



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MAXWELL TAVARES MONTE

**OTIMIZAÇÃO E AUTOMATIZAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS
NANOPOROSAS POR DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA POTENCIAL:
ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO**

**FORTALEZA
2025**

MAXWELL TAVARES MONTE

OTIMIZAÇÃO E AUTOMATIZAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS
NANOPOROSAS POR DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA POTENCIAL:
ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia Química do
Centro de Tecnologia da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial à obtenção do
grau de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Felipe Gadelha
Silvino.
Coorientador: Prof. Dr. José Carlos Alexandre
de Oliveira.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M768o Monte, Maxwell Tavares.

Otimização e automatização na caracterização de estruturas nanoporosas por distribuição de energia potencial : armazenamento de hidrogênio / Maxwell Tavares Monte. – 2025.
41 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Pedro Felipe Gadelha Silvino.

Coorientação: Prof. Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira.

1. Microcalorimetria de Adsorção. 2. Desativação. 3. Troca iônica. 4. Zeólitas. 5. Ciência dos materiais. I.
Título.

CDD 660

MAXWELL TAVARES MONTE

OTIMIZAÇÃO E AUTOMATIZAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS
NANOPOROSAS POR DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA POTENCIAL:
ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia Química
do Centro de Tecnologia da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do grau de bacharel em Engenharia
Química.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro Felipe Gadelha Silvino (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Sebastiao Mardonio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Gonçalves
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A minha família, amigos e todos as pessoas
que passaram por esta minha jornada
proporcionando experiências para a formação
da pessoa que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe Magna Suely Tavares Pereira e aos meus tios Márcio Monte dos Santo e Marcos Paulo Monte dos Santos por serem minha base familiar, sempre dispostos a darem apoio, orientação e atenção.

A Fátima Alice Machado Nogueira, a pessoa a qual me acompanha à anos me proporcionando as melhores experiências que já tive até o momento e estando disposta a permanecer ao meu lado mesmo nos meus piores momentos.

A Yasmin Dafne Lima dos Santos, Sara Azevedo Aguiar, Carlos Henrique Linhares de Souza, Hilldyson Moreira Levy e Jakson dos Santos Bernardo por terem estado presentes durante essa jornada e criado diversas experiências e oportunidades que ajudaram no processo de moldar a pessoa que sou hoje e na qual espero manter contato no futuro.

Ao laboratório 3D por me acolher e me permitir ter uma melhor experiência e prática com os conhecimentos do meu curso e me ajudando a enxergar mais as possibilidades para meu futuro.

Ao Prof. Dr. Pedro Felipe Gadelha Silvino, pela excelente orientação, apoio e companheirismo durante todo o percurso desse trabalho e de minha atuação no laboratório 3D. Aos membros do laboratório 3D José Carlos Alexandre de Oliveira, Daniel Vasconcelos Gonçalves e Andrea da Silva Pereira pelas experiências e pelo acompanhamento.

RESUMO

Tendo em vista a busca do uso de novas fontes de energia alternativas, sendo o hidrogênio um dos candidatos mais pesquisados e com bom potencial futuro, tem crescido a necessidade de avaliar a melhor forma de armazenar esses combustíveis. Entre as diversas formas pesquisadas para o armazenamento e transporte do hidrogênio, o uso de materiais nanoporosos capazes de adsorver o hidrogênio tem ganhado destaque devido a sua eficiência e economia. Visando a adsorção como metodologia de armazenamento de hidrogênio, utiliza-se da ciência dos materiais, área esta capaz de avaliar sem a necessidade de aplicação de testes experimentais exaustivos o potencial de adsorção de hidrogênio em estruturas nanoporosas, pois com as propriedades físico-químicas do combustível e do material adsorvente é possível realizar simulações que avaliam o tipo e a intensidade das interações entre o adsorvente e o adsorvato. Neste trabalho foi estudado o uso de zeólitas e Metalic Organic Framework (MOF) como materiais para adsorção de hidrogênio. Esses materiais possuem grande diversidade de composições e estruturas, assim possibilitando encontrar materiais com propriedades ótimas para a adsorção de hidrogênio. Foi utilizado de uma rotina em python para obter a distribuição de energia potencial interatômicas puras, ou seja, sem consideração de cargas, calculadas pelo potencial de Lennard-Jones para assim caracterizar cada estrutura e avaliar quais seriam as que melhor poderiam armazenar o hidrogênio, além de buscar generalizar a funcionalidade da rotina para diferentes tipos de adsorvatos. Foram analisadas 62 estruturas de zeólitas e 194 estruturas de MOF's obtidas nos bancos de dados de Database of Zeolite Structures e MOFX-DB respectivamente, na qual os resultados obtidos servirão posteriormente para a alimentação de redes neurais com objetivo de selecionar as melhores estruturas para a adsorção de hidrogênio. O uso dos dados de distribuição de energia potencial na forma de histogramas de energia se mostrou promissores como parâmetro de caracterização das estruturas, permitindo verificar a tendência de quais estruturas que possuem maior potencial de adsorção.

Palavras-chave: adsorção; ciência dos materiais; automatização e otimização.

ABSTRACT

Observing the search for new alternative energy sources, with hydrogen being one of the more promising choices being analyzed, the need to evaluate the best way to storage these fuels has grown. Among the various ways researched for hydrogen storage and transportation, the use of nanoporous materials capable of adsorbing hydrogen has gained attention due to its efficiency and economy. Aiming at adsorption as a hydrogen storage methodology, materials science is used, an area capable of evaluating the potential for hydrogen adsorption in nanoporous structures without the need for exhaustive experimental tests, because with use of the physical-chemical properties of the fuel and adsorbent material is possible to execute simulations to analyze the type and intensity of interatomic interactions between adsorbent and adsorbate. In this work has been studied the use of zeolites and Metalic Organic Framework (MOF) as adsorption materials to hydrogen. These materials have a wide diversity of compositions and structures, thus making it possible to find materials with optimal properties for hydrogen adsorption. A python routine was used to obtain the potential energy distribution of the pure interactions, without considering charges, calculated by the Lennard-Jones potential to be used to characterize each structure and evaluate which are the bests to store hydrogen, in addition to seeking to generalize the functionality of the routine for different types of adsorbates. 62 zeolite structures and 194 MOF structures respectively obtained from the Database of Zeolite Structures and MOFX-DB databases were analyzed, and the results obtained will later be used to feed neural networks with the aim of selecting the best structures for hydrogen adsorption. The use of potential energy distribution data in the form of energy histograms proved to be promising as a parameter for characterizing the structures, allowing the verification of the tendency of which structures have the greatest adsorption potential.

Keywords: adsorption; materials science; automatization and optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de hidrogênios produzido	18
Figura 2 – Armazenamento de hidrogênio	19
Figura 3 – Exemplo de uma MOF (GAGZEV).....	20
Figura 4 – Exemplo de Zeólita (Linde_Type_A_hydrated)	21
Figura 5 – Exemplo de arquivo “.cif”	22
Figura 6 – Ajuste no tamanho da caixa de simulação de uma MOF	23
Figura 7 – Criação das cópias da caixa de simulação de uma MOF	24
Figura 8 – Arquivo “.cif” com simetrias codificadas	28
Figura 9 – Comparação de tempo de rotina para diferentes “N”.....	31
Figura 10 – Planilha de dados para um conjunto de zeólitas.....	33
Figura 11 – Tentativa de associações de propriedades	34
Figura 12 – Comparação de top 10 para zeólitas.....	36
Figura 13 – Mapa colorimétrico de MOF sem o esqueleto da estrutura	36
Figura 14 – Mapa colorimétrico de zeólita com o esqueleto da estrutura.....	37
Figura 15 – Exemplo de mapas colorimétricos 2D com múltiplas camadas de uma MOF	38
Figura 16 – Exemplos de comparação de resultados com diferentes sondas para uma MOF.	39

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Exemplos de histogramas de energia de MOF e zeólita	29
Gráfico 2 – Comparações de histogramas de MOF's e zeólitas com diferentes “N” pontos ..	30
Gráfico 3 – Comparação de histogramas de referência de MOF's.....	32
Gráfico 4 – Associações de propriedades normalizadas para zeólitas.....	34

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Transformação de base.....	24
Equação 2 – Potencial de Lennard-Jones 12-6	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MOF	Metalic Organic Framework (Estrutura orgânica metálica)
IRENA	International Renewable Energy Agency
.cif	Crystallographic Information File
.car	Compressed archive file
UFF	Universal Forcefield

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Angstrom
ϵ	Profundidade e poço
r_0	Distância mínima de poço
kJ	Quilojoule
$[x, y, z]$	Coordenadas relativas
$[X, Y, Z]$	Coordenadas absolutas
$[A, B, C]$	Dimensões da caixa de simulação
$[\alpha, \beta, \gamma]$	Ângulos da caixa de simulação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivos gerais	16
1.2	Objetivos específicos	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1	Procura por fontes renováveis de energia e o papel do hidrogênio verde	17
2.2	Produção e armazenamento de hidrogênio	17
2.3	Materiais adsorventes e distribuição de energia potencial	19
3	METODOLOGIA	21
3.1	Obtenção de dados	21
3.2	Rotina computacional	21
3.3	Ferramentas utilizadas	25
3.3.1	<i>Funções matemáticas</i>	26
3.3.2	<i>Organização de dados</i>	26
3.3.3	<i>Geração de gráficos</i>	26
3.3.4	<i>Paralelização da rotina</i>	26
3.3.5	<i>Informações de cristalografia</i>	27
3.3.6	<i>Manipulação de arquivos externos</i>	27
4	RESULTADOS	28
4.1	Histogramas de energia	28
4.2	Planilhas de Excel	31
4.3	Mapas colorimétricos 3D	31
4.4	Mapas colorimétricos 2D	32
4.5	Exemplo de resultados com outro tipo de sonda	33
5	CONCLUSÃO	34
	REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais é uma das áreas estudadas nas engenharias que possui como fundamento o estudo entre as relações de um material, suas propriedades e aplicações. Sendo uma área que na engenharia química em específico sendo geralmente aplicada na avaliação de materiais adequados para uso em equipamentos como tanques, reatores, vasos de pressão e entre outros de acordo com o processo e matérias primas a serem trabalhados. Porém com o aumento da demanda por pesquisas de novas fontes de energias alternativas para substituir os combustíveis de origem fóssil, em particular na atualidade com as pesquisas promissoras feitas com hidrogênio principalmente o verde, a ciência dos materiais encontrou mais uma aplicação na pesquisa de otimizar os métodos de transporte e armazenamento desses combustíveis.

Atualmente existem diversas formas de armazenar hidrogênio, cada uma com suas respectivas vantagens e desvantagens, como o armazenamento em cilindros pressurizados, tanques com hidrogênio em estado líquido e absorção ou adsorção com estruturas nanoporosas. Analisando os métodos de armazenamento foi decidido o de adsorção por estruturas nanoporosas devido possuir menor gastos com manutenção de pressões e temperaturas extremas que outros métodos possuem, não ser necessário liquefazer o hidrogênio e pela grande quantidade de hidrogênio que esse método permite armazenar. (HUNT et al, 2023) Tendo em vista o método de armazenamento, foram escolhidos dois materiais que tem se encontrado bastante potencial para adsorção como foco de análise nesse trabalho: Zeólitas e MOF's.

As zeólitas são materiais de grande interesse industrial. São empregadas como catalisadores, adsorventes, em processos de separação química, química fina e refino. A sua versatilidade origina-se de suas características especiais, tais como alta área superficial, capacidade de adsorção, centros ácidos, seletividade de forma, tamanho de poros e cavidades similares aos tamanhos das moléculas, entre outras. (Gianetto, Montes e Rogrigues, 2000)

Estruturas metal-orgânicas (MOFs) são materiais promissores que oferecem desempenho excepcional em uma miríade de aplicações, atribuíveis às suas notáveis propriedades físico-químicas, como porosidade regular, estrutura cristalina e grupos funcionais personalizados. (HUSSEIN et al, 2024)

Por fim, para avaliar o potencial de adsorção das estruturas foi analisado que método seria utilizado para avaliar como caracterizar as estruturas e devido a pesquisas mais recentes foi escolhido o uso da distribuição de energia potencial das estruturas. Essa propriedade energética possui boa capacidade de caracterização de estruturas, podendo carregar tanto informações espaciais quanto energéticas da estrutura e tem baixo custo computacional para sua obtenção assim permitindo predizer o potencial de adsorção com boa eficácia.

1.1 Objetivos gerais

Desenvolver um método computacional para obtenção das distribuições de energia potencial das estruturas de forma automatizada e padronizada.

1.2 Objetivos específicos

- Gerar diferentes tipos de visualização dos resultados energéticos para melhor entendimento dos dados;
- Garantir que o método computacional seja flexível, conseguindo lidar com diversos tipos de arquivos de entrada;
- Providenciar a capacidade de expansão do método de análise de distribuição energética da rotina para diferentes tipos de adsorvatos além do hidrogênio.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Procura por fontes renováveis de energia e o papel do hidrogênio verde

O mundo está passando por um grande desafio com o aquecimento global e suas consequências, tendo como preocupação de comunidades globais o aumento global da temperatura no século ocasionado pela desenfreada emissão de CO₂. Assim sendo necessário uma transformação nos meios de geração de energia de combustíveis fósseis para recursos renováveis como solar ou eólico, porém diversos setores industriais, como a de aço, química e cimenteira, não tem como aderir facilmente a essa troca tanto por motivos econômicos quanto por eficiência energética. Entretanto, o hidrogênio verde provém um caminho entre o crescimento e sustentabilidade da geração de energia renovável e os setores industriais com dificuldade para trocar as fontes fósseis (IRENA, 2020).

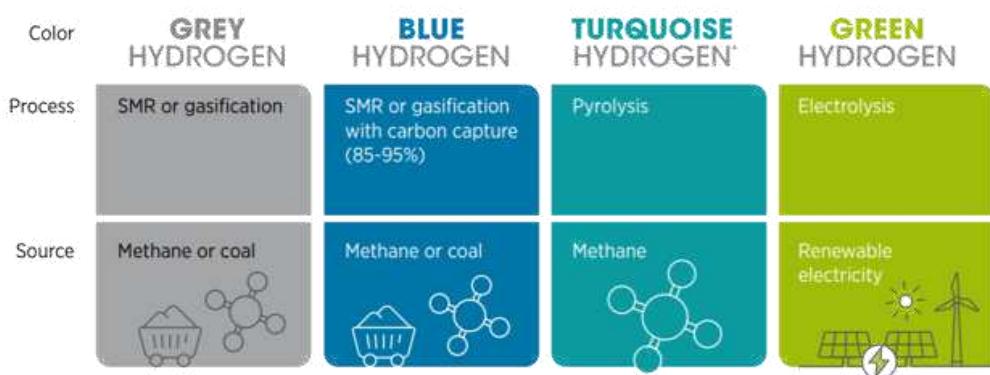
Segundo Bezerra (2021):

“Tendo como motivação principal o combate às mudanças climáticas, cresce no mundo a busca de soluções que conduzam à descarbonização da economia. Nesse contexto, o hidrogênio verde, assim chamado quando produzido com a utilização de fontes renováveis, é considerado a principal alternativa, já tendo mobilizado iniciativas em diversos países para o seu desenvolvimento. No entanto, há desafios a serem superados, principalmente, os relacionados ao custo de produção, ainda muito superior ao hidrogênio obtido de fontes fósseis, que emite gases de efeito estufa.”

2.2 Produção e armazenamento de hidrogênio

A cada ano em torno de 120 milhões de toneladas de hidrogênio globalmente, a qual dois terços são puro e um terço é misturado com outros gases, tendo como destino majoritariamente de 75% na síntese de metanol e amônia e em refinarias de óleo bruto. Contudo atualmente 95% da produção do hidrogênio se baseia em fontes não renováveis como gás natural e carvão, apenas 5% do hidrogênio produzido globalmente é proveniente de eletrólise como um produto secundário na produção de cloro. (IRENA, 2020)

Figura 1 – Tipos de hidrogênios produzidos



Fonte: IRENA (2020)

O hidrogênio por ser um gás de pouca densidade volumétrica, alta inflamabilidade e grande liberação energética na combustão, maior que a de metanol e gasolina, se tem como um composto de grandes riscos no controle para casos de vazamentos e incêndios, assim sendo necessário avaliar bem a forma que ele será armazenado e transportado de acordo com a sua aplicação. Os principais métodos de armazenamentos pro hidrogênio são compressão em cilindros, cavernas de sal, microesferas de vidro, hidretos metálicos e nanotubos de carbono, onde cada método possui suas vantagens e desvantagens e a necessidade ou não de liquefazer o hidrogênio (HUNT, 2023).

Figura 2 – Armazenamento de hidrogênio

ESTADO	P e T	VANTAGENS	DESAFIOS
Gás (convencional)	180 bar	a compressão consome menos energia do que a liquefação o sistema para GH2 requer menores investimentos em termos de material e infraestrutura comparado ao LH2 maiores pressões implicam em maior densidade energética por volume, maior autonomia veicular e melhor relação da fração mássica de H2 no transporte	redução de custo: cilindros Tipo 4 são bem mais leves, mas mais caros que os cilindros de aço e alumínio; cilindros maiores (> 450 L) as indústrias de gases terão que se adaptar para entregar o H ₂ a alta pressão percepção de risco do consumidor pode ser maior com o aumento da pressão
Gás	350 bar e 700 bar		
Líquido (veicular)	6,9 bar 20 K	o LH2 tem maior densidade energética por volume do que o H ₂ gasoso, implicando em maior autonomia	a taxa de evaporação do LH2 em tanques pequenos pode inviabilizar aplicações veiculares
Líquido (larga escala)	6,9 bar 20 K	maior densidade energética por volume do LH2 é especialmente indicado para aplicações em larga escala e uso aeronáutico	criação de infraestrutura para armazenamento e transporte de LH2 em larga escala o transporte a longas distâncias requer tratamento adequado do H ₂ evaporado, implicando em consumo de energia
Sólido	14 K	maior densidade de energia por volume do que o gás e o líquido	a temperatura extremamente baixa e o consumo energético necessário para liquefação dificultam a utilização do H ₂ no estado sólido

Fonte: HUNT, 2023

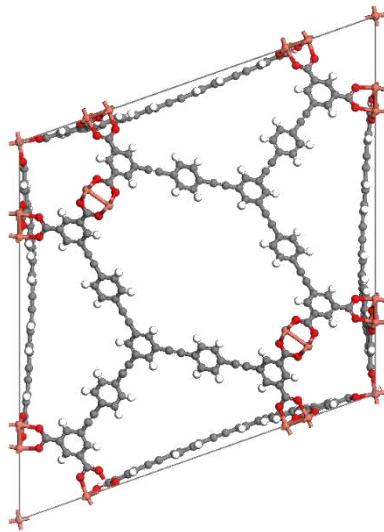
Utilizando-se das células combustíveis veiculares como foco de destino para o hidrogênio, tendo em mente os métodos de armazenamento de hidrogênio, o armazenamento por adsorção com nanotubos de carbono e com outros materiais porosos como adsorventes inorgânicos como zeólitas e estruturas metal-orgânicas (MOF's) se mostram os mais promissores e adequados. (TEDDS et al., 2011)

2.3 Materiais adsorventes e distribuição de energia potencial

MOF's são materiais cristalinos porosos compostos por metais ou óxidos metálicos como nódulos conectados por compostos orgânicos ligantes. Esses materiais possuem grandes áreas superficiais internas e uma grande variedade de possíveis estruturas com diferentes propriedades o que as tornam atrativas para adsorção de gases e outras aplicações como separações químicas e percebimento gasoso (GETMAN et al, 2011).

MOF's se mostram estruturas ideais para identificação de características de design para materiais funcionais avançados devido suas características de síntese. Entre suas características a natureza modular permite grande capacidade de ajuste sintético, proporcionando controle químico e estrutural fino e o design sintético criativo, torna propriedades como porosidade, estabilidade, morfologia de partículas e condutividade adaptáveis para aplicações específicas (Baumann et al, 2019).

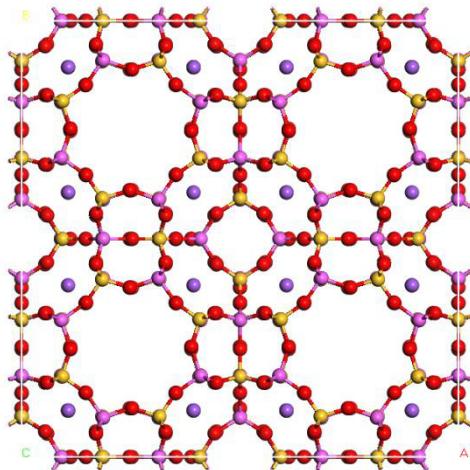
Figura 3 – Exemplo de uma MOF (GAGZEV)



Zeólitas são alumino silicatos cristalinos microporosos que possuem aplicação como catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos. Entre suas principais propriedades, têm-se seu tamanho de poros bem definidos, adaptabilidade de composição e estabilidade térmica. Essas estruturas podem ser categorizadas pelos tipos de nódulos presentes em estrutura, que podem ser diferentes de Si e Al em alguns casos, e pelas características de seus poros como tamanho e conectividade deles (PÉREZ-BOTELLA, VALENCIA e REY, 2022).

Propriedades como estruturas cristalinas homogêneas e porosas, suscetibilidade para modificações e propriedades físico-químicas contribuem na contínua expansão da aplicação de zeólitas como materiais para processos de adsorção, catálise, troca iônica e processos específicos como sensores. A razão silício-alumínio de uma zeólita proporciona bastante impacto em suas propriedades, afetando assim qual é o melhor tipo de aplicação para cada estrutura. Estruturas com alto teor de silício possuem maior estabilidade térmica e resistência a amorfização, enquanto estruturas com menor teor de silício possuem maior capacidade de troca iônica e hidrofilicidade. (KORDALA e WYSZKOWSKI, 2024)

Figura 4 – Exemplo de Zeólita (Linde_Type_A_hydrated)



A diferença entre MOF's e zeólitas se tem pelas suas composições, enquanto o primeiro são estruturas híbridas de sólidos orgânicos e inorgânicos, o segundo é composto apenas por elementos inorgânicos. Além disso, nos últimos anos MOF's tem ganhado um destaque maior que zeólitas em versatilidade pela sua diversidade de tamanho de poros e volume específico de poros que podem ser sintetizados, adicionalmente de sua grande área superficial (MARTÍNEZ et al, 2018).

A adsorção de hidrogênio por materiais porosos geralmente é resultado de interações fracas de Van der Waals entre as moléculas do gás e da superfície do material (TEDDS et al, 2011). É possível descrever sistemas de adsorção através do cálculo da energia de interação entre o adsorvato e o adsorvente em diversos pontos dentro de uma célula unitária, assim incorporando tanto informações espaciais como energéticas (BUCIOR et al, 2019).

Propriedades textuais como volume de poros e área superficial são as mais comuns propriedades características dos materiais, por carregarem informações de grande relevância, porém nos últimos anos estudos se vem diversificando formas de descrever essas relações considerando propriedades químicas em adição as textuais ou revisitando diferentes formas e definições de cálculos para poros como a distribuição de energia potencial (BUCIOR et al, 2019).

3 METODOLOGIA

3.1 Obtenção de dados

Para alimentar a rotina computacional arquivos do tipo “.cif” ou “.car” das estruturas MOF’s e zeólitas foram obtidas do site MOFX-DB (BOBBITT et al, 2023) e Database of Zeolite Structures (Baerlocher et al, 1996) para obtenção de propriedades geométricas e moleculares das estruturas.

Figura 5 – Exemplo de arquivo “.cif”

Atom Site Label	X	Y	Z	Occupancy
A11	0.06412	0.66568	0.08890	1.00
A12	-0.04423	0.83599	-0.15780	1.00
A13	-0.05070	0.43481	0.33580	1.00
P4	0.06413	0.55768	0.33630	1.00
P5	-0.05021	0.66685	-0.16220	1.00
P6	0.06624	0.83420	0.09420	1.00
P7	0.05740	0.62430	0.24630	1.00
P8	0.07540	0.58870	0.48780	1.00
P9	0.12730	0.51280	0.29830	1.00
P10	-0.00500	0.51620	0.32390	1.00
P11	-0.01510	0.65670	-0.01890	1.00

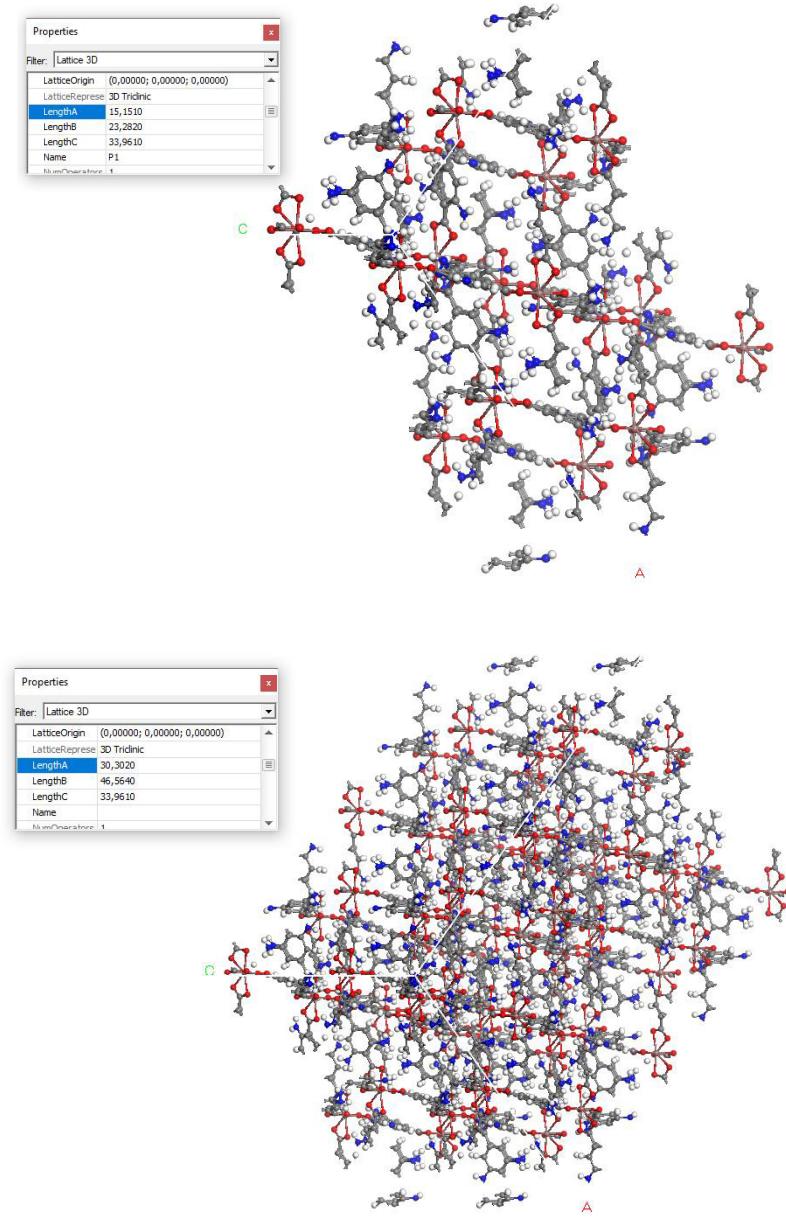
Os arquivos de entrada possuem as propriedades geométricas da estrutura, como dimensões e ângulos, assim como sua composição, simetria, posições e ligações de seus átomos. Para a execução da rotina são utilizadas as dimensões e ângulos da caixa de simulação, os átomos da estrutura com suas posições relativas e ligações de acordo como exibido na figura 5.

3.2 Rotina computacional

A execução do processo de obtenção das distribuições de energia potencial se deu através de um código em python que lê os dados presentes no arquivo de entrada, sendo ele “.cif” ou “.car”, verifica se as dimensões da caixa de simulação tem no mínimo 30 Å cada, padronização para as estruturas possuírem pelo menos o dobro do tamanho do cut-off escolhido de 12,8 Å, e caso não possuam, a caixa e seus átomos são replicados nas dimensões que não atendem o tamanho mínimo um número inteiro de vezes o suficiente para que o requisito seja

atendido.

Figura 6 – Ajuste no tamanho da caixa de simulação de uma MOF



O Ajuste de tamanho da caixa de simulação e a transformação das posições relativas dos átomos, presentes nos arquivos “.cif”, em posições absolutas seguem as regras de cristalografia por álgebra linear com uma matriz de transformada de base como mostrado na equação 1, onde A, B e C são as dimensões da caixa de simulação, α , β e γ são os ângulos da caixa de simulação, X, Y e Z são as coordenadas absolutas do átomo e x, y e z são as posições relativas do átomo.

Equação 1 – Transformação de base

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A & B * \cos(\gamma) & C * \cos(\beta) \\ 0 & B * \sin(\gamma) & C * \eta \\ 0 & 0 & C * (\sin(\beta)^2 - \eta^2)^{0,5} \end{vmatrix} \bullet \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

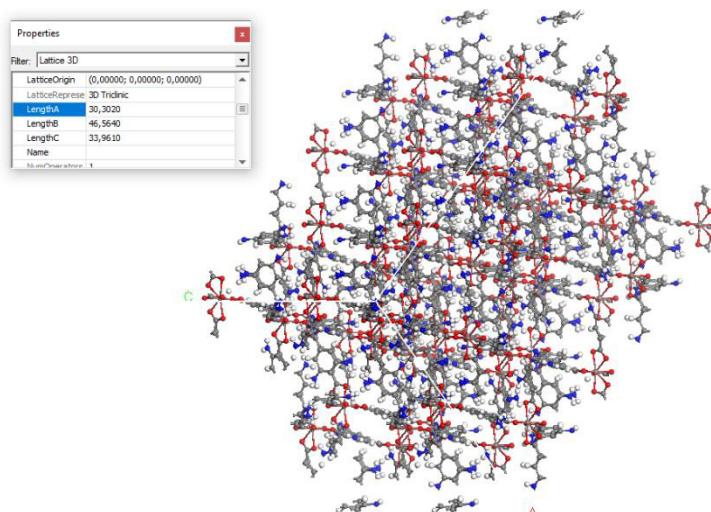


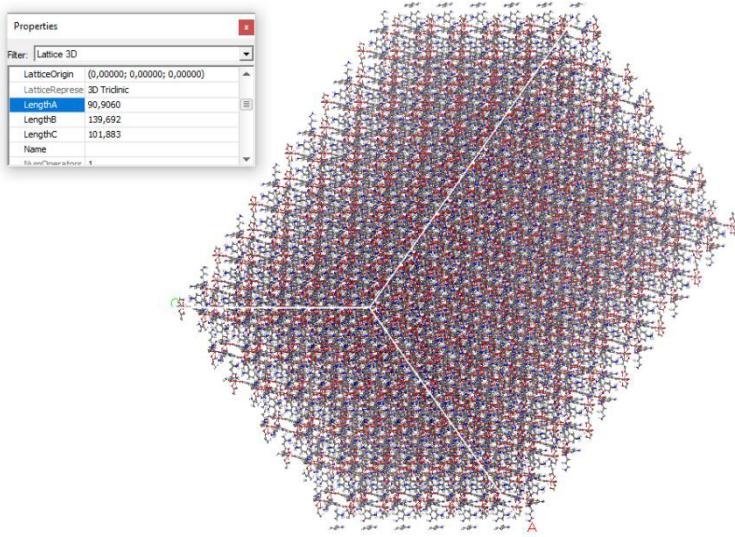
$$\begin{vmatrix} X = A * x + B * \cos(\gamma) * z + C * \cos(\beta) * z \\ Y = B * \sin(\gamma) * z + C * \eta \\ Z = C * (\sin(\beta)^2 - \eta^2)^{0,5} \end{vmatrix} \therefore \eta = (\cos(\alpha) - \cos(\gamma) * \cos(\beta)) / \sin(\gamma)$$

Paralelamente ao ajuste da caixa os campos de força utilizados, sendo esses o Universal Forcefield (UFF) (RAPPE, 1992) e UFF com parâmetros ajustados em consideração dos efeitos dos tamanhos de poros em zeólitas, tem seus parâmetros de interação intermolecular, profundidade do poço (e) e distância de potencial mínimo (r_0), organizados em uma tabela para facilitar a identificação de interações e cálculos envolvendo as regras de mistura de Lorentz-Berthelot para o cálculo do potencial de energia.

Em seguida, os átomos da caixa de simulação com tamanho ajustado são tipificados de acordo com a tabela feita das interações intermoleculares pelos campos de força para melhor identificação em processos futuros. No passo seguinte, 26 cópias da caixa de simulação são geradas em torno da caixa original para simular a continuidade da estrutura cristalina garantindo a condição de contorno periódica.

Figura 7 – Criação das cópias da caixa de simulação de uma MOF





Com as estruturas já preparadas para a análise, a estrutura do adsorvato é analisada e para cada estrutura são definidas “N” posições aleatórias dentro da caixa de simulação original para inserir o adsorvato como uma sonda, para estruturas de sondas não unitárias em cada posição a sonda será também rotacionada de forma aleatória.

Com esse sistema de estruturas e posições de sonda organizado, o código verifica paralelamente para cada ponto de sondagem os átomos da estrutura que estão dentro do cut-off e soma o potencial de Lennard-Jones 12-6 de todas essas interações para se ter o potencial energético de cada ponto da sonda. O potencial é calculado de acordo com a equação 2, onde ϵ é o poço de potencial calculado pela média geométrica dessa propriedade entre dois átomos, r_0 é a distância na qual o potencial se encontra no mínimo calculado pela média aritmética dessa propriedade entre dois átomos e r é a distância entre um átomo da estrutura e o da sonda.

Equação 2 – Potencial de Lennard-Jones 12-6

$$P(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

$$\therefore \epsilon = (\epsilon_i * \epsilon_j)^{0,5} \quad \therefore r_0 = \frac{r_{0,i} + r_{0,j}}{2}$$

$$\therefore r = \left((X_{probe} - X_{struct.})^2 + (Y_{probe} - Y_{struct.})^2 + (Z_{probe} - Z_{struct.})^2 \right)^{0,5}$$

Com os resultados obtidos são criados histogramas de energia com a frequência de pontos nos intervalos de potenciais energéticos negativos, assim obtendo a distribuição energética da estrutura que a categoriza. Por fim os mesmos dados que geram os histogramas

são repassados para uma planilha Excel para análise quantitativa e geram gráficos colorimétricos 3D para clareza visual da distribuição energética das estruturas. O código também tem a capacidade de criar gráficos colorimétricos 2D da estrutura por camadas no eixo Z, porém esse método necessita de um número de pontos de sondagem muito maior que “N”, assim exigindo maior tempo computacional, esse método é utilizado apenas em casos em que se deseja analisar poucas estruturas.

3.3 Ferramentas utilizadas

O software Materials Studios foi utilizado para visualização clara das estruturas e no início do desenvolvimento da rotina de computação para auxílio no entendimento no tratamento de replicações da caixa de simulação e organização do arquivo “.cif” quando a rotina não possuía capacidade de lidar com simetrias mais complexas.

O python foi a principal ferramenta no desenvolvimento deste trabalho toda a rotina computacional e geração de resultados foi feita nele com auxílio de suas bibliotecas, onde cada uma delas teve sua função em um tipo de atividade diferente do código:

- Funções matemáticas: numpy, math e random;
- Organização de dados: pandas;
- Geração de gráficos: matplotlib e plotly;
- Paralelização da rotina: joblib;
- Informações de cristalografia: pyxtal;
- Manipulação de arquivos externos: pathlib e PIL (pillow);

3.3.1 Funções matemáticas

Entre essas bibliotecas teve como destaque a numpy pelas funções de criação, cálculos e manipulação de dados em forma de matriz e funções trigonométricas, enquanto a biblioteca math teve como função o arredondamento de números e a random gera valores aleatórios dentro de intervalos definidos. Com essas bibliotecas que foi possível diminuir a complexidade e o tempo computacional nos ajustes nas caixas de simulação e da sonda, além do tratamento de dados com grande quantidade de valores.

3.3.2 Organização de dados

A biblioteca pandas tem como principal função a criação e manipulação de dados por dataframes, que são estruturas similares a planilhas de Excel com dados armazenados em células com linhas e colunas específicas, facilitando o armazenamento de grande quantidade de dados variados de forma organizada. Essa biblioteca que permitiu o armazenamento dos dados caixas de simulação, das sondas e dos resultados de distribuição de energia, além de permitir a exportação dessas tabelas de dados como planilhas Excel.

3.3.3 Geração de gráficos

Para a criação de gráficos mais simples como os de histogramas de energia potencial e os mapas colorimétricos 2D de malhas a biblioteca matplotlib foi utilizada devido suas simples, porém eficientes, funções para criação de gráficos 2D. No caso de gráficos com elementos mais complexos como os mapas colorimétricos 3D foi utilizado a biblioteca plotly devido sua grande diversidade de funções de customização gráfica e possibilidade de dinamicidade em seus gráficos que são salvos no formato “.html” para permitir essa visualização dinâmica.

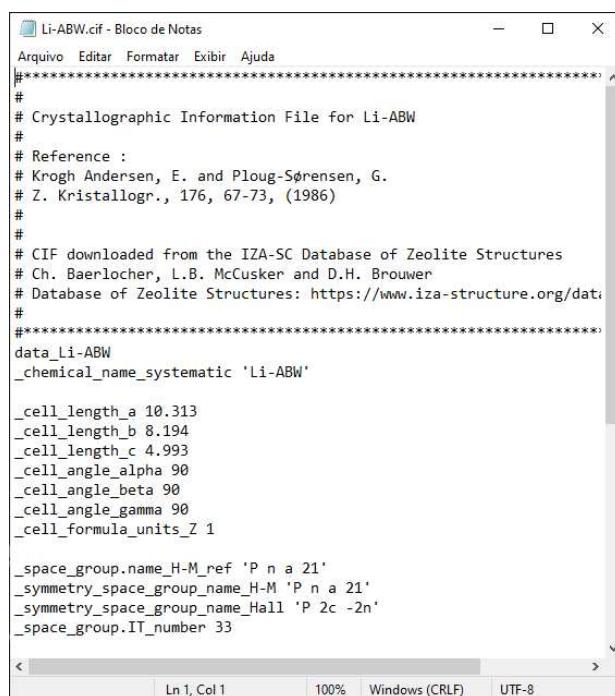
3.3.4 Paralelização da rotina

Para tornar o custoso processo presente nos passos que levam aos cálculos de potenciais energéticos de 100.000 pontos aleatórios para cada estrutura, foi utilizada a biblioteca joblib para permitir que “n” pontos aleatórios possam ser tratados em paralelo ao mesmo tempo, onde “n” depende da quantidade de processadores lógicos possam ser alocados para o processo, assim diminuindo consideravelmente o tempo necessário para o cálculo de todos os pontos.

3.3.5 Informações de cristalografia

Um dos principais passos presentes inicialmente no tratamento da caixa de simulação é a análise das simetrias utilizadas na alocação dos átomos presentes nela, enquanto alguns arquivos “.cif” explicitam as simetrias utilizadas, alguns codificam essas simetrias de acordo com um padrão cristalográfico como mostrado na figura 8, assim sendo necessário a utilização da biblioteca pyxtal para decodificação dessas simetrias permitindo o tratamento de dados.

Figura 8 – Arquivo “.cif” com simetrias codificadas



```

Li-ABW.cif - Bloco de Notas
Arquivo Editar Formatar Exibir Ajuda
#*****#
# Crystallographic Information File for Li-ABW
#
# Reference :
# Krogh Andersen, E. and Ploug-Sørensen, G.
# Z. Kristallogr., 176, 67-73, (1986)
#
#
# CIF downloaded from the IZA-SC Database of Zeolite Structures
# Ch. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Brouwer
# Database of Zeolite Structures: https://www.iza-structure.org/database
#
#*****#
data_Li-ABW
_chemical_name_systematic 'Li-ABW'

_cell_length_a 10.313
_cell_length_b 8.194
_cell_length_c 4.993
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 90
_cell_formula_units_Z 1

_space_group.name_H-M_ref 'P n a 21'
_symmetry_space_group_name_H-M 'P n a 21'
_symmetry_space_group_name_Hall 'P 2c -2n'
_space_group_IT_number 33

```

3.3.6 Manipulação de arquivos externos

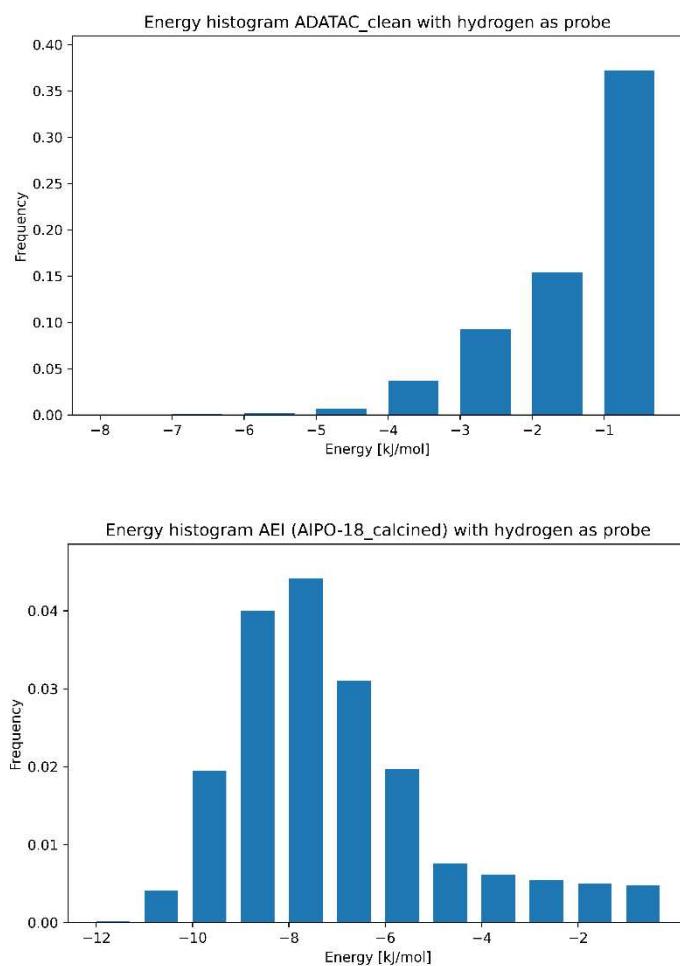
Para permitir a identificação e seleção de vários arquivos de um mesmo formato, no caso “.cif” e “.car”, dentro de uma pasta foi utilizado a biblioteca pathlib, assim permitindo uma maior segurança de que apenas os arquivos do tipo selecionado serão vistos pelo código e assim permitir que cada um passe pelo seu tratamento específico. Para a customização dos mapas colorimétricos 3D com os logos da Universidade Federal do Ceará (UFC) e o Laboratório 3D que possibilitaram e auxiliaram a criação deste trabalho foi utilizado da biblioteca PIL (pillow) para leitura e codificação de imagens.

4 RESULTADOS

Este trabalho gerou uma rotina que permitiu em torno de 3 semanas gerar histogramas de energia e mapas colorimétricos 3D de todas as MOFs do CoRE MOF 14 e todas as zeólitas do Database of Zeolite Structures. Com esses resultados foi possível utilizar dessa propriedade energética das estruturas para melhor caracterizá-las no âmbito de adsorção e depois alimentar redes neurais para treinamento de machine learning em outros trabalhos associados.

4.1 Histogramas de energia

Gráfico 1 – Exemplos de histogramas de energia de MOF e zeólita

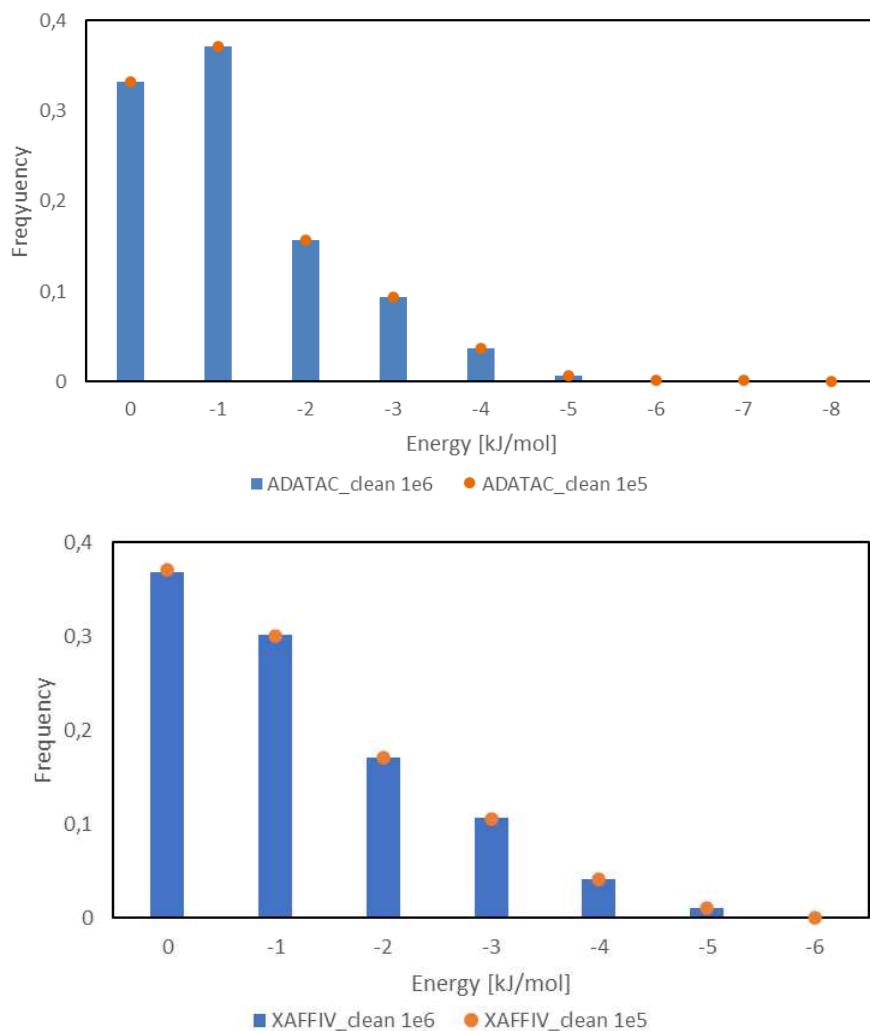


Os histogramas gerados analisam a frequência de pontos dentro de cada intervalo de potencial energético, assim caracterizando uma distribuição energética para cada estrutura. O código define o passo dos intervalos mostrados no eixo X de acordo com o valor máximo de energia da estrutura, onde a cada dezena arredondando para cima é adicionado mais um ao

passo. Esses dados de histograma também são transformados pela rotina em uma planilha Excel para melhor análise dos dados dessas estruturas.

O valor “N” de pontos de inserção da sonda foi definido como 100.000 após avaliar a precisão dos histogramas gerados para “N” nos valores de 10.000, 100.000 e 1.000.000 e os respectivos tempos computacionais da rotina, onde se mostrou que a partir de 100.000 os resultados apresentavam boa precisão e tempo computacional consideravelmente menor que 1.000.000 e sem apresentar diferenças significativas nos resultados como visto no gráfico 2 e na figura 9.

Gráfico 2 – Comparações de histogramas de MOF’s e zeólitas com diferentes “N” pontos



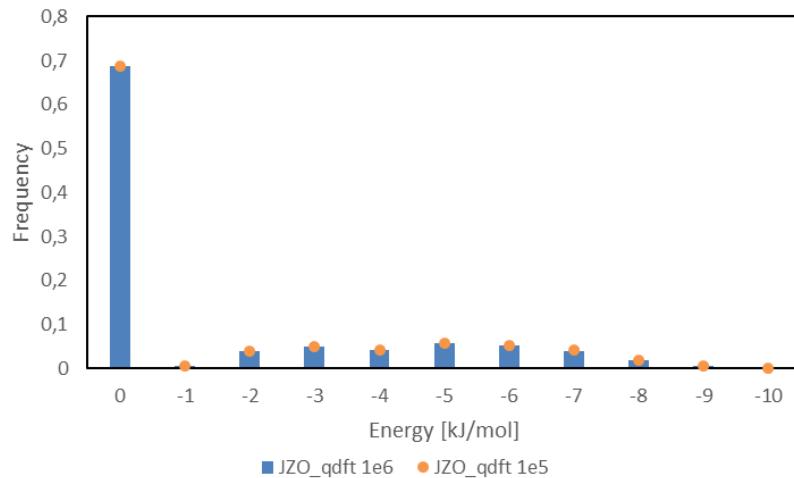


Figura 9 – Comparação de tempo de rotina para diferentes “N”

```
GAGZEV_clean adjusted with hydrogen as probe
[Parallel(n_jobs=4)]: Using backend ThreadingBackend with 4 concurrent workers.
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 2508 tasks      | elapsed:  0.7s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 16008 tasks      | elapsed:  4.1s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 38508 tasks      | elapsed:  9.9s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 70008 tasks      | elapsed: 18.0s

[Parallel(n_jobs=4)]: Done 100000 out of 100000 | elapsed: 25.9s finished

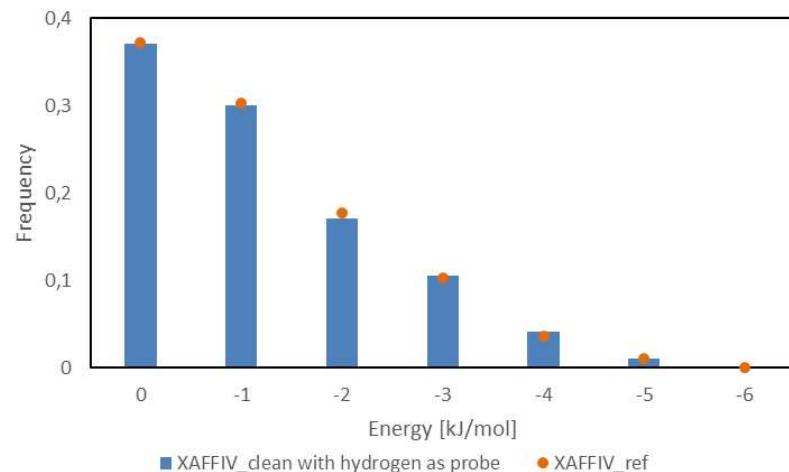
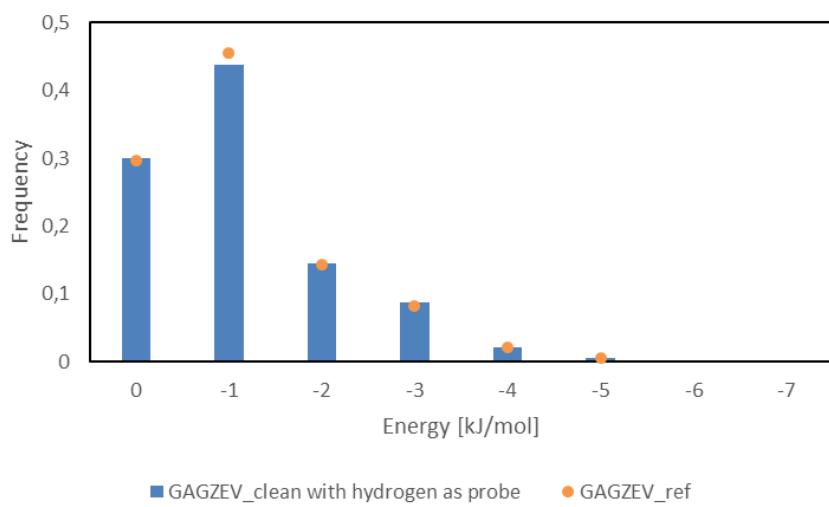
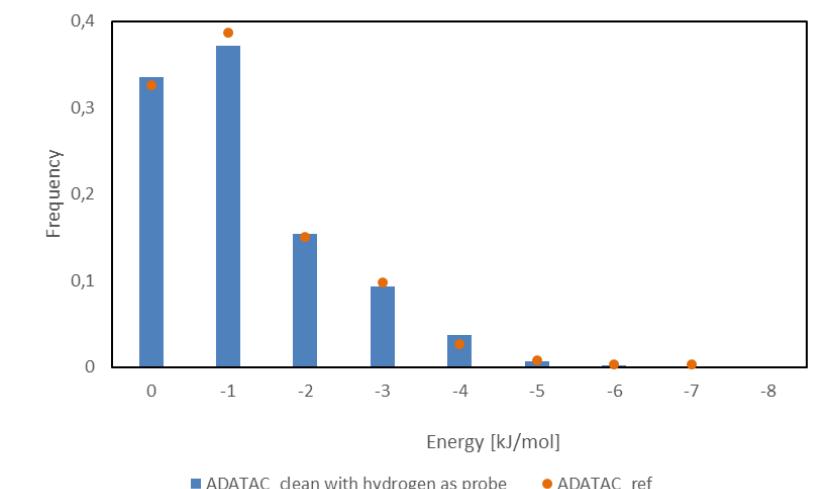
GAGZEV_clean adjusted with hydrogen as probe
[Parallel(n_jobs=4)]: Using backend ThreadingBackend with 4 concurrent workers.
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 2508 tasks      | elapsed:  0.7s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 16008 tasks      | elapsed:  4.2s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 38508 tasks      | elapsed: 10.0s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 70008 tasks      | elapsed: 17.8s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 110508 tasks     | elapsed: 27.4s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 160008 tasks     | elapsed: 39.4s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 218508 tasks     | elapsed: 54.1s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 286008 tasks     | elapsed: 1.2min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 362508 tasks     | elapsed: 1.5min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 448008 tasks     | elapsed: 1.9min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 542508 tasks     | elapsed: 2.3min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 646008 tasks     | elapsed: 2.7min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 758508 tasks     | elapsed: 3.2min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 880008 tasks     | elapsed: 3.8min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 1000000 out of 1000000 | elapsed: 4.3min finished

JZO_qdft adjusted with hydrogen as probe
[Parallel(n_jobs=4)]: Using backend ThreadingBackend with 4 concurrent workers.
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 2508 tasks      | elapsed:  3.9s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 16008 tasks      | elapsed: 22.0s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 38508 tasks      | elapsed: 50.4s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 70008 tasks      | elapsed: 1.5min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 100000 out of 100000 | elapsed: 2.1min finished

JZO_qdft adjusted with hydrogen as probe
[Parallel(n_jobs=4)]: Using backend ThreadingBackend with 4 concurrent workers.
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 2508 tasks      | elapsed:  3.4s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 16008 tasks      | elapsed: 19.4s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 38508 tasks      | elapsed: 48.1s
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 70008 tasks      | elapsed: 1.6min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 110508 tasks     | elapsed: 2.4min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 160008 tasks     | elapsed: 3.6min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 218508 tasks     | elapsed: 4.9min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 286008 tasks     | elapsed: 6.7min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 362508 tasks     | elapsed: 8.4min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 448008 tasks     | elapsed: 10.1min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 542508 tasks     | elapsed: 12.1min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 646008 tasks     | elapsed: 14.3min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 758508 tasks     | elapsed: 16.8min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 880008 tasks     | elapsed: 19.6min
[Parallel(n_jobs=4)]: Done 1000000 out of 1000000 | elapsed: 22.3min finished
```

Foi possível verificar o nível de precisão dos resultados dos histogramas para MOFs devido ao trabalho de BUCCIOR et al, comparando os resultados dos histogramas disponibilizados por ele como no exemplo do gráfico 3 os dados “ADATAC_ref”, permitindo avaliar que a rotina demonstra precisão significativa em seus resultados.

Gráfico 3 – Comparação de histogramas de referência de MOF’s



4.2 Planilhas de Excel

Figura 10 – Planilha de dados para um conjunto de zeólitas

			C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V		
			name	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12	-13	-14	-15	-16	-17	-18		
2	0		ABW_qdft with hydrogen as probe	0.95501	0.00172	0.00188	0.00192	0.00214	0.00226	0.00219	0.00251	0.00262	0.00291	0.003	0.00352	0.0037	0.00418	0.00456	0.00352	0.00205	0.00001	0		
3	1		AEL_iza_qdft with hydrogen as probe	0.8139	0.00439	0.00453	0.00517	0.00611	0.00736	0.01968	0.03013	0.04454	0.04105	0.01879	0.00418	0.00017	0	0	0	0	0	0	0	
4	2		AEL_qdft with hydrogen as probe	0.92748	0.00179	0.00219	0.0023	0.00228	0.00313	0.00328	0.00376	0.00456	0.00679	0.02209	0.01552	0.0045	0.00038	0	0	0	0	0	0	0
5	3		AEN_qdft with hydrogen as probe	0.95196	0.00189	0.00259	0.0025	0.00233	0.00229	0.00269	0.00273	0.0032	0.00334	0.0038	0.00383	0.00456	0.00511	0.00579	0.00135	0	0	0	0	0
6	4		AFO_iza_qdft with hydrogen as probe	0.93333	0.00175	0.00185	0.00226	0.00242	0.00289	0.00293	0.00343	0.00435	0.00597	0.02015	0.01559	0.00308	0	0	0	0	0	0	0	0
7	5		AFT_iza_qdft with hydrogen as probe	0.81842	0.00468	0.00438	0.00563	0.00579	0.00616	0.02333	0.03542	0.03998	0.02818	0.01634	0.00422	0.00378	0.00015	0	0	0	0	0	0	0
8	6		AFX_iza_qdft with hydrogen as probe	0.82441	0.00473	0.00492	0.0054	0.0063	0.01116	0.02646	0.04013	0.03351	0.02232	0.0174	0.00361	0.00513	0.00018	0	0	0	0	0	0	0
9	7		APC_iza_qdft with hydrogen as probe	0.94148	0.00226	0.00256	0.00289	0.00291	0.00313	0.00315	0.00344	0.00385	0.00431	0.0047	0.0056	0.00643	0.00726	0.00544	0.00059	0	0	0	0	0
10	8		APD_iza_qdft with hydrogen as probe	0.98426	0.00111	0.00118	0.00105	0.00117	0.00119	0.00119	0.00121	0.00121	0.00127	0.00108	0.00096	0.00107	0.00072	0.00023	0	0	0	0	0	0
11	9		AST_iza_qdft with hydrogen as probe	0.86181	0.00297	0.00324	0.00334	0.0039	0.0042	0.00456	0.00591	0.01008	0.01942	0.03068	0.04716	0.03333	0	0	0	0	0	0	0	0
12	10		ASV_iza_qdft with hydrogen as probe	0.92929	0.00632	0.00781	0.01069	0.01669	0.01765	0.03463	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	11		ATN_qdft with hydrogen as probe	0.92378	0.00203	0.00221	0.0026	0.00289	0.00304	0.00347	0.00411	0.00437	0.00474	0.00622	0.0105	0.00529	0.00475	0	0	0	0	0	0	0
14	12		ATT_iza_qdft with hydrogen as probe	0.89188	0.00392	0.00398	0.00592	0.00413	0.00497	0.00526	0.00652	0.00763	0.00896	0.01228	0.02717	0.0157	0.00326	0.00044	0	0	0	0	0	0
15	13		ATT_iza_qdft with hydrogen as probe	0.96463	0.00126	0.00134	0.00144	0.00131	0.00149	0.00154	0.00161	0.00188	0.00214	0.00197	0.0024	0.0026	0.00247	0.00251	0.00285	0.00321	0.00295	0.00004	0	
16	14		AVE_iza_qdft with hydrogen as probe	0.86461	0.00363	0.00366	0.0038	0.00449	0.00512	0.00596	0.008	0.0181	0.03219	0.02752	0.01891	0.00345	0.00015	0.00016	0.0001	0.00008	0.00005	0	0	
17	15		AWO_qdft with hydrogen as probe	0.92291	0.00221	0.00207	0.00275	0.00299	0.00298	0.00395	0.004	0.00442	0.00508	0.00617	0.00721	0.00307	0.00203	0.00227	0	0	0	0	0	0
18	16		AWW_qdft with hydrogen as probe	0.8722	0.00337	0.00309	0.00324	0.00397	0.00396	0.00494	0.0062	0.01638	0.02504	0.03762	0.01834	0.00165	0	0	0	0	0	0	0	0
19	17		BIK_qdft with hydrogen as probe	0.97275	0.00106	0.00125	0.00128	0.00118	0.00118	0.00143	0.00157	0.00169	0.00173	0.00185	0.00198	0.00251	0.00256	0.00261	0.00183	0.00072	0	0	0	
20	18		BKJ_qdft with hydrogen as probe	0.96685	0.00128	0.00148	0.00147	0.00159	0.0017	0.0018	0.00207	0.00217	0.00241	0.00245	0.00245	0.00296	0.00324	0.00281	0.00243	0.00127	0	0	0	
21	19		CD0_qdft with hydrogen as probe	0.91784	0.00249	0.00323	0.00279	0.00308	0.00376	0.00375	0.0044	0.00511	0.00537	0.00705	0.00999	0.00249	0.00654	0.00001	0	0	0	0	0	0
22	20		CHA_cations with hydrogen as probe	0.84668	0.00353	0.00395	0.00441	0.00478	0.00527	0.00694	0.01732	0.02899	0.0342	0.02799	0.01209	0.00883	0	0	0	0	0	0	0	0
23	21		CH4_qdft_sem_cations with hydrogen as probe	0.81469	0.00433	0.00471	0.00527	0.00602	0.00708	0.01766	0.03077	0.04352	0.03845	0.02384	0.00566	0	0	0	0	0	0	0	0	
24	22		CHI_iza with hydrogen as probe	0.97589	0.00194	0.00204	0.00253	0.00237	0.00311	0.0036	0.00382	0.00512	0.00612	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	23		LI-ABW_qdft with hydrogen as probe	0.96435	0.00149	0.00167	0.0018	0.0019	0.00204	0.00199	0.0023	0.00227	0.00266	0.00249	0.00285	0.00323	0.0038	0.00391	0.00165	0	0	0	0	0
26	24		LTAS3_Si_Al_0_q with hydrogen as probe	0.73092	0.00471	0.0057	0.0258	0.05925	0.04176	0.049	0.0761	0.02203	0.00452	0.0002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	25		LTAS3_Si_Al_1_q with hydrogen as probe	0.77605	0.00413	0.00453	0.01297	0.03184	0.03465	0.03736	0.04439	0.05274	0.00139	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	26		LTAS3_Si_Al_2_q with hydrogen as probe	0.73959	0.00442	0.00505	0.01861	0.03395	0.03851	0.04165	0.05881	0.05188	0.0057	0.0187	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29	27		LTAS3_Si_Al_5_q with hydrogen as probe	0.73536	0.00459	0.00529	0.02228	0.03827	0.03981	0.04404	0.06902	0.03435	0.00614	0.00085	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	28		MVY70_m with hydrogen as probe	0.95762	0.00151	0.00169	0.0017	0.00175	0.00172	0.0021	0.00184	0.00245	0.00274	0.00296	0.00359	0.00366	0.00435	0.00571	0.00453	0.00008	0	0	0	0
31	29		MVY_iza_Li with hydrogen as probe	0.9787	0.00064	0.00082	0.00104	0.0009	0.00111	0.00099	0.00113	0.00112	0.00113	0.00138	0.00214	0.00226	0.00257	0.0024	0.00014	0	0	0	0	0
32	30		SiO2_qdft with hydrogen as probe	0.86554	0.00160	0.00163	0.00217	0.00203	0.00237	0.00254	0.00323	0.00373	0.00416	0.00513	0.00525	0.00526	0.00531	0.00535	0.00539	0.00541	0.00543	0.00545	0.00547	

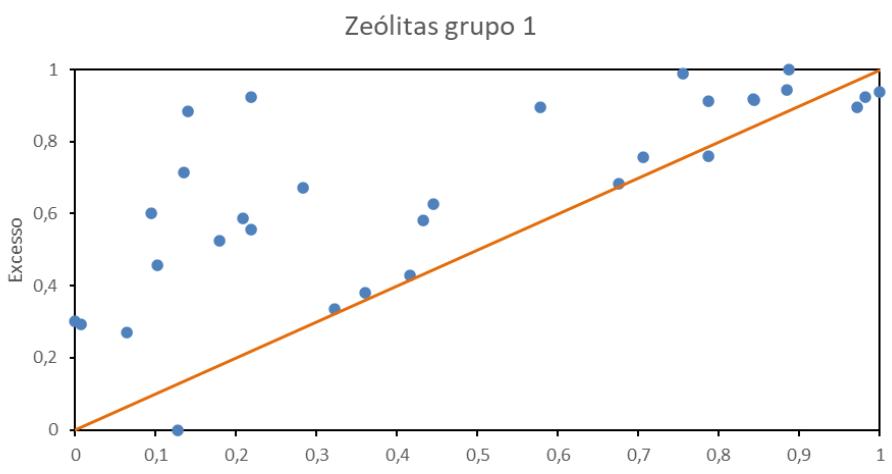
A rotina computacional organiza os dados das estruturas analisadas da forma que a figura 10 demonstra, de forma que permite verificar de forma mais precisa e quantitativa os dados dos gráficos de histograma de energia. Com esses dados foram avaliadas tentativas de associações de propriedades físicas das estruturas, vistas na figura 11, com dados de adsorção em excesso.

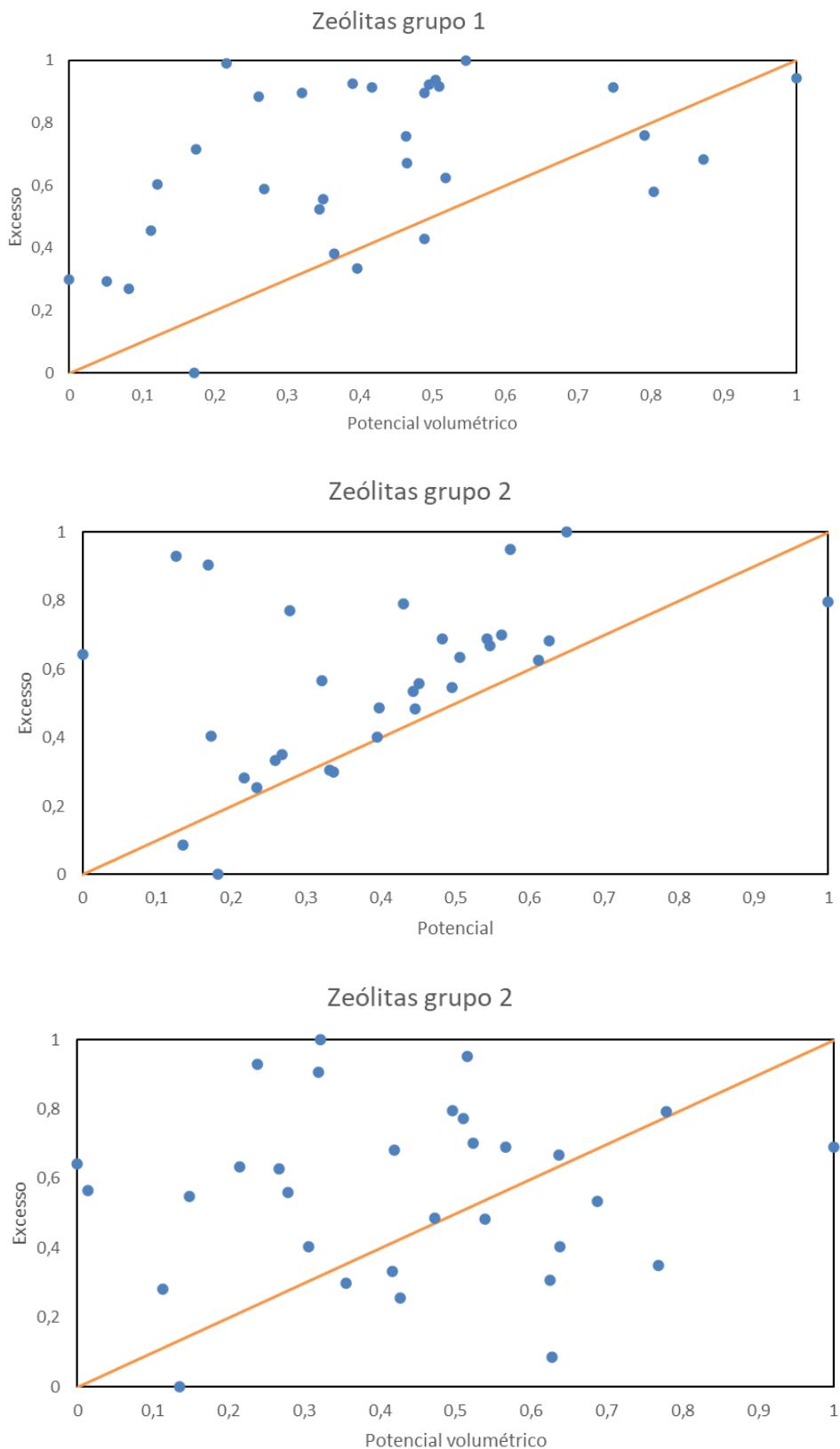
As associações tiveram como objetivo verificar se havia alguma relação direta dessas propriedades que permitisse avaliar diretamente o potencial de adsorção na estrutura. O que se mostrou inconclusivo na forma avaliada, pois a tentativa de reduzir os dados do histograma para um único valor não conseguiram de forma eficaz representar as propriedades espaciais também captadas na distribuição de energia potencial, porém ainda assim essas associações mostraram possuir certa tendência entre as propriedades, como exibido no gráfico 4. Dessa forma comprovando que a distribuição de energia potencial tem capacidade de caracterizar estruturas e auxiliar na escolha de estruturas que possuem bom potencial de adsorção.

Figura 11 – Tentativa de associações de propriedades em zeólitas

		Histogram - Grupo 1.xlsx - Excel																			
		Arquivo	Página Inicial	Inserir	Layout da Página	Fórmulas	Dados	Revisão	Exibir	Desenvolvedor	Ajuda	?	Diga-me o que você deseja fazer								
R5																					
1	-7	-8	-9	-10	-11	-12	-13	-14	-15	-16	-17	-18	Volume (Ang)	Potencial (kJ/mol)	Potencial volumétrico (kJ/mol*Ang)	Exc. (mol/k)	Potencial normalizada	Exc. Normalizada			
2	0,00251	0,00262	0,00291	0,0033	0,00352	0,00337	0,00418	0,00456	0,00352	0,00205	0,00001	0	40523,73458	-0,42903	-1,05871E-05	3,374678	0,218888866	0,924984948			
3	0,03013	0,04454	0,04105	0,01879	0,00418	0,00017	0	0	0	0	0	0	58352,54682	-1,38088	-2,36644E-05	3,443058025	0,884986698	0,943753603			
4	0,00376	0,00456	0,00679	0,02203	0,01552	0,0045	0,00038	0	0	0	0	0	62809,73059	-0,63143	-1,00531E-05	1,391252607	0,360527365	0,380581235			
5	0,00273	0,0032	0,00334	0,00384	0,00383	0,00456	0,00511	0,00579	0,00135	0	0	0	44199,46093	-0,42924	-9,71143E-06	2,030848451	0,219035823	0,556135263			
6	0,00343	0,00435	0,00597	0,02015	0,01559	0,00308	0	0	0	0	0	0	53775,52854	-0,57643	-1,07192E-05	1,224807024	0,322038643	0,334895834			
7	0,03542	0,03998	0,02818	0,01634	0,00422	0,00378	0,00015	0	0	0	0	0	100477,6552	-1,32046	-1,31418E-05	3,349393083	0,842707087	0,918099673			
8	0,04013	0,03351	0,02232	0,01174	0,00361	0,00513	0,00018	0	0	0	0	0	68004,52441	-1,24141	-1,82548E-05	3,329627641	0,787388295	0,912619628			
9	0,00344	0,00385	0,00438	0,00447	0,0056	0,00643	0,00726	0,00544	0,00059	0	0	0	42693,14952	-0,52106	-1,22048E-05	2,449303179	0,283209096	0,670991252			
10	0,00115	0,00128	0,00127	0,00108	0,0009	0,00107	0,00072	0,00023	0	0	0	0	51623,22459	-0,11624	-2,2517E-06	1,099001914	0	0,300365288			
11	0,00531	0,01008	0,01942	0,03068	0,04716	0,00333	0	0	0	0	0	0	64732,37599	-1,24154	-1,91796E-05	2,777598386	0,787479269	0,761100571			
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50267,59505	-0,29776	-5,9235E-06	0,004681309	0,127026781	0			
13	0,00411	0,00437	0,00474	0,00622	0,0105	0,0217	0,00475	0	0	0	0	0	55917,73895	-0,71115	-1,27178E-05	1,565288473	0,41631502	0,42834999			
14	0,00652	0,00763	0,00898	0,01226	0,0157	0,00326	0,00044	0	0	0	0	0	103592,26954	-0,9423	-9,0562E-06	3,271938835	0,578072625	0,896785407			
15	0,00161	0,00188	0,00214	0,00197	0,0024	0,00247	0,00251	0,00285	0,00321	0,00295	0,0008	0	38651,66233	-0,37177	-9,61847E-06	1,912191585	0,178818606	0,523566742			
16	0,008	0,0181	0,03219	0,02752	0,01891	0,00345	0,00015	0,0016	0,0001	0,00008	0,00005	0	92456,10954	-1,12463	-1,21639E-05	2,760124742	0,70566624	0,756304466			
17	0,004	0,00442	0,00508	0,00617	0,00721	0,01037	0,02013	0,00227	0	0	0	0	37694,78239	-0,73373	-1,9465E-05	2,121914465	0,43211639	0,581130744			
18	0,0062	0,01638	0,03504	0,03762	0,01834	0,0165	0	0	0	0	0	0	51692,85403	-1,08213	-2,09338E-05	2,48917792	0,675924954	0,681935931			
19	0,00169	0,00173	0,002	0,00185	0,00198	0,00251	0,00256	0,00261	0,00183	0,00072	0	0	51830,61873	-0,25155	-4,85331E-06	2,199311768	0,094689256	0,602347037			
20	0,00207	0,00174	0,00241	0,00245	0,00245	0,00296	0,00324	0,00281	0,00243	0,00127	0	0	51828,65209	-0,50861	-5,97372E-06	2,607710158	0,135319551	0,714470245			
21	0,0044	0,00511	0,00537	0,00705	0,00999	0,02459	0,00654	0,00001	0	0	0	0	56374,04299	-0,75158	-1,3332E-05	2,283456509	0,44460773	0,615470239			
22	0,01732	0,02899	0,03422	0,02799	0,01209	0,00083	0	0	0	0	0	0	17405,454708	-1,19576	-6,87007E-06	3,608970253	0,755442655	0,98929561			
23	0,03077	0,04352	0,03845	0,02384	0,00366	0	0	0	0	0	0	0	99414,43432	-1,38326	-1,39141E-05	3,647980478	0,88665421	1			
24	0,00382	0,00568	0,00108	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37539,57588	-0,1256	-3,3458E-06	1,072476936	0,006550081	0,293084805			
25	0,00232	0,00227	0,00261	0,00249	0,00285	0,00323	0,00338	0,00391	0,00165	0	0	0	40505,47939	-0,31675	-7,81939E-06	3,228069583	0,140315887	0,884744328			
26	0,0761	0,02203	0,00452	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	118443,11	-1,50497	-1,27063E-05	3,270316123	0,97182655	0,89634001			
27	0,04436	0,05274	0,00139	0	0	0	0	0	0	0	0	0	118443,1	-1,32174	-1,11939E-05	3,336832756	0,843602824	0,914597263			
28	0,05881	0,05188	0,0057	0,00187	0	0	0	0	0	0	0	0	118443,11	-1,54523	-1,30462E-05	3,418879234	1	0,937117093			
29	0,06902	0,03435	0,00614	0,00085	0	0	0	0	0	0	0	0	118443,11	-1,52008	-1,28338E-05	3,37108727	0,982400157	0,92399932			
30	0,00184	0,00245	0,00274	0,00296	0,00359	0,00366	0,00435	0,00571	0,00453	0,00008	0	0	51833,47138	-0,41406	-7,98827E-06	2,147502717	0,208412935	0,588154118			
31	0,00113	0,00113	0,00112	0,00153	0,00138	0,00214	0,00226	0,00257	0,0024	0,00014	0	0	51833,47138	-0,20728	-9,99896E-06	0,98602046	0,068709333	0,269356891			
32	0,00258	0,00277	0,00273	0,00026	0,00113	0,00058	0	0	0	0	0	0	51833,47138	-0,36164	-1,668810187	0,101750187	0,101750187	0,101750187			

Gráfico 4 – Associações de propriedades normalizadas para zeólitas





Como visto no gráfico 4, foi testado a associação da energia potencial média da estrutura obtida através do somatório do produto das frequências pelos intervalos de energia e essa propriedade volumétrica com a quantidade máxima de adsorção em excesso da estrutura,

com todos os valores normalizados. A adsorção máxima em excesso, propriedade essa que se refere a adsorção da molécula de adsorvato desconsiderando quaisquer outros elementos ocupantes, foi obtida para pressões diferentes para cada estrutura, no intervalo de 50 a 35000 kPa.

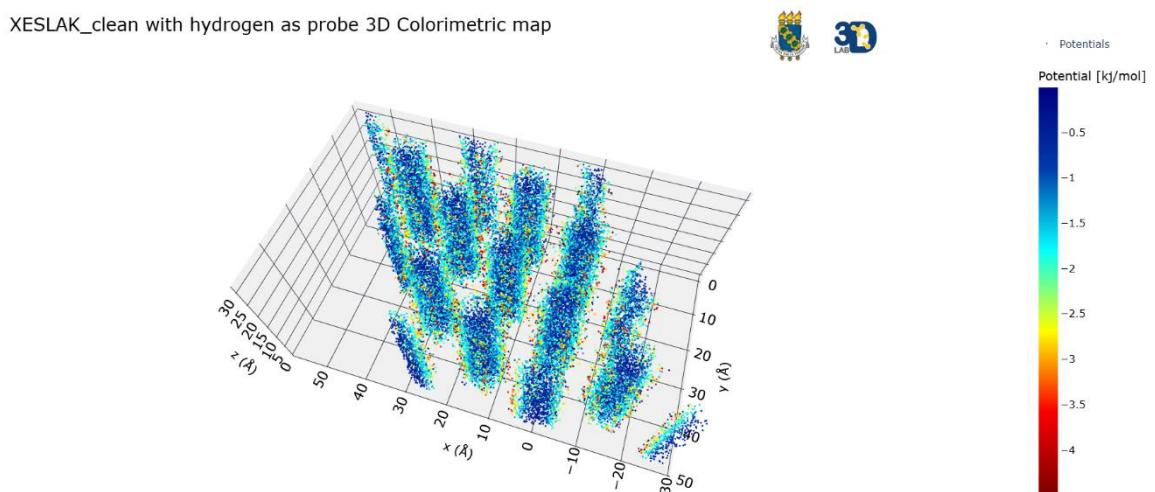
Figura 12 – Comparação de top 10 para zeólitas

Zeólitas grupo 1		
Excesso	Energia potencial média	Energia potencial média volumétrica
CHA_qdft_sem_cations	LTAS3_Si_Al_2_q	AEI_iza_qdft
CHA_cations	LTAS3_Si_Al_5_q	AWW_qdft
AEI_iza_qdft	LTAS3_Si_Al_0_q	AWO_qdft
LTAS3_Si_Al_2_q	CHA_qdft_sem_cations	AST_iza_qdft
ABW_qdft	AEI_iza_qdft	AFX_iza_qdft
LTAS3_Si_Al_5_q	LTAS3_Si_Al_1	CHA_qdft_sem_cations
AFT_iza_qdft	AFT_iza_qdft	CDO_qdft
LTAS3_Si_Al_1	AST_iza_qdft	AFT_iza_qdft
AFX_iza_qdft	AFX_iza_qdft	LTAS3_Si_Al_2_q
ATT_iza_qdft	CHA_cations	LTAS3_Si_Al_5_q

Zeólitas grupo 2		
Excesso	Energia potencial média	Energia potencial média volumétrica
BOZ_qdft	NaX_sholl	CSV_qdft
AFR_iza	BOZ_qdft	BPH_M_qdft_Na_0
Can_iza2_Si_Al_2	JZO_qdft	CGF_qdft
Can_iza_Si_Al_5	IRR_QDFT	EZT_qdft
NaX_sholl	AFR_iza	AFL_iza
BPH_M_qdft_Na_0	DFO_qdft	_CON_qdft
CAN_Si_Al_1_Na_0	_CON_qdft	CZP
DFO_qdft	CSV_qdft	DON_qdft
CSV_qdft	BOG_iza_qdft	TSC_ok
TSC_ok	EWT_qdft	IFO_QDFT

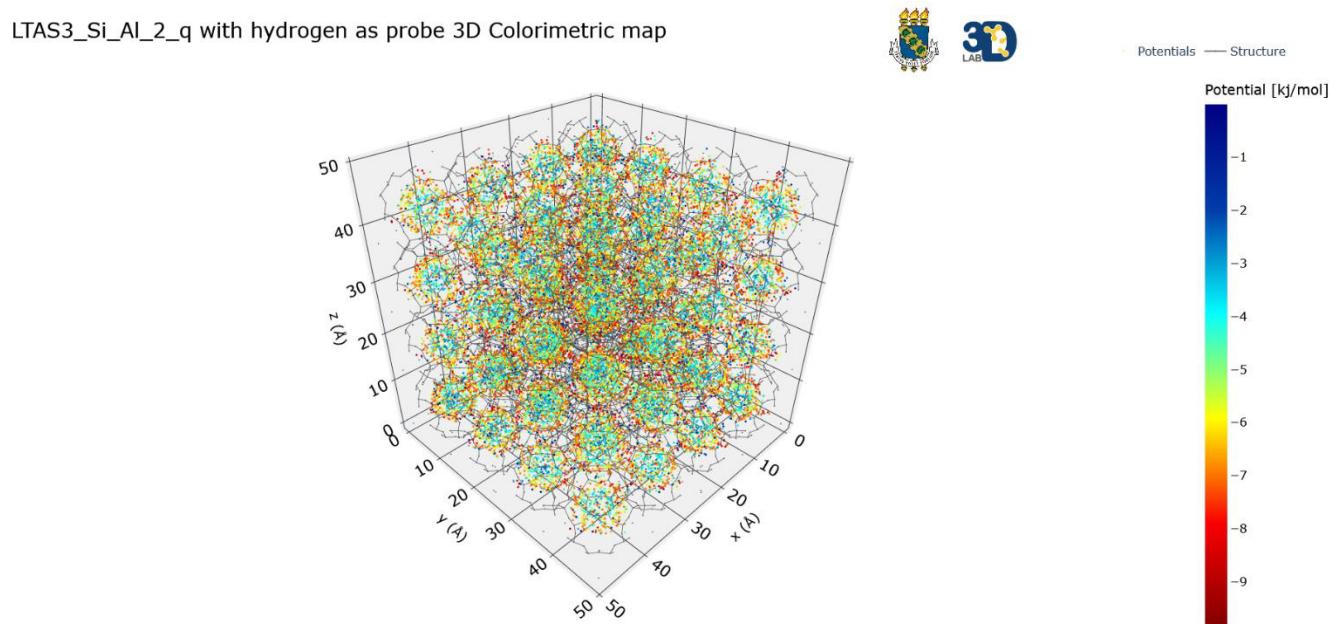
4.3 Mapas colorimétricos 3D

Figura 13 – Mapa colorimétrico de MOF sem o esqueleto da estrutura



Também são gerados pela rotina mapas colorimétricos dinâmicos 3D no formato “.html”, permitindo uma visualização da distribuição de energia nas estruturas de forma mais intuitiva. Caso o arquivo “.cif” utilizado na análise da estrutura também forneça as ligações da estrutura a rotina consegue graficar a estrutura em conjunto com sua distribuição de energia e devido a dinamicidade do formato “.html” é possível isolar a visualização de cada parte escondendo a outra, clicando na legenda (“Potentials” ou “Structure”) do elemento que deseja esconder.

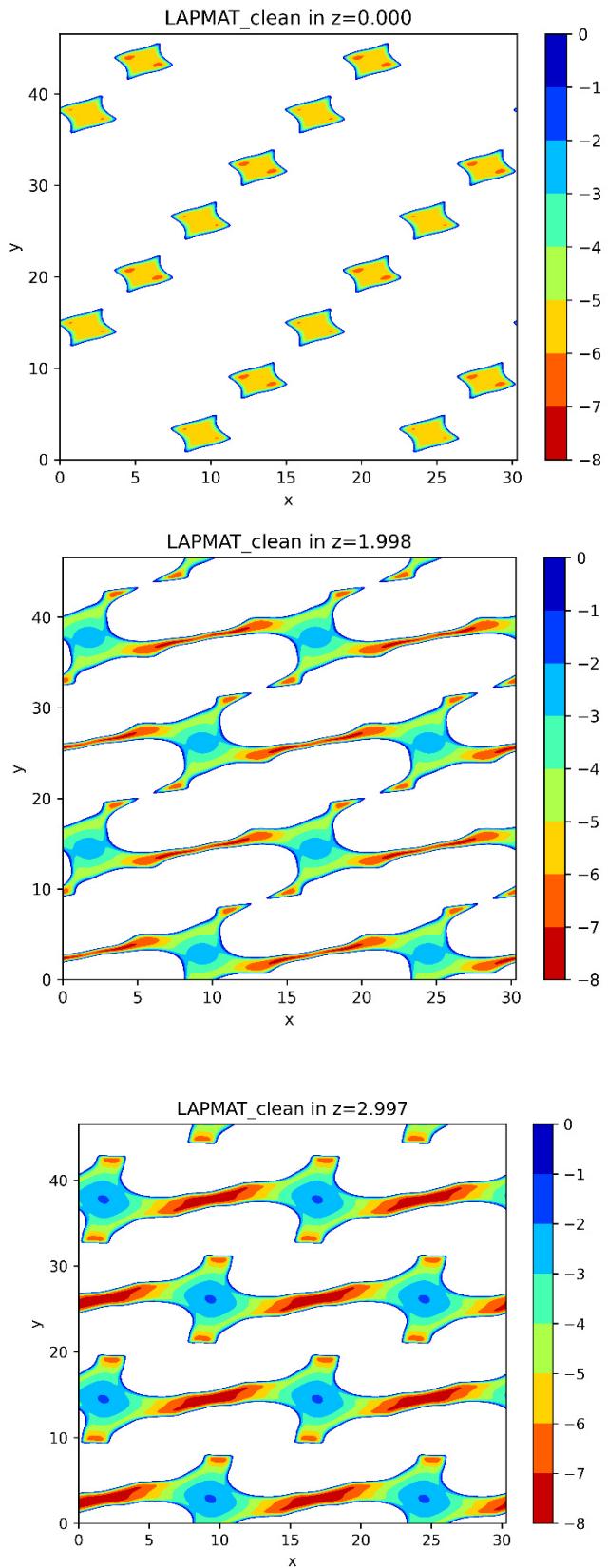
Figura 14 – Mapa colorimétrico de zeólita com o esqueleto da estrutura



4.4 Mapas colorimétricos 2D

Possuem a mesma função do mapa colorimétrico 3D, porém por focar a vista em camadas no eixo Z, permite ter uma visão mais detalhadas de algumas zonas. Entretanto como dito anteriormente, devido a grande quantidade de tempo computacional é utilizado com menor frequência.

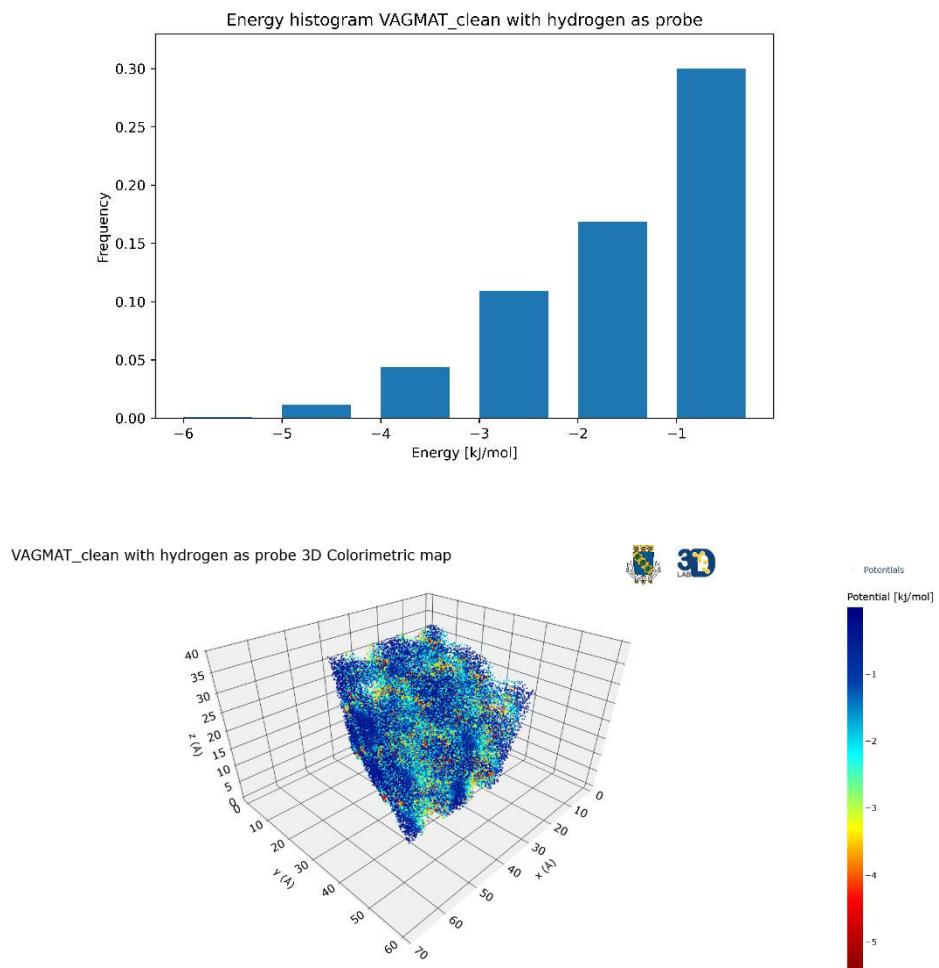
Figura 15 – Exemplo de mapas colorimétricos 2D com múltiplas camadas de uma MOF

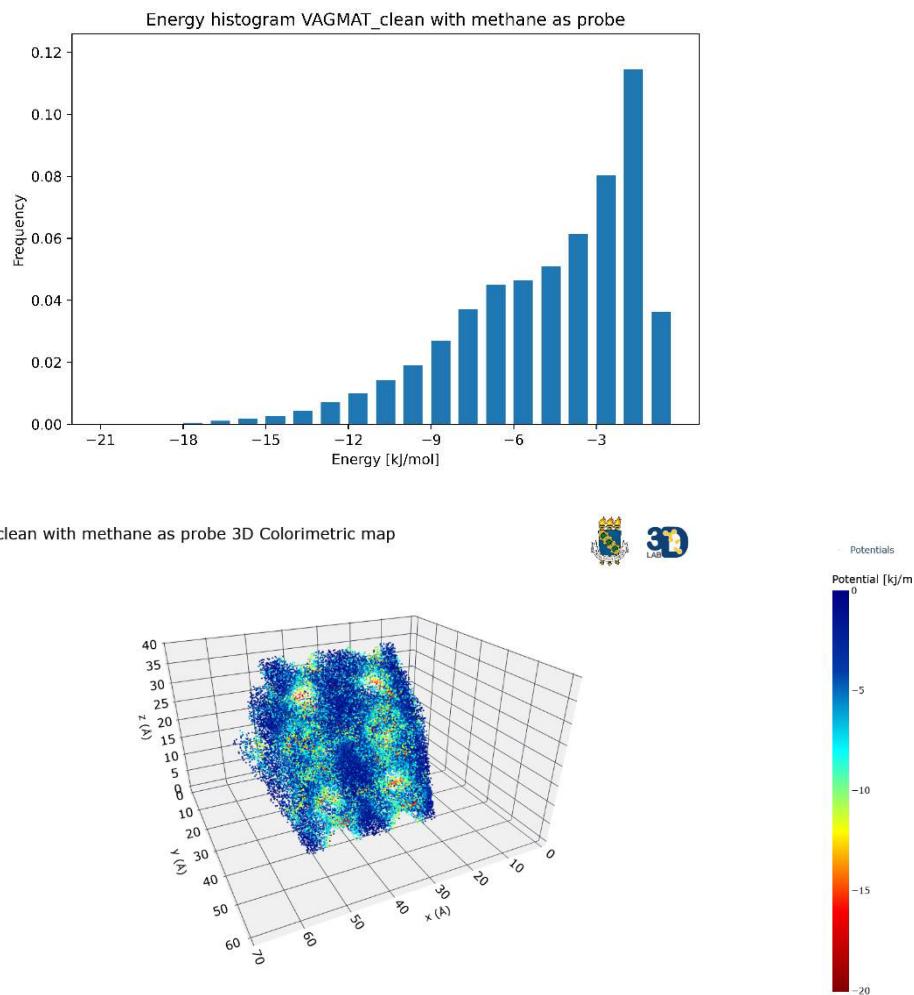


4.5 Exemplo de resultados com outro tipo de sonda

Foi testado o metano como uma sonda para avaliar a flexibilidade do código, já que diferente do hidrogênio que foi tratado como um átomo unitário, ou seja, a molécula de H₂ é representado como apenas um átomo de H porém utilizando as propriedades de uma molécula de H₂, o metano foi tratado propriamente como molécula com interações átomo-átomo e assim cada átomo presente nele teve sua posição e propriedades levada em consideração. Esse tratamento provou-se aumentar o tempo computacional, como exemplo a VAGMAT que custava 50 segundos para seus cálculos utilizando hidrogênio como sonda, levou 3,5 minutos com o metano como sonda, porém mostra-se efetivo.

Figura 16 – Exemplos de comparação de resultados com diferentes sondas para uma MOF





5 CONCLUSÃO

A rotina computacional se provou bastante capaz no cálculo das distribuições de energias potenciais, possuindo boa capacidade de flexibilidade com arquivos de entrada com padrões diferentes e diferentes moléculas sonda, apresenta diferentes tipos de resultados para entendimento da caracterização energética da estrutura de forma clara e objetiva. Foi possível aplicar a rotina para MOF's e zeólitas e a rotina conseguir os diferenciar, permitindo assim a execução do tratamento adequado.

Tendo em vista todos os resultados obtidos, foi notado que a distribuição de energia potencial possui capacidade de caracterizar as estruturas carregando tanto propriedades energéticas como espaciais. Tal capacidade proporciona a possibilidade de seu uso como uma propriedade relevante na análise de capacidade de adsorção de uma estrutura, como foi percebido tanto no trabalho de Buccior et al, como no trabalho de “Energy histograms as features for machine learning to predict adsorption in zeolite” apresentado no 15º encontro

brasileiro de adsorção (EBA), na qual o uso dessa propriedade como um descritor de machine learning possibilitou a criação de uma rede neural com boa capacidade de predição de adsorção para zeólitas.

Como perspectiva futura há interesse de implementar funções para considerar os efeitos de cargas das estruturas. Durante o desenvolvimento do trabalho houve a tentativa de implementar essa consideração para algumas zeólitas, porém não houve progresso. Contudo ao verificar pesquisas relacionadas a esse tópico foi verificado que as cargas tendem a não afetar consideravelmente a distribuição de energia potencial das estruturas, sendo os efeitos os efeitos das interações atômicas dos cátions o fator mais significante, algo que a rotina tem a capacidade de fazer.

REFERÊNCIAS

1. HUNT, J. D. et al. Aspectos sobre o armazenamento e transporte de hidrogênio. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/378078577_Aspectos_sobre_o_armazenamento_e_transporte_de_hidrogenio>.
2. Gianetto, G.; Montes, A.; Rogrigues, G.; Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, EdiT: Caracas, 2000
3. HUSSEIN RASOOL ABID et al. Physiochemical characterization of metal organic framework materials: A mini review. *Heliyon*, v. 10, n. 1, p. e23840–e23840, 1 jan. 2024.
4. B. J. Bucior et al., “Energy-based descriptors to rapidly predict hydrogen storage in metal–organic frameworks,” *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 162–174, 2019, doi: 10.1039/C8ME00050F.
5. N. SCOTT BOBBITT et al. MOFX-DB: An Online Database of Computational Adsorption Data for Nanoporous Materials. Disponível em: <<https://mof.tech.northwestern.edu>>.
6. Ch. Baerlocher, Darren Brouwer, Bernd Marler and L.B. McCusker Database of Zeolite Structures. Disponível em: <<https://www.iza-structure.org/databases/>>.
7. IRENA (2020), Green Hydrogen: A guide to policy making, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
8. BEZERRA, Francisco Diniz. Hidrogênio verde: nasce um gigante no setor de energia. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, ano 6, n.212, dez. 2021. (Caderno Setorial ETENE)
9. TEDDS, S. et al. Characterisation of porous hydrogen storage materials: carbons, zeolites, MOFs and PIMs. *Faraday Discussions*, v. 151, p. 75, 2011.
10. GETMAN, R. B. et al. Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, p. 703–723, 21 dez. 2011.
11. PÉREZ-BOTELLA, E.; VALENCIA, S.; REY, F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*, v. 122, n. 24, p. 17647–17695, 19 out. 2022.
12. RAPPE, A. K. et al. 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, dez. 1992.
13. BAUMANN, A. E. et al. Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. *Communications Chemistry*, v. 2, n. 1, p. 1–14, 26 jul. 2019.
14. KORDALA, N.; WYSZKOWSKI, M. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules*, v. 29, n. 5, p. 1069, 1 jan. 2024.
15. MARTÍNEZ, M. et al. Synthesis and Identification Methods for Zeolites and MOFs. Amsterdam University Press eBooks, p. 25–52, 15 jun. 2018.
16. MONTE, Maxwell T. et al. Energy histograms as features for machine learning to predict adsorption in zeolite. In: 15º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA) - Maceió, 2024. Disponível em: <<https://doity.com.br/anais/15/trabalho/400276>>