estudados (BRENEMAN; WIBERG, 1990). Os modelos do cátion e dos dois ânions podem ser observados na Figura 8, com o detalhe de que a posição dos pseudoátomos está representada pelas suas identificações no modelo do [Bmim⁺]:

Figura 8 – Modelos do cátion [Bmim⁺] (topo) e dos ânions [PF₆⁻] (esquerda, fundo) e [SCN⁻] (direita, fundo). Átomos de carbono estão em cinza, de hidrogênio em branco, de nitrogênio em azul, de enxofre em amarelo, de fósforo em laranja, e de flúor em verde



Fonte: Elaborada pelo autor

3.4 Parâmetros de Campo de Força e Cargas

O modelo de energia potencial utilizado nas simulações foi o de Lennard-Jones com a adição do termo Coulombico. Para os parâmetros de Lennard-Jones das moléculas de adsorbato, foram utilizadas diversas fontes, avaliadas pela reprodutibilidade de resultados experimentais em MOFs similares, além do uso por outros autores.

Foram aplicados os parâmetros e as cargas propostas por Harris e Yung (HARRIS; YUNG, 1995) para o CO₂. Os parâmetros do metano foram baseados no campo de força OPLS-AA (*Optimized Potentials for Liquid Simulations – All-Atom*) (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996) para o modelo átomo-átomo, enquanto o campo de força TraPPE-UA (MARTIN; SIEPMANN, 1999) foi escolhido para o modelo átomo unitário. O nitrogênio referenciou o modelo TraPPE (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*), proposto por Potoff e Siepmann (POTOFF; SIEPMANN, 2001). Os modelos foram utilizados por outros autores, obtendo bons resultados em simulações de adsorção em MOFs (FURUKAWA et al., 2010; GRANATO et al., 2014; HAMON et al., 2009; YANG; ZHONG, 2006). Os valores destes parâmetros se encontram na Tabela 1:

Tabela 1 – Parâmetros de campo de força e cargas para as moléculas de adsorbato

	ϵ/k (K)	σ (Å)	Carga(e)
CO₂^(a)			
C _{CO2}	28,120	2,750	0,651
O _{CO2}	80,500	3,030	-0,326
CH₄			
C _{CH₄} ^(b)	33,237	3,500	-0,240
H _{CH₄} ^(b)	15,108	2,500	0,060
CH ₄ ^{UA(c)}	148,00	3,730	0,000
N₂^(d)			
N _{N2}	36,000	3,310	-0,482
N _{COM}	0,0000	0,000	0,964

Fonte: (a)(HARRIS; YUNG, 1995);(b)(JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996);(c)(MARTIN; SIEPMANN, 1999);(d)(POTOFF; SIEPMANN, 2001)

Para os íons dos líquidos iônicos estudados, os potenciais de LJ e as cargas foram obtidas por Shah e Maginn (SHAH; MAGINN, 2004) (Cátion [Bmim⁺] e ânion [PF₆⁻]) e por Chaumont e Wipff (CHAUMONT; WIPFF, 2009) (Ânion [SCN⁻]). Os parâmetros obtidos estão disponíveis na Tabela 2:

Tabela 2 – Parâmetros de campo de força e cargas para as moléculas de líquido iônico

	ϵ/k (K)	σ (Å)	Carga(e)
Bmim⁺ (a)			
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
SCN⁻ (b)			
S _{SCN}	100,644	1,782	-0,757
C _{SCN}	75,483	1,825	0,480
N _{SCN}	85,547	1,600	-0,723
PF₆⁻ (a)			
P	100,583	3,740	1,460
F	30,680	3,118	-0,394

Fonte: (a)(SHAH; MAGINN, 2004);(b)(CHAUMONT; WIPFF, 2009)

Para ambas as estruturas da MIL-100(Fe) e da MIL-101(Cr), os parâmetros de LJ foram retirados do campo de força universal UFF (RAPPÉ et al., 1992). Li e coautores (LI et al., 2017) aplicaram os mesmos parâmetros em simulações com grande variedade de MOFs com resultados satisfatórios. As cargas foram obtidas pelo método de *Charge Equilibration* (RAPPÉ; GODDARD, 1991) disponível nos pacotes computacionais BIOVIA Materials Studio© e RASPA 2.0 (DUBBELDAM et al., 2016). Em ambos os pacotes a metodologia padrão para o *Charge Equilibration* é utilizada, não sendo abordadas neste trabalho as possíveis otimizações do código voltadas para materiais específicos. Esta metodologia de estimativa de cargas já foi adotada anteriormente (HAMON et al., 2012). Os parâmetros e as cargas citadas estão listados na Tabela 3:

Tabela 3 – Parâmetros de campo de força^(a) e cargas^(b) para as estruturas MIL-100(Fe) e MIL-101(Cr)

	ϵ/k (K)	σ (Å)	Carga(e)
MIL-100(Fe)			
C_C	52,838	3,431	-0,031
C_O	52,838	3,431	0,589
C_H	52,838	3,431	-0,183
O_C	30,193	3,118	-0,591
O_Fe	30,193	3,118	-0,195
H	22,142	2,571	0,130
Fe	6,542	2,594	1,361
MIL-101(Cr)			
C_1	52,838	3,431	0,514
C_2	52,838	3,431	-0,155
C_3	52,838	3,431	0,012
O_1	30,193	3,118	-0,887
O_2	30,193	3,118	-0,594
O_3	30,193	3,118	-0,605
H_1	22,142	2,571	0,035
Cr_1	7,554	2,693	1,837
Cr_2	7,554	2,693	2,286
F_1	25,164	2,997	-0,887

Fonte: (a)(RAPPÉ et al., 1992);(b)(RAPPÉ; GODDARD, 1991)

3.5 Detalhes Computacionais

Foram realizadas simulações Monte Carlo aplicadas ao ensemble Grande Canônico no pacote computacional RASPA 2.0 (DUBBELDAM et al., 2016) para se obter as isotermas em todos os sistemas propostos. Os parâmetros de interação de LJ e as cargas citadas na seção 3.4 foram utilizadas, computando-se 5000 ciclos (equivalente a N passos, sendo N o número de moléculas no sistema, com um mínimo de 20 passos) para a fase de equilíbrio e 10000 (Adsorbatos puros) e 20000 (Misturas) ciclos para a fase de produção das simulações na MIL-

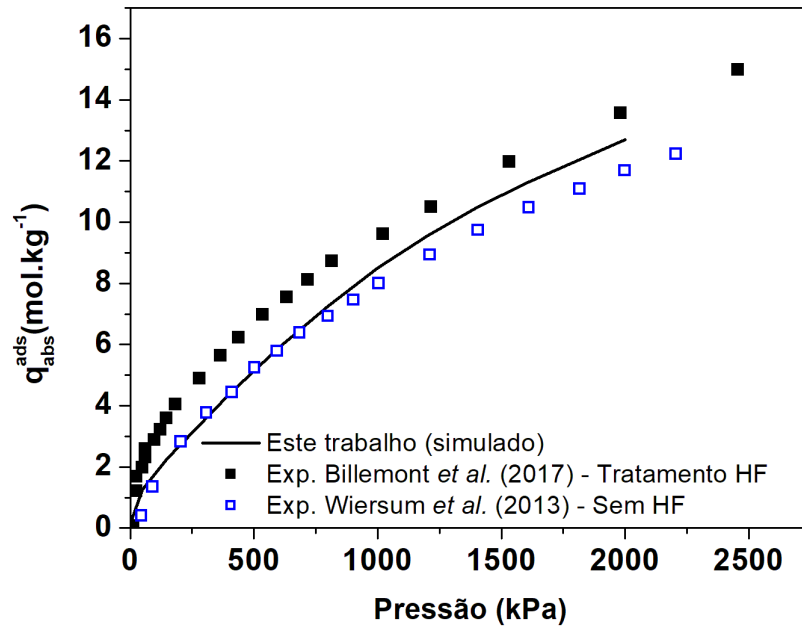
100(Fe), e os mesmos 5000 ciclos de equilíbrio, porém com 20000 (Adsorbatos puros) e 40000 (Misturas) ciclos de produção para a MIL-101(Cr). Movimentos de rotação, translação, re inserção e substituição foram considerados nas simulações.

Os gráficos de função de distribuição radial foram obtidos no mesmo pacote, realizando para os ensembles Grande Canônico e NVT, no primeiro comparando os sistemas de baixa e alta pressão/temperatura (150 K – 0,5 kPa / 298 K – 1 MPa), e no segundo comparando o efeito da adição das moléculas de IL no sistema (Sistema não impregnado / Sistema com 15% wt. em impregnação de [Bmim⁺][SCN⁻]).

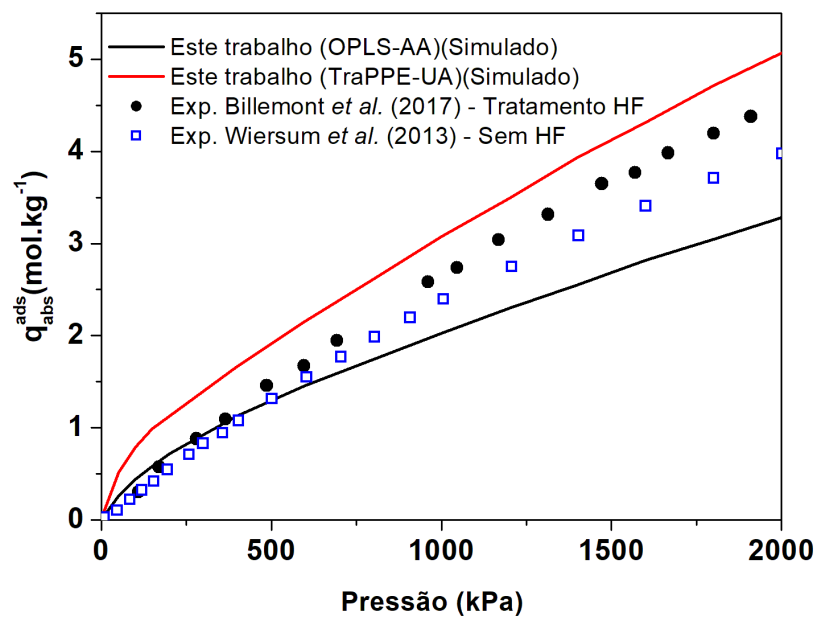
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação dos parâmetros de campo de força

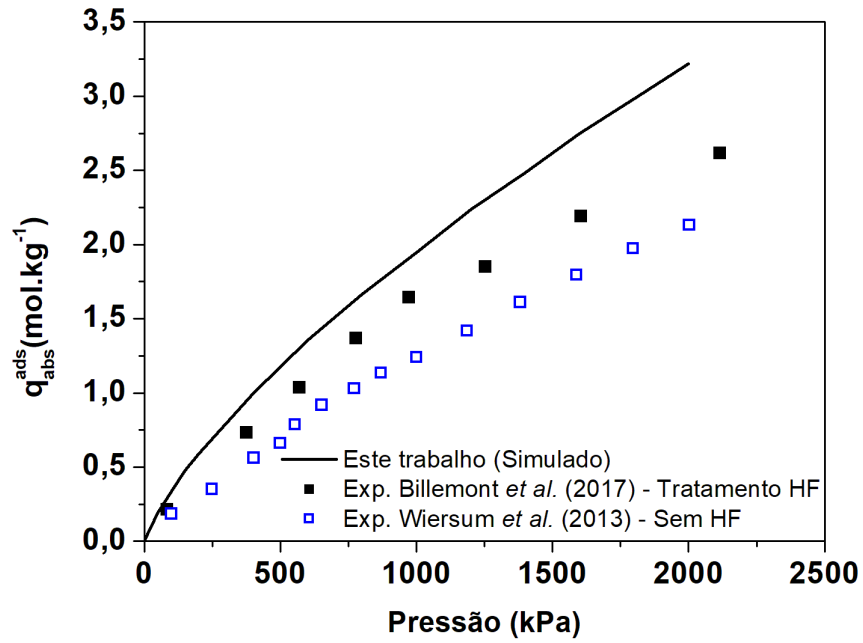
Dados experimentais para a adsorção em MIL-100 são escassos, e na sua maioria são feitos em estruturas que contém outro núcleo metálico, como a MIL-100(Cr), ou são realizados em estruturas de MIL-100(Fe) que contém flúor (HAMON et al., 2012; LLEWELLYN et al., 2008). Inicialmente, foram computados isotermas e calores de adsorção dos gases estudados de forma a comparar com dados experimentais obtidos em outros trabalhos. Para o CO₂, CH₄ e N₂, as simulações foram feitas na temperatura de 303 K, de forma a comparar com os resultados de Wiersum e colaboradores (WIERSUM, 2012; WIERSUM et al., 2013), os quais realizaram experimentos com a MIL-100(Fe) sem flúor adicionado, exceto para o nitrogênio, para o qual infelizmente não foi possível encontrar dados experimentais em estruturas da MIL-100(Fe) sem a adição de flúor. Os resultados seguem nos Gráficos 2, 3, 4, 5, 6, e 7:

Gráfico 2 – Isoterma de adsorção de CO₂ em MIL-100(Fe) a 303 K.

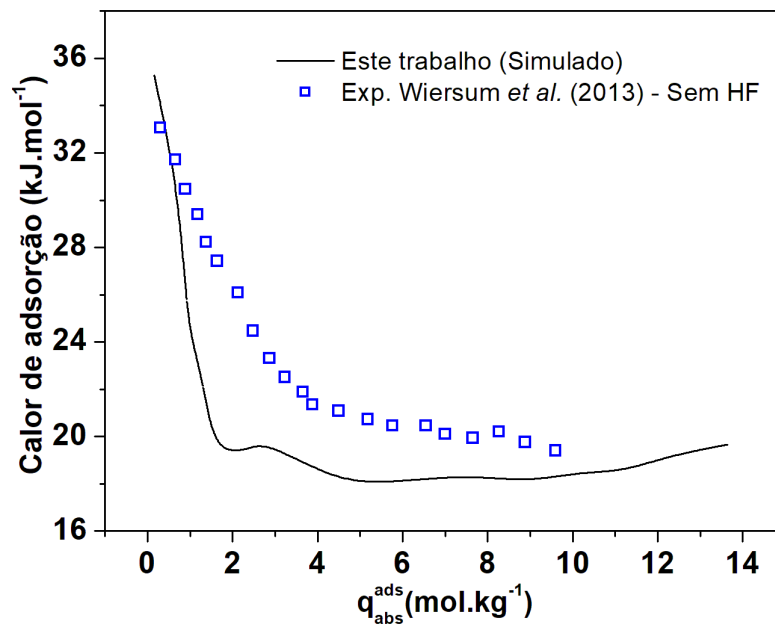
Fonte – Elaborada pelo autor

Gráfico 3 – Isoterma de adsorção de CH₄ em MIL-100(Fe) a 303 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

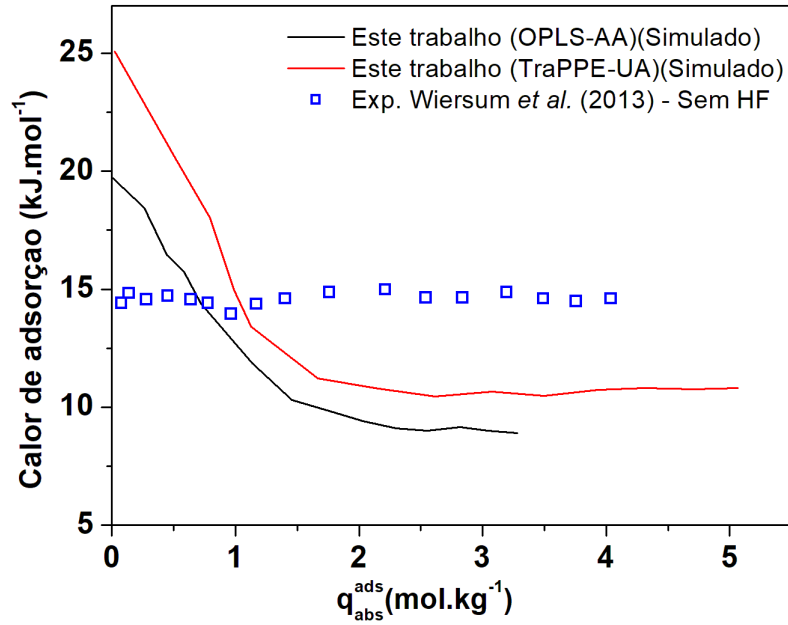
Gráfico 4 – Isoterma de adsorção de N₂ em MIL-100(Fe) a 303 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Gráfico 5 – Calores de adsorção para o CO₂ em MIL-100(Fe) a 303 K

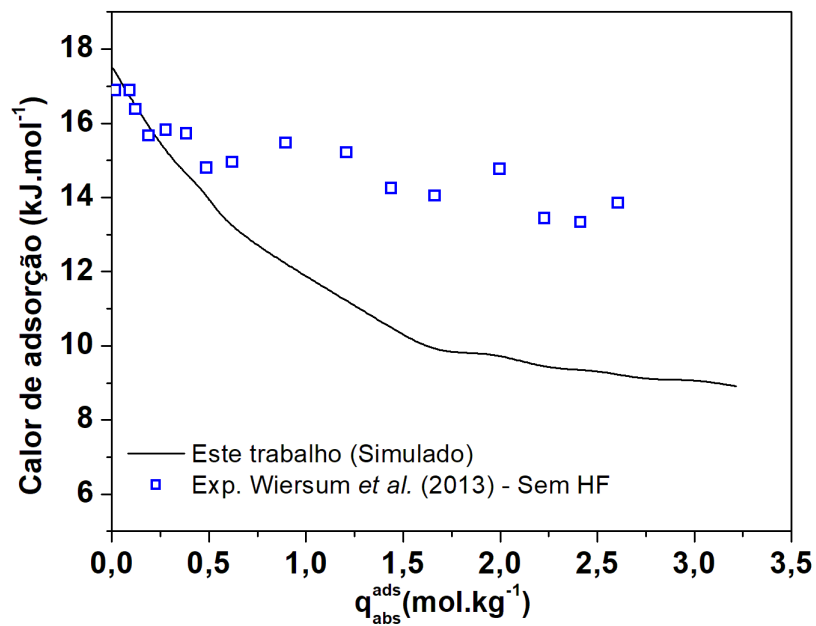
Fonte: Elaborada pelo autor

Gráfico 6 – Calores de adsorção para os modelos de metano (linhas preta e vermelha) comparados ao experimental (linha verde) em MIL-100(Fe) a 303 K



Fonte: Elaborada pelo autor

Gráfico 7 – Calores de adsorção para o N_2 em MIL-100(Fe) a 303 K



Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode ser observado nos gráficos, as isotermas obtidas pelas simulações representaram satisfatoriamente os dados experimentais comparados. As comparações dos calores de adsorção mostraram que o modelo de CO₂ também produz resultados próximos aos experimentais neste quesito, enquanto os de metano e de nitrogênio divergem dos experimentos. Este comportamento pode ser ocasionado pela imprecisão dos parâmetros de campo de força nas interações fluido-fluido, dado que as divergências se tornam mais expressivas a pressões maiores. Simulações com a MIL-100(Fe) com as cavidades menores bloqueadas foram realizadas, porém as isotermas obtidas foram quase idênticas às simuladas na estrutura sem o bloqueio. Para o nitrogênio, especula-se que a queda na curva da calorimetria seja consequência das cargas utilizadas tanto no modelo da MOF quanto no modelo do adsorbato. Dados os resultados obtidos, optou-se por utilizar no restante do trabalho, dentre os modelos analisados para o metano, o modelo de átomo unitário.

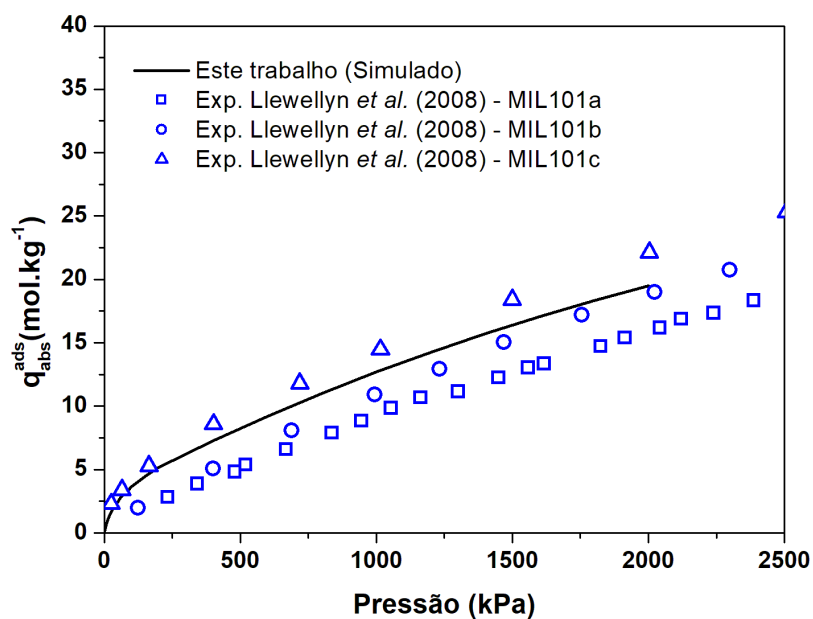
Para a MIL-101(Cr) o mesmo procedimento foi realizado, comparando os resultados simulados com os dados experimentais apresentados por Llewellyn e coautores (LLEWELLYN et al., 2008; WIERSUM, 2012), obtendo as isotermas e os calores de adsorção para os componentes puros à temperatura de 303 K. Os sufixos a, b e c utilizados para a MIL-101(Cr) representam diferentes tratamentos na síntese, os quais têm como objetivo a remoção das moléculas de água coordenadas com os núcleos metálicos da amostra, dado que esta reduz a capacidade de captura da MOF:

- (a): Nenhum procedimento de ativação realizado
- (b): Estrutura ativada com etanol quente.
- (c): Estrutura ativada com etanol quente utilizando NH₄F

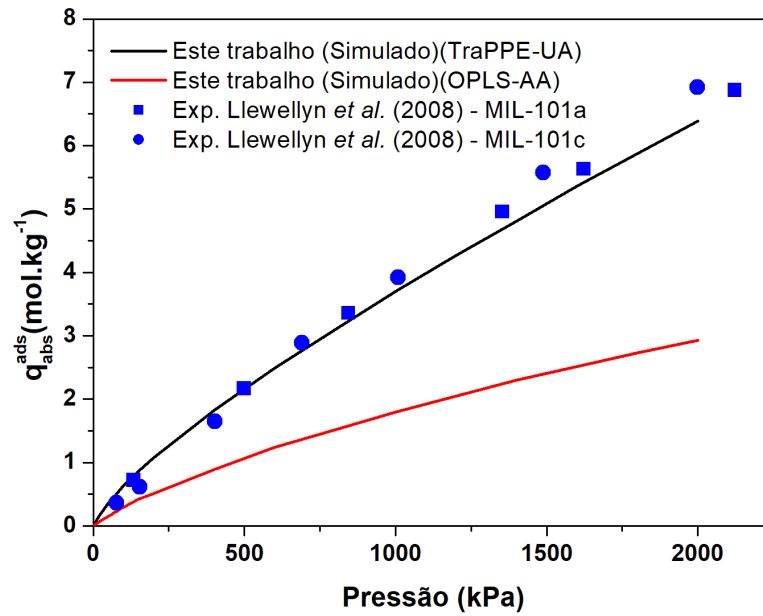
O modelo da MOF simulada, desta forma, está mais próximo de representar as condições propostas para a MIL-101(Cr)-c, dada a presença do flúor. Foram comparados os volumes de poros simulado e experimental (LLEWELLYN et al., 2008), com o valor simulado (1,91 cm³/g) situado entre os valores da MIL-101(Cr)-c (2,15 cm³/g) e MIL-101(Cr)-b (1,74 cm³/g). Este valor garante que a carga máxima da estrutura modelada é inferior à da estrutura com o maior volume poroso. Infere-se que a leve diferença dos volumes se dá pela

presença de traços de componentes utilizados na síntese ou na ativação (ácido tereftálico, por exemplo). As isotermas obtidas seguem nos Gráficos 8, 9, e 10, enquanto os calores de adsorção estão representados nos Gráficos 11, 12, e 13:

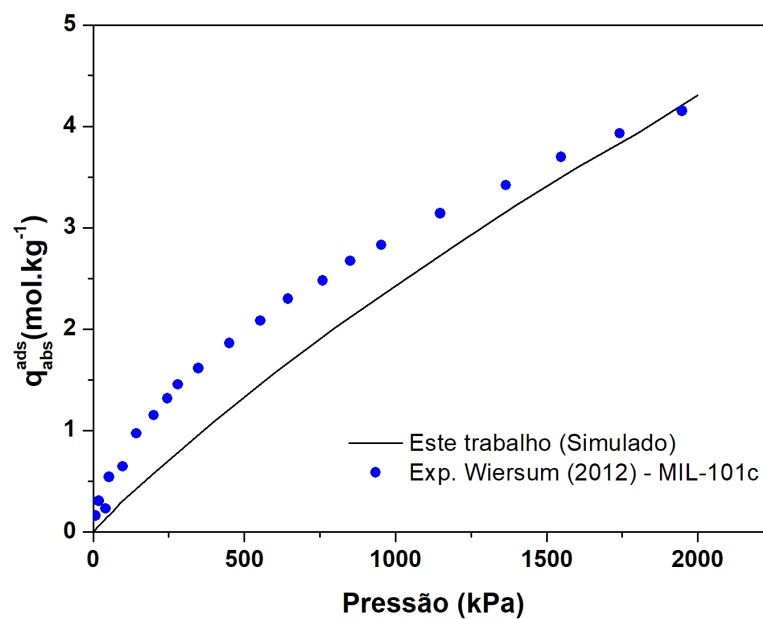
Gráfico 8 – Isoterma de adsorção de CO₂ em MIL-101(Cr) a 303 K



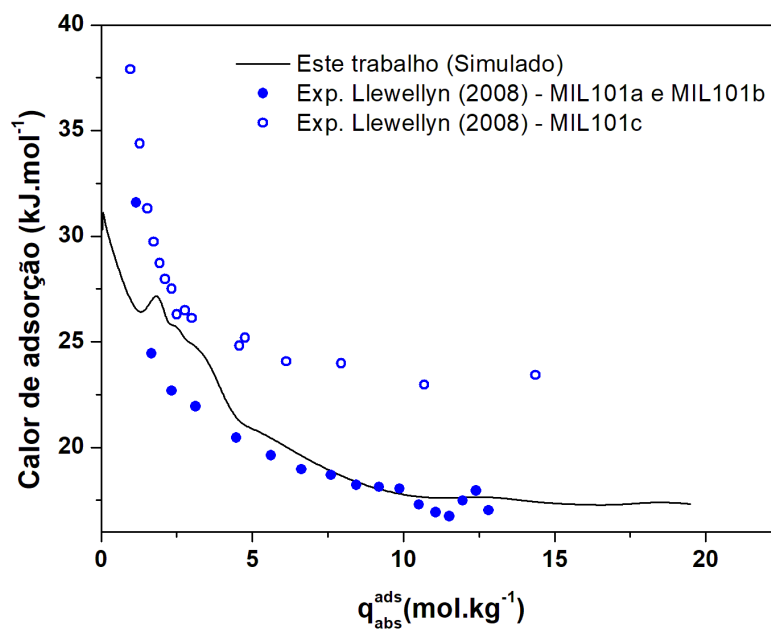
Fonte: Elaborada pelo autor.

Gráfico 9 – Isoterma de adsorção de CH₄ em MIL-101(Cr) a 303 K

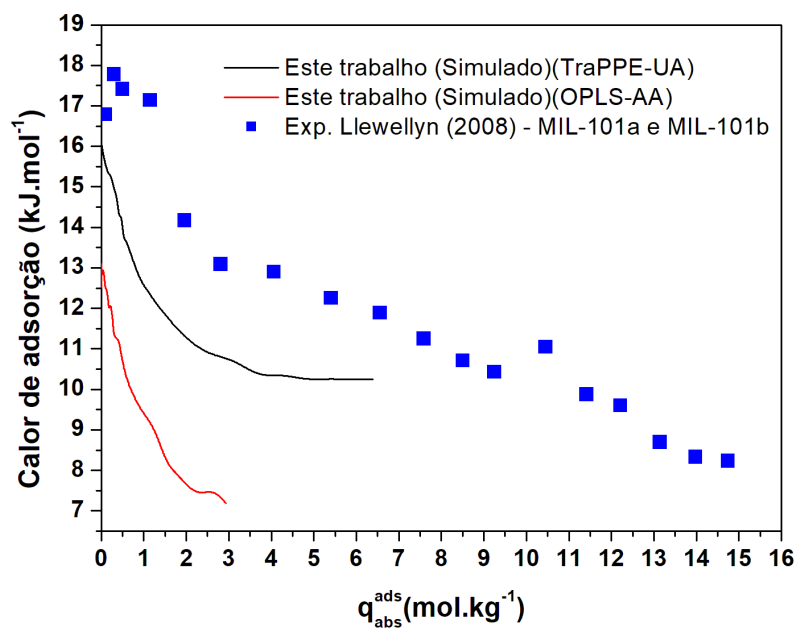
Fonte: Elaborada pelo autor.

Gráfico 10 – Isoterma de adsorção de N₂ em MIL-101(Cr) a 303 K

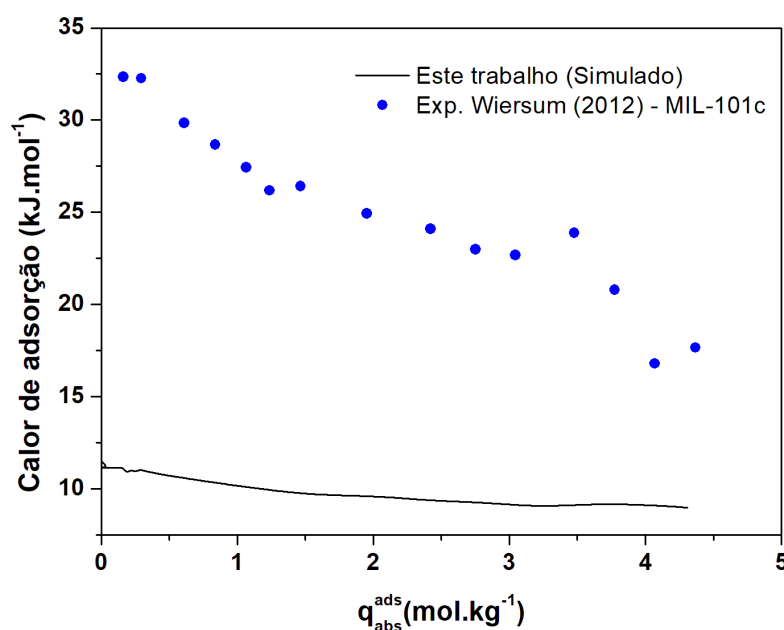
Fonte: Elaborada pelo autor.

Gráfico 11 – Calores de adsorção para o CO₂ em MIL-101(Cr) a 303 K

Fonte: Elaborada pelo autor.

Gráfico 12 – Calores de adsorção para o CH₄ em MIL-101(Cr) a 303 K

Fonte: Elaborada pelo autor.

Gráfico 13 – Calores de adsorção para o N₂ em MIL-101(Cr) a 303 K

Fonte: Elaborada pelo autor.

As isotermas obtidas reproduziram bem os resultados experimentais comparados, enquanto as maiores diferenças se mostraram nos calores de adsorção obtidos. Inicialmente é possível observar que a isoterma e a calorimetria simuladas do CO₂ se aproximam de curvas diferentes: a baixa cobertura, o comportamento é mais próximo dos experimentos da MIL-101(c), enquanto que a alta cobertura as curvas se aproximam da MIL-101(b). Assim, pode-se inferir que as interações sólido-fluído estão representando o modelo desejado - MIL-101(c) – corretamente, porém, à medida em que se aumenta a captura de CO₂, as interações fluído-fluído causam maior impacto nas curvas, sendo assim possível o ajuste com o uso de um modelo mais detalhado para o CO₂.

No caso do metano, a isoterma simulada usando o campo de força TraPPE-UA foi a que se aproximou melhor dos resultados experimentais. Entretanto, os calores de adsorção divergem consideravelmente do esperado, o que pode ser resultado da ausência de interação eletrostática para o modelo de átomo unitário, sendo assim possível a tentativa de ajuste com outros modelos átomo-átomo.

O nitrogênio, especificamente, foi o que divergiu mais dos valores experimentais apresentados. A alta sensibilidade da metodologia experimental de medição de calor de adsorção pode ser vista como um dos principais motivos da dificuldade de reproduzir tais dados. Como pode ser observado no Gráfico 13, os valores de calorimetria a baixa cobertura para o nitrogênio superam os observados por Llewellyn e colaboradores (LLEWELLYN et al., 2008) para o CO₂, o que contradiz os parâmetros de interação para estes compostos. A aplicação de diferentes modelos para os adsorbatos é uma alternativa mais viável para aproximar as curvas de calor de adsorção simuladas do comportamento real, porém depende de maior abundância de dados experimentais para validação.

Desta forma, considerando o bom desempenho dos modelos em representar as isotermas de adsorção, os modelos foram tomados como validados para os fins deste trabalho, seguindo as simulações acrescentando-se os líquidos iônicos nas estruturas.

4.2 Avaliação dos líquidos iônicos e do grau de impregnação

Foi avaliado, em seguida, o efeito da quantidade de líquido iônico impregnando a estrutura na quantidade adsorvida. Foram calculados os números de pares de íons necessários para se atingir as porcentagens em massa (com relação à massa total do sistema) de 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%. Os valores calculados seguem na Tabela 4:

Tabela 4 – Quantidade de moléculas de LI por célula unitária de MOF

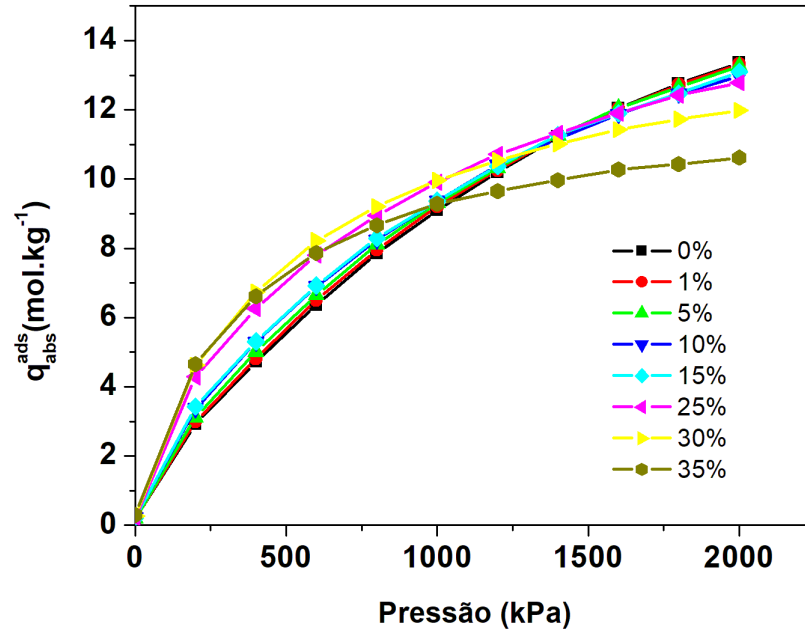
Carga de Impregnação (% wt.)	Número de moléculas de [Bmim ⁺][PF ₆ ⁻] na MIL-100(Fe)	Número de moléculas de [Bmim ⁺][PF ₆ ⁻] na MIL-101(Cr)
1	2	7
5	8	34
10	17	73
15	27	115
20	50	218
25	65	280
30	81	352

Carga de Impregnação (% wt.)	Número de moléculas de [Bmim ⁺][SCN ⁻] na MIL-100(Fe)	Número de moléculas de [Bmim ⁺][SCN ⁻] na MIL-101(Cr)
1	2	10
5	13	50
10	27	105
15	43	166
20	74	314
25	96	404
30	120	507

Fonte: Elaborada pelo autor.

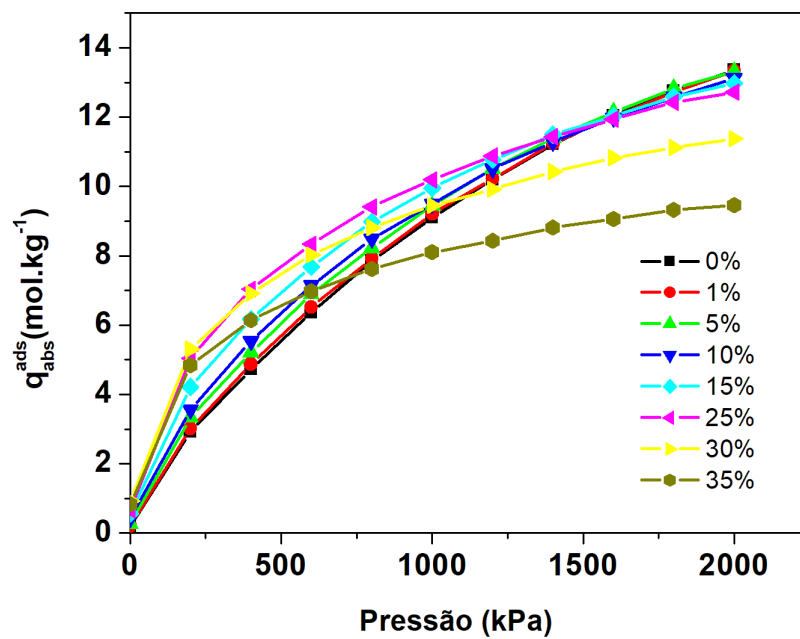
O efeito antagônico da formação de novos sítios ativos e da ocupação de volume potencial para ocupação por adsorbatos foi analisado por meio de simulações de isotermas de CO₂ para cada grau de impregnação proposto. Os resultados obtidos podem ser observados nos Gráficos 14 e 15:

Gráfico 14 – Isotermas de CO₂ a 298 K em diferentes cargas de impregnação de [Bmim⁺][PF₆⁻] na MIL-100(Fe)



Fonte: Elaborada pelo autor

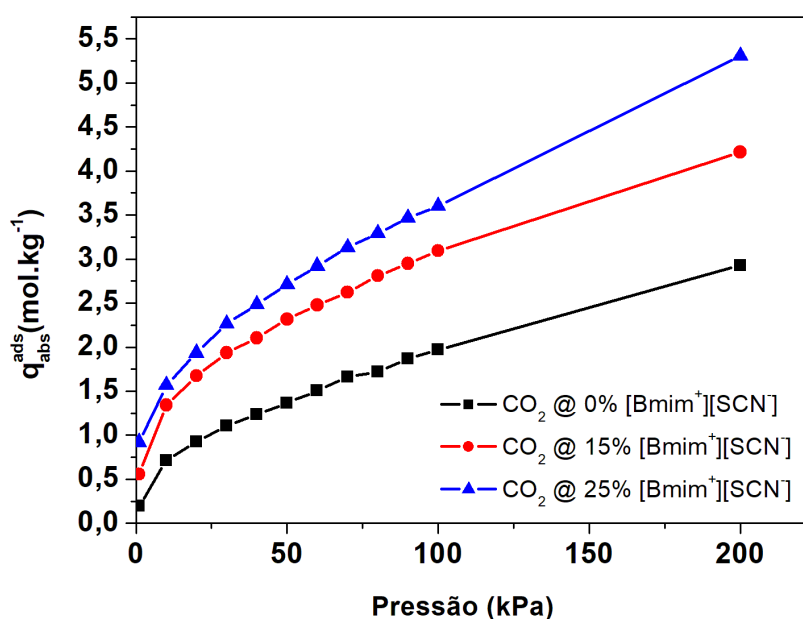
Gráfico 15 - Isotermas de CO₂ a 298 K em diferentes cargas de impregnação de [Bmim⁺][SCN⁻] na MIL-100(Fe)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os gráficos evidenciam que o ponto ótimo de impregnação se encontra entre as porcentagens de 15 e 25%. Esta melhoria pode ser mais bem observada ao se detalhar a curva até a pressão de 200 kPa, como visto no Gráfico 16:

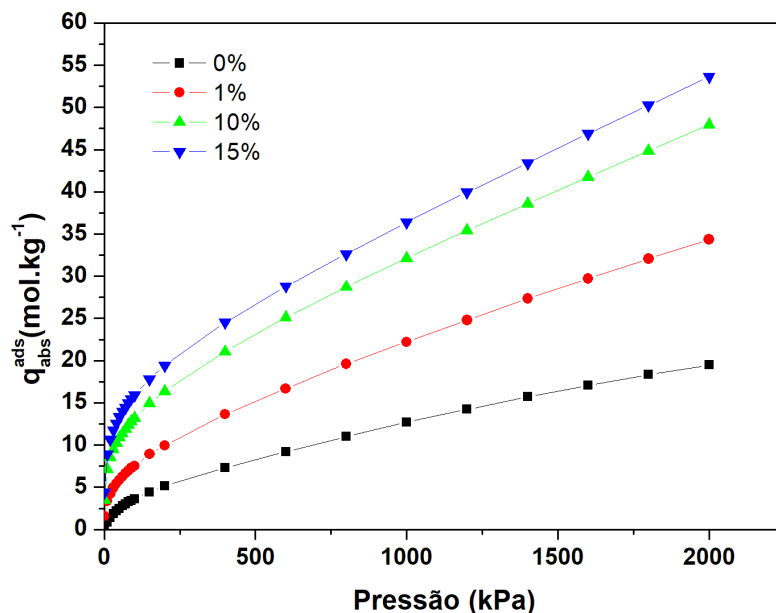
Gráfico 16 – Isotermas de adsorção de CO₂ em detalhe para as cargas de impregnação de 15 e 25% até 200 kPa na MIL-100(Fe)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na MIL-101(Cr), a impregnação da estrutura com [Bmim⁺][SCN⁻] apresentou clara melhoria na quantidade adsorvida em todas as pressões estudadas, mesmo com altas cargas de líquido iônico. Isso se deve ao maior espaço das janelas das cavidades da estrutura, assim não há impedimentos geométricos observáveis nas simulações das cargas de líquido iônico propostas. Os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 17:

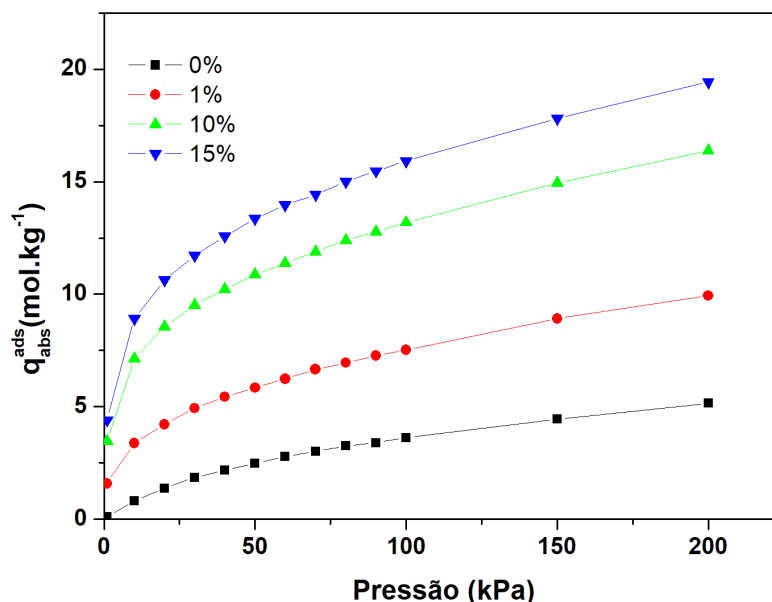
Gráfico 17 – Isotermas de adsorção de CO₂ em MIL-101(Cr) a 298K em diferentes porcentagens (wt./wt.) de [Bmim⁺][SCN⁻]



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado, o acréscimo das moléculas de LI apresenta imensa melhoria na adsorção em toda a faixa de pressões estudada. À baixa pressão, comparando os resultados obtidos até 200 kPa, a quantidade adsorvida praticamente quadruplica. As simulações foram realizadas somente até a carga de 15% de LI devido ao elevado tempo de simulação requerido. Os resultados em pressões menores estão descritos no Gráfico 18:

Gráfico 18 – Isotermas de adsorção de CO₂ em MIL-101(Cr) em diferentes porcentagens (wt./wt.) de [Bmim⁺][SCN⁻] a 298 K até 200 kPa



Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido ao alto custo computacional requerido para simular as isotermas na MIL-101(Cr), especialmente a altas taxas de impregnação por LIs, os resultados para os outros adsorbatos e para misturas na estrutura impregnada serão somente os da MIL-100(Fe), sendo estes citados como possíveis trabalhos futuros na seção 5.

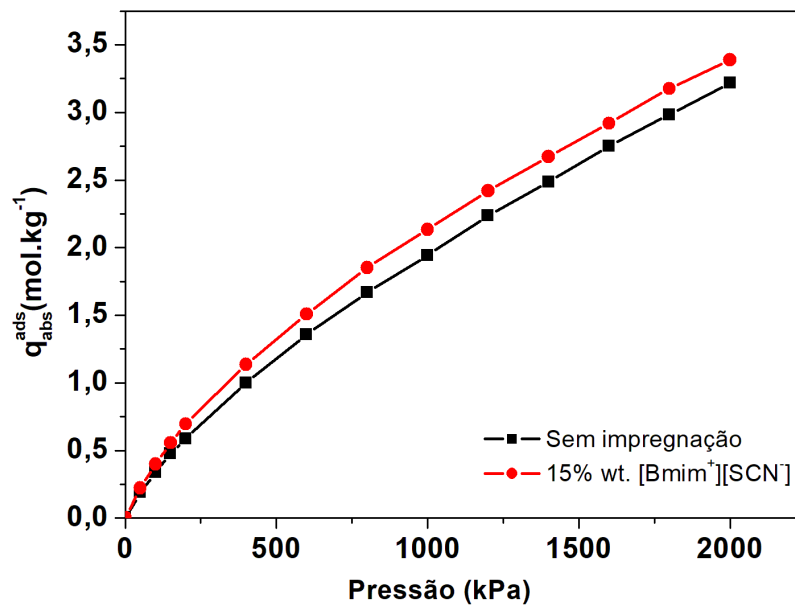
As quantidades adsorvidas apresentadas superam os obtidos em impregnações de outros materiais, tais como a zeólita 13X impregnada com monoetanolamina (MEA) (CHATTI et al., 2009), a qual alcançou 48,64 mg/g (~1,105 mol/kg) de CO₂ adsorvidos com uma carga de 50% wt./wt. de MEA à temperatura de 75 °C e pressão de 1 bar, uma melhoria de aproximadamente 30% com relação à quantidade adsorvida pela estrutura pura (37,33 mg/g). Outros tipos de impregnação em outras estruturas obtiveram desempenhos semelhantes, assim como as aplicações de modificação pós-síntese de estruturas microporosas com líquidos iônicos (CHEN et al., 2011; REN; WU; LI, 2012).

Para este trabalho, com o intuito de tomar o estudo de Silva e colaboradores (SILVA et al., 2015) na Cu-BTC como comparativo e observando as isotermas que apresentaram a maior região de melhoria com relação à obtida na estrutura não-impregnada, foi escolhida a porcentagem de 15% como base para as simulações seguintes nas estruturas.

4.3 Simulação de metano e nitrogênio puros em estrutura impregnada

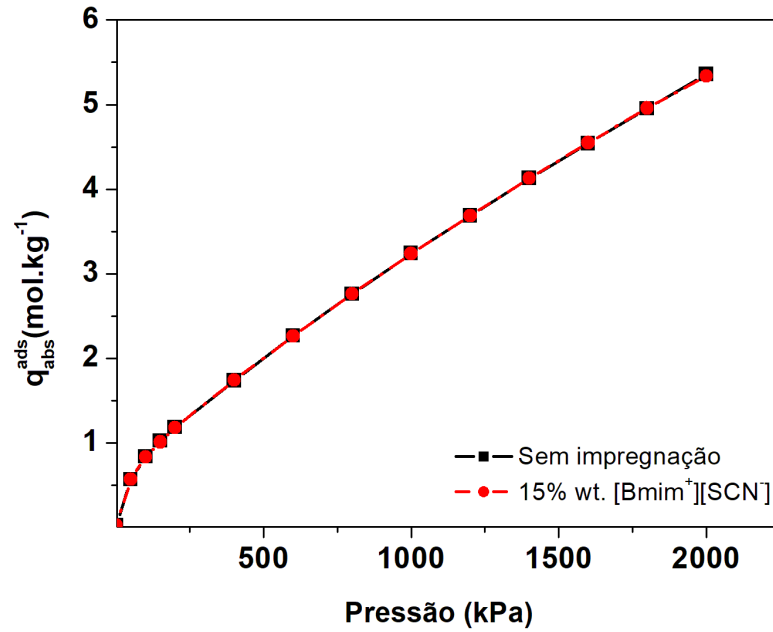
Levando em consideração os resultados obtidos com o dióxido de carbono em diferentes impregnações de líquido iônico, foram obtidas isotermas e curvas de calor de adsorção para o metano e para o nitrogênio a 298 K na MIL-100(Fe) a 298 K. Os resultados estão apresentados nos Gráficos 19, 20, 21 e 22:

Gráfico 19 – Efeito da adição de 15% wt. de [Bmim⁺][SCN⁻] à MIL-100(Fe) nas isotermas de N₂ a 298 K



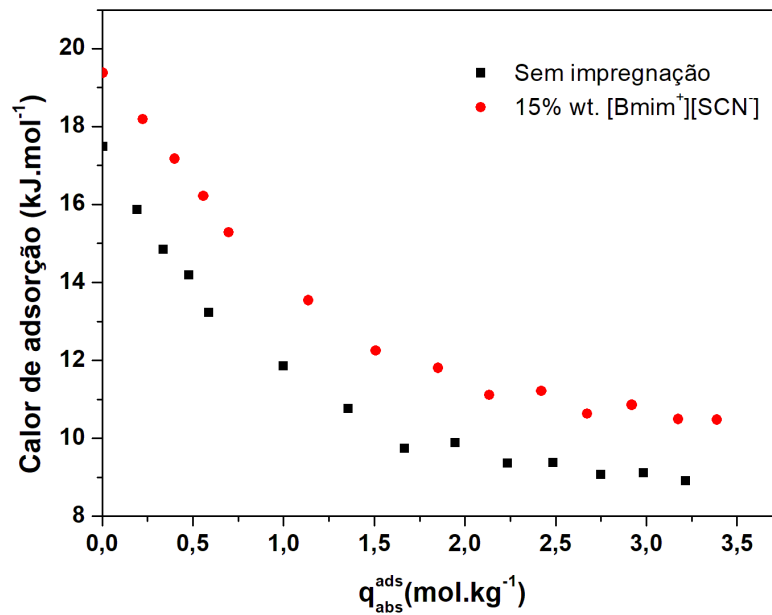
Fonte: Elaborada pelo autor

Gráfico 20 – Efeito da adição de 15% wt. de [Bmim⁺][SCN⁻] à MIL-100(Fe) nas isotermas de CH₄ a 298 K



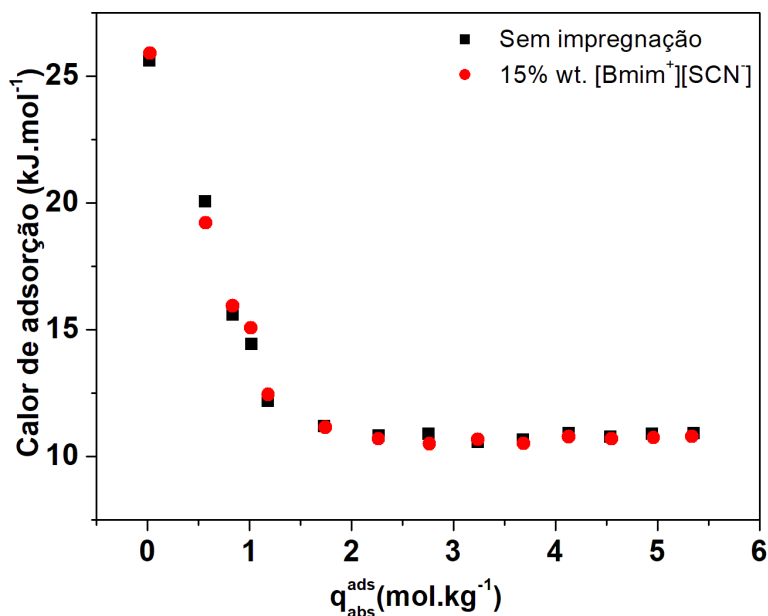
Fonte: Elaborada pelo autor

Gráfico 21 – Efeito da adição de 15% wt. de [Bmim⁺][SCN⁻] à MIL-100(Fe) nas curvas de calor de adsorção de N₂ a 298 K



Fonte: Elaborada pelo autor

Gráfico 22 - Efeito da adição de 15% wt. de [Bmim⁺][SCN⁻] à MIL-100(Fe) nas curvas de calor de adsorção de CH₄ a 298 K

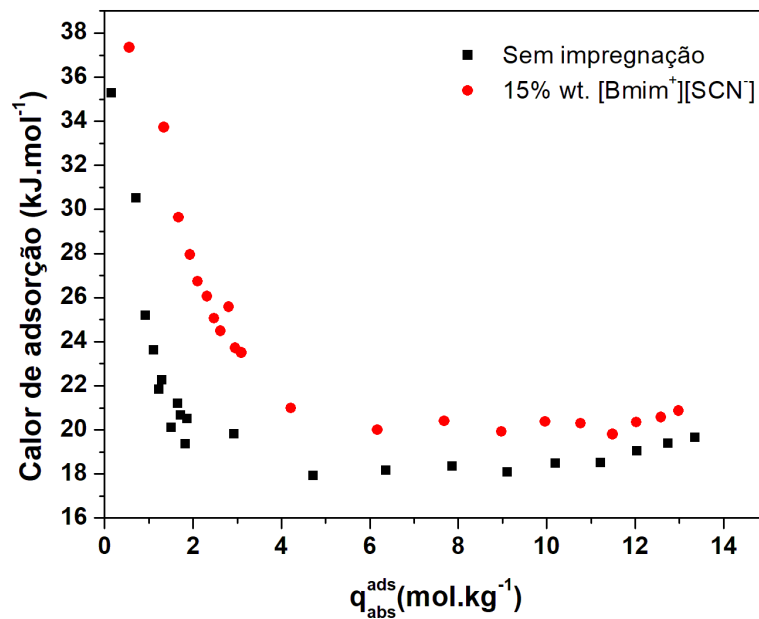


Fonte: Elaborada pelo autor

A adição dos líquidos iônicos teve efeito significativo somente na adsorção do nitrogênio, seja na isoterma de adsorção ou na curva calorimétrica. Este comportamento apresentado pelo metano pode ser explicado pelo modelo utilizado, que o considera como um único pseudoátomo sem carga parcial, sendo que a presença de cargas nos átomos dos adsorbatos aparenta ser fator principal da interação adsorbato-adsorvente e critério na preferência dos sítios adsortivos.

O aumento dos valores do calor de adsorção para o N₂ também foi observado na calorimetria para o CO₂. Este efeito sugere que a adição dos LIs na estrutura facilite a interação dos adsorbatos com os microporos, resultando assim no acréscimo observado nas entalpias. A comparação das curvas de calorimetria para o CO₂ está representada no Gráfico 23:

Gráfico 23 – Efeito da adição de 15% wt. de $[\text{Bmim}^+][\text{SCN}^-]$ à MIL-100(Fe) nas curvas de calor de adsorção de CO_2 a 298 K



Fonte: Elaborada pelo autor

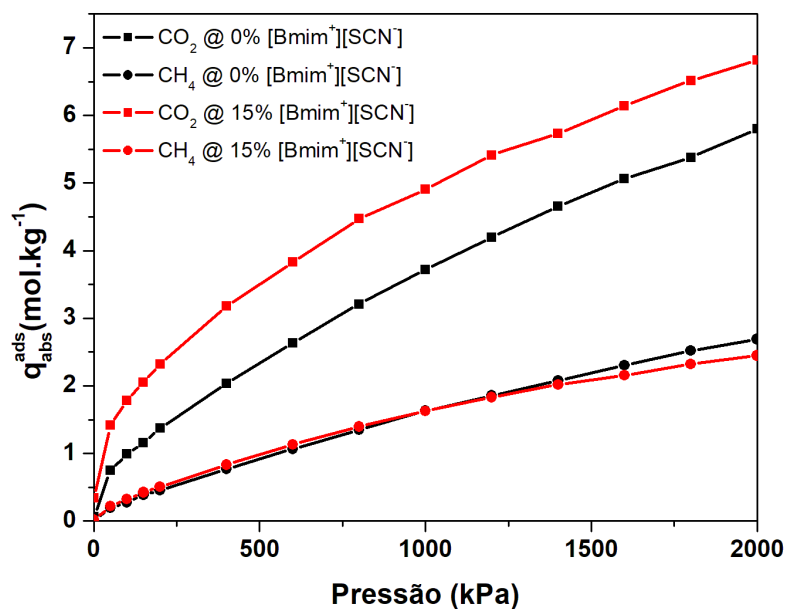
O comportamento dos adsorbatos com relação aos sítios de adsorção será discutido mais detalhadamente na seção 4.5.

4.4 Simulações das misturas

Tendo em vista os resultados obtidos nas seções anteriores, o passo seguinte foi a simulação das isotermas em condições de mistura. As composições de 3:7 foi utilizada para a mistura $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, de forma a representar as condições de gás natural. Já a proporção 15:85 de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ foi simulada visando as condições de pós-comubstão (*flue gas*). As isotermas obtidas para as misturas seguem nos Gráficos 24 e 25:

Gráfico 24 – Isotermas de adsorção de mistura 3:7 de CO₂-CH₄ em MIL-100(Fe) a 298 K.

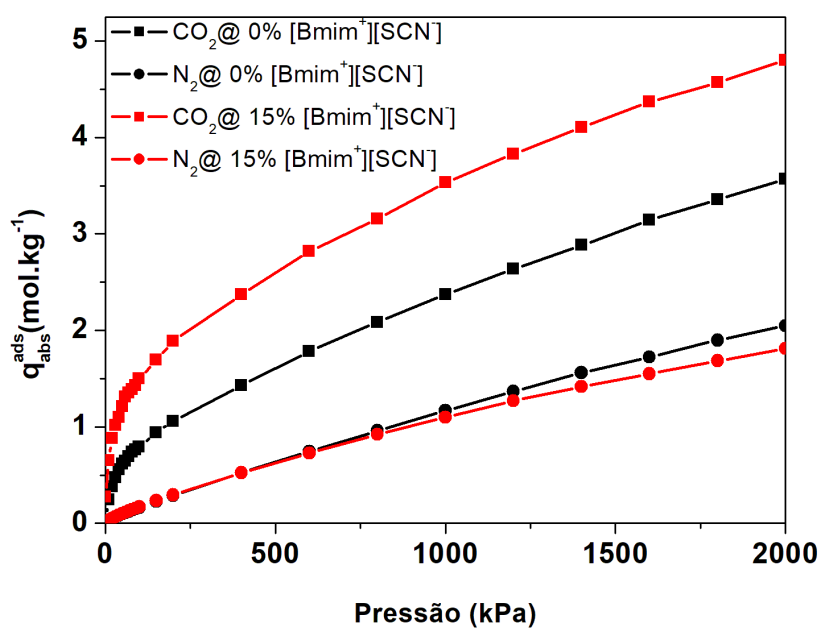
Comparação entre estrutura sem impregnação e com 15% wt. [Bmim⁺][SCN⁻]



Fonte: Elaborada pelo autor

Gráfico 25 – Isotermas de adsorção de mistura 15:85 de CO₂-N₂ em MIL-100(Fe) a 298 K.

Comparação entre estrutura sem impregnação e com 15% wt. [Bmim⁺][SCN⁻]



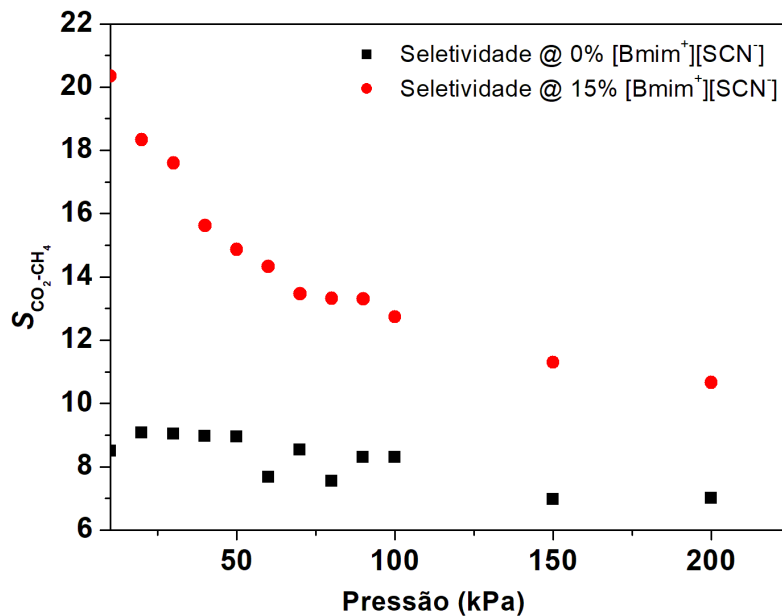
Fonte: Elaborada pelo autor.

É visível que a quantidade de dióxido de carbono adsorvida aumenta consideravelmente desde baixas pressões com a inserção do [Bmim⁺][SCN⁻], enquanto que a de nitrogênio pouco se altera, sofrendo somente uma leve queda a pressões mais elevadas. Este comportamento é esperado, devido à maior afinidade do CO₂ com os sítios ativos proporcionados pelas moléculas de líquido iônico, em possivelmente pela maior afinidade entre o dióxido de carbono e os sítios metálicos abertos e pelas maiores cargas parciais presentes nos átomos, contribuições menos presentes na molécula de N₂. O impacto da mudança promovida na estrutura também foi avaliado em termos de seletividade, definida pela equação 4.1:

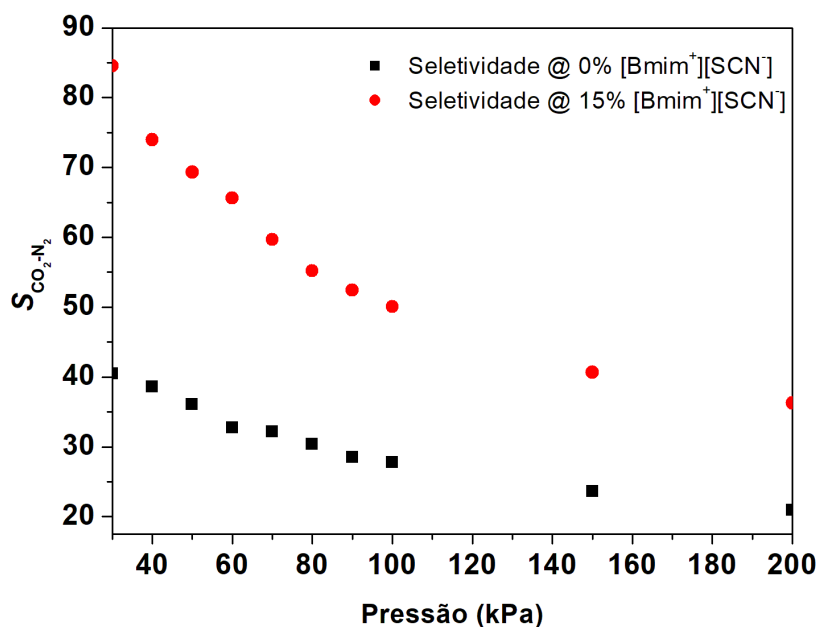
$$S_{ij} = \frac{q_{abs}^{ads}(i) / q_{abs}^{ads}(j)}{p_i / p_j} \quad (4.1)$$

Na qual S_{ij} é o valor da seletividade, $q_{abs}^{ads}(i)$ é a quantidade adsorvida de um componente i , e p_i é a pressão parcial de i no sistema. Os valores de seletividade obtidos a partir das isotermas estão representados nos Gráficos 26 e 27:

Gráfico 26 – Seletividade da mistura CO₂-CH₄ em MIL-100(Fe) a 298 K



Fonte: Elaborada pelo autor.

Gráfico 27 – Seletividade da mistura CO₂-N₂ em MIL-100(Fe) a 298 K

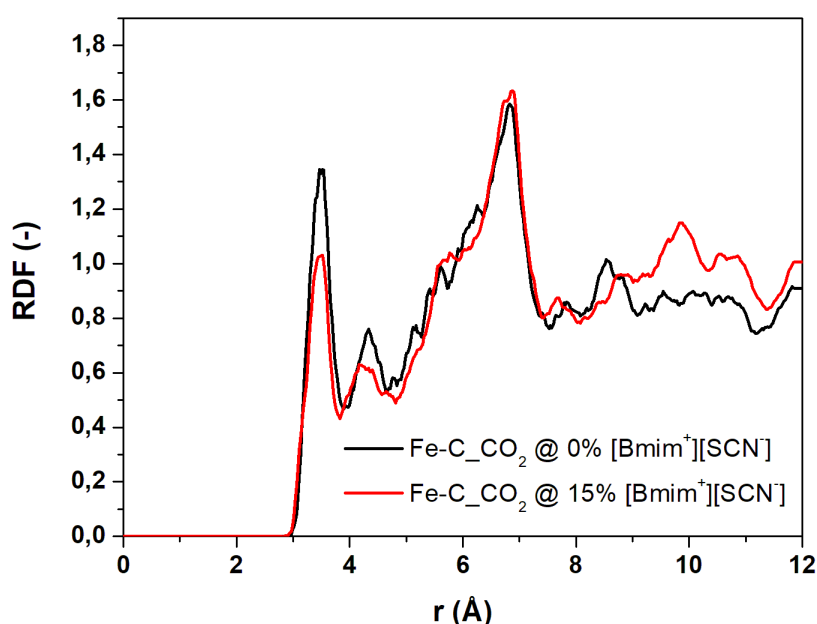
Fonte: Elaborada pelo autor.

Ambas as curvas de seletividade apresentaram melhorias notáveis após a inclusão dos LIs nas estruturas, particularmente em faixas menores de pressão. Para a mistura de CO₂-CH₄, houve um aumento de até 250% na seletividade, enquanto que para a de CO₂-N₂, a melhoria chegou a 210%. Estes valores estão de acordo com o comportamento observado por cada adsorbato com relação à adição dos LIs às estruturas.

4.5 Análise da função de Distribuição Radial e perfil de Energia

O comportamento das isotermas de adsorção do CO₂ motivou a análise da função de distribuição radial (RDF) deste adsorbato nos sistemas com e sem impregnação. Para esta análise, foram comparados os RDFs para os sistemas puro e com 15% wt. de [Bmim⁺][SCN⁻] adicionado. As simulações foram feitas em ensemble NVT, e a quantidade adsorvida de CO₂ foi mantida fixa em 20 moléculas para ambos os casos, à temperatura de 150 K. O resultado obtido está representado no Gráfico 28:

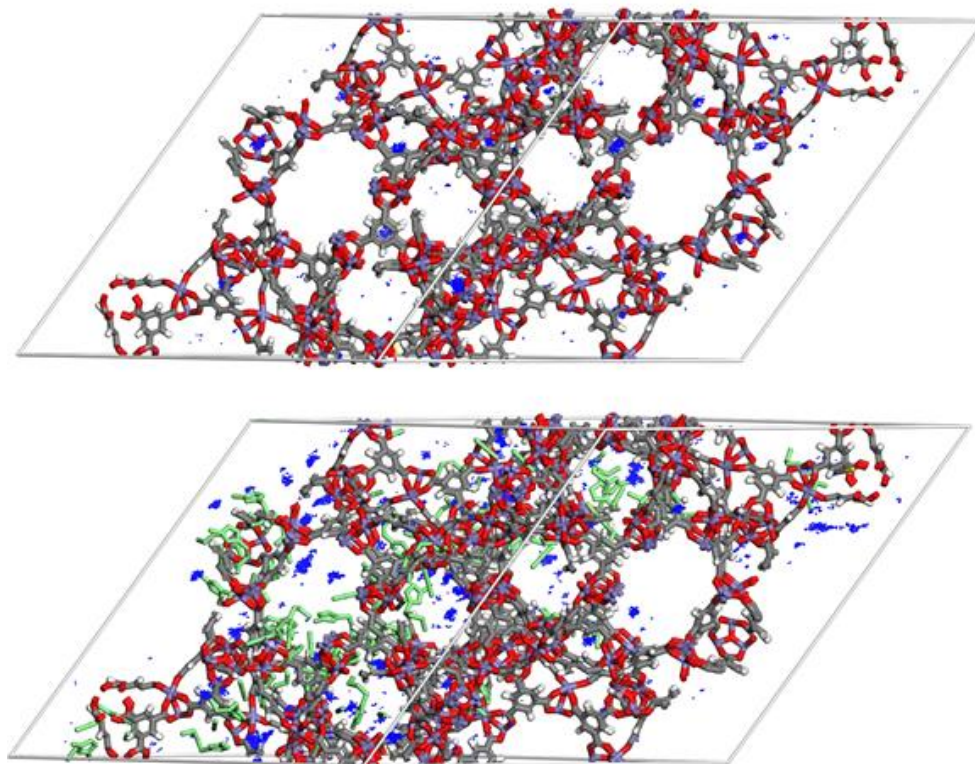
Gráfico 28 – Função de distribuição radial entre os núcleos de Ferro e o centro das moléculas de CO₂ na MIL-100(Fe) com 15% wt. de [Bmim⁺][SCN⁻] (vermelho) e sem impregnação



Fonte: Elaborada pelo autor

O encolhimento observado no primeiro pico é evidência do efeito dispersivo das moléculas de LI no CO₂: a impregnação proporciona novos sítios energéticos para o adsorbato, distribuindo-o mais na estrutura, retirando moléculas que antes estariam próximas do tetraedro microporoso e as estabilizando nas cavidades mesoporosas. Estes novos sítios, porém, não possuem energia menor do que as apresentadas pelos núcleos metálicos, não havendo assim a formação de novos picos no gráfico de RDF de baixa cobertura. Foram feitos mapas de densidade nas duas condições de impregnação com a adsorção de CO₂ para se confirmar esta hipótese. Os resultados podem ser observados na Figura 9:

Figura 9 – Mapas de densidade para a adsorção de CO₂ na MIL-100(Fe) com e sem impregnação a 150 K e 500 Pa

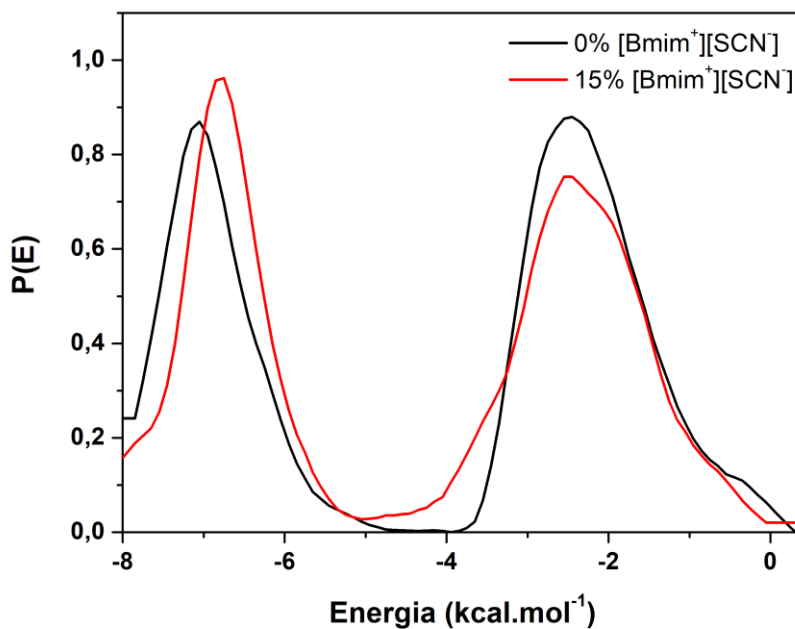


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os pontos de concentração do CO₂ observados na Figura 9 evidenciam a atuação dos sítios adsorptivos presentes nos tetraedros menores, havendo a entrada do adsorbato nesta porção da estrutura. Com a adição dos LIs, observa-se a maior distribuição de densidade do adsorbato nas cavidades maiores, ocupando melhor o volume disponível de poros a pressões mais baixas.

Por fim, a análise dos gráficos de energia de adsorção a partir das simulações a temperatura 150 K com 20 moléculas de CO₂ no ensemble NVT também possibilitou observar a diferença dos sítios de adsorção proporcionada pela adição dos LIs. No Gráfico 29, é possível observar inicialmente a presença de dois picos de energia característicos da adsorção nas cavidades tetraédricas (aproximadamente -7,5 kcal/mol), e nas imediações dos ligantes orgânicos e nas cavidades mesoporosas (aproximadamente -2,1 kcal/mol), respectivamente.

Gráfico 29 – Gráfico de energia de adsorção para 20 moléculas de CO₂ na MIL-100(Fe) com e sem impregnação a 150 K



Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao se impregnar a estrutura com os LIs, há uma leve redução no pico referente às cavidades mesoporosas, com um aumento proporcional no pico das cavidades tetraédricas. Dado este comportamento, infere-se que a ocupação da estrutura pelos LIs pouco afeta os sítios de adsorção a baixa cobertura. Desta forma, o CO₂ continua ocupando preferencialmente as proximidades dos sítios metálicos abertos, indicando que os sítios de adsorção introduzidos pelo [Bmim⁺][SCN⁻] terão efeito mais expressivo a maiores coberturas.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho reforçou a visão de que a impregnação de MOFs por LIs tem o potencial para melhoria da capacidade adsortiva da estrutura. Dentre as conclusões obtidas, pode-se listar:

- Os campos de força utilizados para as MOFs apresentaram bons resultados com os adsorbatos estudados, com alguns ajustes sendo necessários para reproduzir melhor as calorimetrias do metano e do nitrogênio, com a possibilidade de ajustes nos parâmetros de interação sólido-fluído ou fluído-fluído em cada caso.
- As isotermas obtidas por simulação apresentam melhorias substanciais na adsorção e na seletividade em relação ao CO₂, sendo possível uma melhor análise experimental de estruturas impregnadas mais estáveis futuramente. Entretanto, os modelos utilizados para o metano e nitrogênio apresentaram divergência com relação à calorimetria experimental, sendo necessária a avaliação de ajustes de parâmetros de interação fluído-fluído, principalmente. A redução na adsorção esperada com o aumento da quantidade de LIs na estrutura, porém, só foi mais evidente na MIL-100(Fe), enquanto que a MIL-101(Cr) não apresentou este comportamento, sendo necessárias simulações a maiores cargas de impregnação para se obter a proporção ideal de LIs para a estrutura. Em particular, a MIL-101(Cr) apresentou uma capacidade adsortiva excepcional após a inclusão dos LIs, superando materiais utilizados como *benchmark* para captura de CO₂, tais como a zeólita 13X.
- Os dados apresentados pelos gráficos de RDF e mapas de densidade suportaram a mesma conclusão: a adição dos LIs à estrutura não cria sítios de adsorção de menor energia que os já presentes na estrutura, porém, a contribuição dos LIs é expressiva, principalmente a baixa pressão.
- Simulações podem ser realizadas a maiores taxa de impregnação de LIs na MIL-101(Cr), de forma a descobrir o ponto de saturação da estrutura, além de simulações de misturas para avaliar o impacto das taxas de impregnação

na seletividade. A otimização do tipo de código de *Charge Equilibration* utilizado pode ser feita a partir da comparação dos resultados obtidos com diferentes métodos.

Por fim, fica aberta a possibilidade de aplicação da metodologia deste trabalho para a simulação de adsorção de outros componentes que apresentem grande afinidade com líquidos iônicos, tais como fármacos (SMITH; BRIDSON; LEEKE, 2011).

REFERÊNCIAS

- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. : Oxford university press, 2017.
- ANTHONY, J. L.; AKI, S. N. V. K.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture. **Int. J. Environ. Technol. Manage.**, , v. 4, p. 105–115, 2004.
- ANTHONY, J. L.; CROSTHWAITE, J. M.; HERT, D. G.; AKI, S. N. V. K.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Phase equilibria of gases and liquids with 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects**, , v. 856, p. 110–120, 2003.
- AZIZ, R. A. A highly accurate interatomic potential for argon. **The Journal of chemical physics**, , v. 99, n. 6, p. 4518–4525, 1993.
- BAN, Y.; LI, Z.; LI, Y.; PENG, Y.; JIN, H.; JIAO, W.; GUO, A.; WANG, P.; YANG, Q.; ZHONG, C.; YANG, W. Confinement of Ionic Liquids in Nanocages: Tailoring the Molecular Sieving Properties of ZIF-8 for Membrane-Based CO₂ Capture. **Angewandte Chemie - International Edition**, , v. 54, n. 51, p. 15483–15487, 2015.
- BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**, , v. 11, n. 3, p. 361–373, 1990.
- BRITT, D.; FURUKAWA, H.; WANG, B.; GLOVER, T. G.; YAGHI, O. M. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, , v. 106, n. 49, p. 20637–20640, 2009. Disponível em: <<http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0909718106>>
- 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 Materials**, , v. 121, n. 1–3, p. 84–89, 2009.
- CHAUMONT, A.; WIPFF, G. Solvation of Ln (III) Lanthanide Cations in the [BMI][SCN], [MeBu 3 N][SCN], and [BMI] 5 [Ln(NCS) 8] Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study. **Inorganic Chemistry**, , v. 48, n. 10, p. 4277–4289, 2009.
- CHEN, Y.; HU, Z.; GUPTA, K. M.; JIANG, J. Ionic liquid/metal-organic framework composite for CO₂ capture: A computational investigation. **Journal of Physical Chemistry C**, , v. 115, n. 44, p. 21736–21742, 2011.
- 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, n. 5405, p. 1148–1150, 1999.

CLARK, A. **The Chemisorption Bond: Basic Concepts**, Academic Press: New York, 1974.

COELHO, J. A.; LIMA, A. E. O.; RODRIGUES, A. E.; DE AZEVEDO, D. C. S.; LUCENA, S. M. P. Computer simulation of adsorption and sitting of CO₂, N₂, CH₄ and water on a new Al(OH)-fumarate MOF. **Adsorption**, , v. 23, n. 2–3, p. 423–431, 2017.

COUTINHO, K. Metodo Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos. **Livro de resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**, p. 48–73, 2000.

DEMESSENCE, A.; ALESSANDRO, D. M. D.; FOO, M. L.; LONG, J. R. Strong CO₂ Binding in a Water-Stable, Triazolate-Bridged Metal–Organic Framework Functionalized with Ethylenediamine. **Journal of the American Chemical Society**, , v. 131, n. 25, p. 8784–8786, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja903411w>>

DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; ELLIS, D. E.; SNURR, R. Q. RASPA: Molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. **Molecular Simulation**, , v. 42, n. 2, p. 81–101, 2016.

EDDAOUDI, M.; KIM, J.; ROSI, N.; VODAK, D.; WACHTER, J.; KEEFFE, M. O.; YAGHI, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular Metal–Organic Frameworks. **Langmuir**, , v. 6, n. 13, 2002.

FURUKAWA, H.; KO, N.; GO, Y. B.; ARATANI, N.; CHOI, S. B.; CHOI, E.; YAZAYDIN, A. Ö.; SNURR, R. Q.; O'KEEFFE, M.; KIM, J.; YAGHI, O. M. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. **Science**, , v. 329, n. 5990, p. 424–428, 2010.

GASSER, R. P. H.; EHRLICH, G. An introduction to chemisorption and catalysis by metals. **Physics Today**, , v. 40, p. 128, 1987.

GIBBS, Josiah Willard. **Elementary principles in statistical mechanics**. New York: Dover Publications, Inc., 2014.

GRANATO, M. A.; MARTINS, V. D.; FERREIRA, A. F. P.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of xylene isomers in MOF UiO-66 by molecular simulation. **Microporous and Mesoporous Materials**, , v. 190, p. 165–170, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.014>>

HAMON, L.; HEYMANS, N.; LLEWELLYN, P. L.; GUILLERM, V.; GHOUFI, A.; VAESEN, S.; MAURIN, G.; SERRE, C.; DE WEIRELD, G.; PIRNGRUBER, G. D. Separation of CO₂–CH₄ mixtures in the mesoporous MIL-100(Cr) MOF: experimental and modelling approaches. **Dalton Transactions**, , v. 41, n. 14, p. 4052, 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2dt12102f>>

HAMON, L.; LLEWELLYN, P. L.; DEVIC, T.; GHOUFI, A.; CLET, G.; GUILLERM, V.; PIRNGRUBER, G. D.; MAURIN, G.; SERRE, C.; DRIVER, G.; VAN BEEK, W.; JOLIMAÎTRE, E.; VIMONT, A.; DATURI, M.; FÉREY, G. Co-adsorption and separation of CO₂–CH₄ mixtures in the highly flexible MIL-53(Cr) MOF. **Journal of the American Chemical Society**, , v. 131, n. 47, p. 17490–17499, 2009.

HARRIS, J. G.; YUNG, K. H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. **Journal of Physical Chemistry**, , v. 99, n. 31, p. 12021–12024, 1995.

HORCAJADA, P.; CHALATI, T.; SERRE, C.; GILLET, B.; SEBRIE, C.; BAATI, T.; EUBANK, J. F.; HEURTAUX, D.; CLAYETTE, P.; KREUZ, C.; CHANG, J. S.; HWANG, Y. K.; MARSAUD, V.; BORIES, P. N.; CYNOBER, L.; GIL, S.; FÉREY, G.; COUVREUR, P.; GREF, R. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. **Nature Materials**, , v. 9, n. 2, p. 172–178, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat2608>>

HORCAJADA, Patricia; SERRE, Christian; VALLET-REGÍ, María; SEBBAN, Muriel; TAULELLE, Francis; FÉREY, Gérard. Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 36, p.5974-5978, 11 set. 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200601878>.

HORCAJADA, P.; SURBLÉ, S.; SERRE, C.; HONG, D. Y.; SEO, Y. K.; CHANG, J. S.; GRENÈCHE, J. M.; MARGIOLAKI, I.; FÉREY, G. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. **Chemical Communications**, , v. 100, n. 27, p. 2820–2822, 2007.

HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. **Journal of the American Chemical Society**, , v. 111, n. 15, p. 5962–5964, 1989.

HOWARTH, A. J.; LIU, Y.; LI, P.; LI, Z.; WANG, T. C.; HUPP, J. T.; FARHA, O. K. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks. **Nature Reviews Materials**, , v. 1, n. 15018, p. 1–15, 2016.

HUNT, P. A. The simulation of imidazolium-based ionic liquids. **Molecular Simulation**, , v. 32, n. 01, p. 1–10, 2006.

ILCONICH, J.; MYERS, C.; PENNLIN, H.; LUEBKE, D. Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125 °C. **Journal of Membrane Science**, , v. 298, n. 1–2, p. 41–47, 2007.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, , v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996.

KINIK, F. P.; ALTINTAS, C.; BALCI, V.; KOYUTURK, B.; UZUN, A.; KESKIN, S. [BMIM][PF₆] Incorporation Doubles CO₂ Selectivity of ZIF-8: Elucidation of Interactions and Their Consequences on Performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, , v. 8, n. 45, p. 30992–31005, 2016.

KOYUTURK, B.; ALTINTAS, C.; KINIK, F. P.; KESKIN, S.; UZUN, A. Improving Gas Separation Performance of ZIF-8 by [BMIM][BF₄] Incorporation: Interactions and Their Consequences on Performance. **Journal of Physical Chemistry C**, , v. 121, n. 19, p. 10370–10381, 2017.

LEBEDEV, O. I.; MILLANGE, F.; SERRE, C.; VAN TENDELOO, G.; FÉREY, G. First direct imaging of giant pores of the metal-organic framework MIL-101. **Chemistry of materials**, , v. 17, n. 26, p. 6525–6527, 2005.

LI, J. R.; MA, Y.; MCCARTHY, M. C.; SCULLEY, J.; YU, J.; JEONG, H. K.; BALBUENA, P. B.; ZHOU, H. C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, , v. 255, n. 15–16, p. 1791–1823, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012>>

LI, S.; CHUNG, Y. G.; SIMON, C. M.; SNURR, R. Q. High-Throughput Computational Screening of Multivariate Metal–Organic Frameworks (MTV-MOFs) for CO₂ Capture. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 24, p.6135-6141, 8 dez. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcelett.7b02700>.

LLEWELLYN, P. L.; BOURRELLY, S.; SERRE, C.; VIMONT, A.; DATURI, M.; HAMON, L.; WEIRELD, G. De; CHANG, J.; HONG, D.; HWANG, Y. K.; JHUNG, S. H. High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. **Langmuir**, , n. 18, p. 7245–7250, 2008.

MAGINN, E. J. Molecular simulation of ionic liquids: Current status and future opportunities. **Journal of Physics Condensed Matter**, , v. 21, n. 37, 2009. a.

MAGINN, E. J. 8 Atomistic Simulation of Ionic Liquids. **Reviews in Computational Chemistry**, , v. 26, p. 421, 2009. b.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Novel Configurational-Bias Monte Carlo Method for Branched Molecules. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 2. United-Atom Description of Branched Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, , v. 103, n. 21, p. 4508–4517, 1999.

MCQUARRIE, Donald A.. **Statistical Mechanics**. California, Sausalito: University Science Books, 2000.

METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo Method. **Journal of the American Statistical Association**, , v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949.

ONGARI, D.; BOYD, P. G.; KADIOGLU, O.; MACE, A. K.; KESKIN, S.; SMIT, B. Evaluating charge equilibration methods to generate electrostatic fields in nanoporous materials. **Journal of chemical theory and computation**, , v. 15, n. 1, p. 382–401, 2018.

PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, , v. 105, n. 26, p. 7512–7516, 1983.

POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. **AIChE J.**, , v. 47, n. 7, p. 1676–1682, 2001. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690470719/abstract>>

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. **Journal of the American chemical society**, , v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992.

RAPPÉ, A. K.; GODDARD, W. A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. **Journal of Physical Chemistry**, , v. 95, n. 8, p. 3358–3363, 1991.

REN, J.; WU, L.; LI, B. G. Preparation and CO₂ sorption/desorption of N-(3-aminopropyl)aminoethyl tributylphosphonium amino acid salt ionic liquids supported into porous silica particles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, , v. 51, n. 23, p. 7901–7909, 2012.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids**. Second ed. 2014.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, , v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 2004.

RUTHVEN, D. M. ; FAROOQ, S. ; KNAEBEL, K. S. . Pressure Swing Adsorption. **New York: VCH Publishers**, , v. 1, n. 994, p. 235, 1994.

SANDERSON, R. T. An interpretation of bond lengths and a classification of bonds. **Science**, , v. 114, n. 2973, p. 670–672, 1951.

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.; MAGALHÃES, G. M.; JARDIM, E. O.; AZEVEDO, D. C. S. De; LUCENA, S. M. P. De; PESQUISA, G. De. CO₂ Adsorption on Ionic Liquid – Modified Cu-BTC : Experimental and Simulation Study. **Adsorption Science & Technology**, , v. 33, n. 1, p. 223–242, 2015.

SMITH, K. B.; BRIDSON, R. H.; LEEKE, G. A. Solubilities of pharmaceutical compounds in ionic liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, , v. 56, n. 5, p. 2039–2043, 2011.

STEELE, W. Computer simulations of physical adsorption: A historical review. **Applied Surface Science**, , v. 196, n. 1–4, p. 3–12, 2002.

TAN, F.; LIU, M.; LI, K.; WANG, Y.; WANG, J.; GUO, X.; ZHANG, G.; SONG, C. Facile synthesis of size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, , v. 281, p. 360–367, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.044>>

TANG, J.; TANG, H.; SUN, W.; RADOSZ, M.; SHEN, Y. Poly(ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, , v. 43, n. 22, p. 5477–5489, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pola.21031>>

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

TRICKETT, C. A.; HELAL, A.; AL-MAYTHALONY, B. A.; YAMANI, Z. H.; CORDOVA, K. E.; YAGHI, O. M. The chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture, regeneration and conversion. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 8, p. 17045, 2017.

ULAM, S. M.; VON NEUMANN, J.; MCQUARRIE, D. A. Random ergodic theorems. **Bull. Amer. Math. Soc.**, v. 51, p. 660, 2000.

WHITTEN, J. L.; YANG, H. Theory of chemisorption and reactions on metal surfaces. **Surface Science Reports**, v. 24, n. 3–4, p. 55–124, 1996.

WIERSUM, A. **Developing a strategy to evaluate the potential of new porous materials for the separation of gases by adsorption**. 2012. Aix-Marseille, 2012.

WIERSUM, A. D.; GIOVANNANGELI, C.; VINCENT, D.; BLOCH, E.; REINSCH, H.; STOCK, N.; LEE, J. S.; CHANG, J. S.; LLEWELLYN, P. L. Experimental screening of porous materials for high pressure gas adsorption and evaluation in gas separations: Application to MOFs (MIL-100 and CAU-10). **ACS Combinatorial Science**, v. 15, n. 2, p. 111–119, 2013.

WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 13, p. 965–967, 1992.

WILMER, C. E.; FARHA, O. K.; BAE, Y.-S.; HUPP, J. T.; SNURR, R. Q. Structure–property relationships of porous materials for carbon dioxide separation and capture. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 12, p. 9849, 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ee23201d>>

YAGHI, O. M.; LI, G.; LI, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. **Nature**, v. 378, n. 6558, p. 703–706, 1995.

YANG, Q.; ZHONG, C. Electrostatic-field-induced enhancement of gas mixture separation in metal-organic frameworks: A computational study. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 7, p. 1417–1421, 2006.

YAZAYDIN, A. O.; BENIN, A. I.; FAHEEM, S. a.; JAKUBCZAK, P.; LOW, J. J.; WILLIS, R. R.; SNURR, R. Q. Enhanced CO₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 1425–1430, 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm900049x>>

YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, , v. 12, n. 5, p. 745–769, 2012.

ZHANG, X.; ZHANG, X.; DONG, H.; ZHAO, Z.; ZHANG, S.; HUANG, Y. Carbon capture with ionic liquids: Overview and progress. **Energy and Environmental Science**, , v. 5, n. 5, p. 6668–6681, 2012.

ZHANG, Y.; ZHANG, S.; LU, X.; ZHOU, Q.; FAN, W.; ZHANG, X. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for CO₂ capture. **Chemistry--A European Journal**, , v. 15, n. 12, p. 3003–3011, 2009.