



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PROPOSIÇÃO DE UM CAMPO DE FORÇA SIMPLIFICADO PARA AVALIAÇÃO
DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ESTRUTURAS ORGANOMETÁLICAS
VISANDO À CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO**

THALLES SENNA DIÓGENES

Uberlândia - MG

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PROPOSIÇÃO DE UM CAMPO DE FORÇA SIMPLIFICADO PARA AVALIAÇÃO DA
CAPACIDADE ADSORTIVA DE ESTRUTURAS ORGANOMETÁLICAS VISANDO À
CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO**

THALLES SENNA DIÓGENES

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucienne Lobato
Romanielo

Tese de doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos necessários à obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

D591	Diogenes, Thalles Senna, 1989-
2021	Proposição de um campo de força simplificado para avaliação da capacidade adsorptiva de estruturas organometálicas visando a captura de dióxido de carbono [recurso eletrônico] / Thalles Senna Diogenes. - 2021.
<p>Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.186 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p>	
<p>1. Engenharia química. I. Romanielo, Lucienne Lobato, 1963-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.</p>	
CDU: 66.0	

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgqe.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 02/2021, PPGEQ				
Data:	29 de março de 2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	12:30
Matrícula do Discente:	11623EQU005				
Nome do Discente:	Thalles Senna Diogenes				
Título do Trabalho:	Proposição de campo de força simplificado para avaliação da capacidade adsorptiva de estruturas organometálicas visando à captura de dióxido de carbono				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Modelagem Molecular				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Amaro Gomes Barreto Junior - EQ/UFRJ; Francis Barbosa Ferreira - Faculdades Associadas de Uberaba; Eduardo de Faria Franca - IQ/UFU; Carla Eponina Hori - PPGEQ/UFU; Lucienne Lobato Romanielo - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Lucienne Lobato Romanielo, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Lucienne Lobato Romanielo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/03/2021, às 12:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo de Faria Franca, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/03/2021, às 12:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carla Eponina Hori, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/03/2021, às 12:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Amaro Gomes Barreto Junior, Usuário Externo**, em 29/03/2021, às 17:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francis Barbosa Ferreira, Usuário Externo**, em 31/03/2021, às 13:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2665371** e o código CRC **A39EC354**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por me ajudar a enfrentar todos os obstáculos no caminho e nunca me deixar desistir dos meus objetivos.

À professora-orientadora Lucienne Lobato Romanielo pela oportunidade de crescimento, paciência e dedicação durante todos esses anos em que esteve me orientando. Abrindo as portas da simulação molecular e demonstrando como a pesquisa puramente teórica deve ser conduzida. Fico muito agradecido também pela grande e valiosa contribuição na tese, demonstrando que eu ainda tenho um longo caminho a percorrer.

À professora Carla Eponina Hori, pelo uso do laboratório durante quase todo o doutorado e valiosa contribuição nos trabalhos desenvolvidos.

À professora Sarah Arvelos, por toda ajuda durante quase todo o doutorado. Obrigado pelas dicas, experiências compartilhadas e pelos ensinamentos.

Aos meus pais, Ananias e Izabel, que estão incondicionalmente ao meu lado, torcendo pela minha felicidade e sempre me ensinando com muito amor e paciência que nenhum sonho é impossível de se alcançar quando se tem muita dedicação, estudo e fé. As minhas irmãs, Thaysa e Sâmia, que são as melhores amigas. E aos animais de estimação que compartilho boa parte do meu tempo livre: Flokinho, Theo, Zinho, Margareth e Filomena. Amo muito vocês!

A minha linda noiva, Carolina, por todo o companheirismo, paciência, risadas, ajuda incondicional, compartilhando momentos de carinho, apoio, amor e força que me ajudaram a enfrentar os momentos de desânimo e dificuldades. Muito obrigado por tudo, amorzão! Você é a minha melhor amiga! Amo muito você!

A Jose Humberto, Hélia e Mariana que durante todos esses anos têm me ajudado como podem com conselhos, experiências, risadas e muito apoio. Muito obrigado por tudo. Vocês são minha segunda família.

Aos meus colegas do laboratório pelas risadas, conselhos e apoio, compartilhando experiências e alegrando o dia-a-dia no laboratório.

Cada boa ação que você pratica é uma luz
que você cria em torno de
seus próprios passos.
(Chico Xavier)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIACÕES	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Tecnologias de captura e estocagem de CO₂ (CCS)	5
2.2. Estruturas organometálicas (MOF's)	6
2.2.1. Família dos IRMOF	9
2.2.2. Estruturas ZrMOF	10
2.2.3. Estrutura HKUST-1 (CuBTC)	11
2.3. Simulação Molecular para avaliação de adsorventes	13
2.4. Campos de Força	22
2.4.1. Campos de força generalistas	23
2.4.1.1. Método Semi-Empírico do Potencial Átomo-Átomo	23
2.4.1.2. Campo de força Dreiding	25
2.4.1.3. Universal Force Field (UFF)	27
2.4.2. Campos de força específicos	28
2.4.2.1. UFF4MOF	28
2.4.2.2. ZIF-FF	29
2.4.2.3. MOF-FF	30
2.4.2.4. BTW-FF	31
2.4.2.5. MEDFF	32
2.5. Determinação da quantidade adsorvida	34
2.5.1. Nomenclatura associada	34
2.5.2. Técnicas experimentais de quantificação	37
2.5.2.1. Método volumétrico	37
2.5.2.2. Método gravimétrico	39
2.5.2.3. Método cromatográfico	40

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA COMPUTACIONAL	42
3.1. Descrição geral	42
3.2. Estruturas organometálicas	43
3.3. Representação energética.....	45
3.3.1. Adsorbatos.....	45
<i>3.3.1.1. Avaliação do campo de força na descrição do comportamento da fase gasosa</i>	47
<i>3.3.1.2. Avaliação dos campos de força na descrição da adsorção em zeólitas.....</i>	50
3.3.2. Construção da representação energética dos adsorventes	53
3.4. Estudos preliminares.....	55
3.4.1. Influência do r_i° (Cu) na predição da isotermia de CO₂ em HKUST-1	57
3.4.2. Influência do r_i° (C, H, O) na isotermia de CO₂ em HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1..	58
3.4.3. Avaliação de diferentes representações estruturais (CIF) para o HKUST-1.....	60
3.4.4. Ganho do tempo computacional (UiO-66).....	61
3.5. Predição de isotermia de adsorção monocomponente.....	63
3.5.1. Isoterma de adsorção de CO₂	63
3.5.2. Transferibilidade da representação energética para CH₄ e N₂.....	64
3.6. Predição de isotermas de misturas binárias e ternárias	65
3.6.1. Isoterma simuladas de CO₂-CH₄, CO₂-N₂ e CH₄-N₂ em IRMOF-1	65
3.6.2. Isoterma simuladas de CO₂-CH₄-N₂ em IRMOF-1	65
3.6.3. Seletividade e desvio relativo médio	65
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS.....	67
4.1. Avaliação e validação de modelos e campos de força para os adsorbatos	67
4.2. Estudos preliminares.....	74
4.2.1. Influência do r_i° na reprodução da adsorção de CO₂ em HKUST-1.....	75
<i>4.2.1.1. Seleção do r_i° para os átomos de Cobre</i>	75
<i>4.2.1.2. Seleção do r_i° para os átomos dos ligantes</i>	77
4.2.2. Avaliação do efeito da informação estrutural do HKUST-1.....	82
4.2.3. Ganho do tempo computacional (UiO-66).....	86
4.3. Predição de isotermas de CO₂	88
4.3.1. Ligante orgânico BDC: UiO-66 e IRMOF-1.....	88
<i>4.3.1.1. UiO-66</i>	88
<i>4.3.1.2. IRMOF-1</i>	90
4.3.2. Ligante orgânico BFDC: UiO-67, IRMOF-9 e IRMOF-10	93

4.3.2.1. <i>UiO-67</i>	93
4.3.2.2. <i>IRMOF-9</i>	95
4.3.2.3. <i>IRMOF-10</i>	97
4.3.3. Ligante orgânico NDC: IRMOF-8 e DUT-52	99
4.3.3.1. <i>IRMOF-8</i>	99
4.3.3.2. <i>DUT-52</i>	105
4.3.4. Ligantes orgânicos: HPDC (IRMOF-11) e TPDC (IRMOF-16)	107
4.3.4.1. <i>IRMOF-11</i>	107
4.3.4.2. <i>IRMOF-16</i>	109
4.4. Transferibilidade da metodologia computacional para CH₄ e N₂.....	112
4.4.1. <i>UiO-66</i>	112
4.4.2. <i>UiO-67</i>	113
4.4.3. <i>IRMOF-1</i>	114
4.4.4. <i>HKUST-1</i>	115
4.4.5. <i>DUT-52</i>	116
4.5. Predição de isotermas binárias em IRMOF-1	117
4.6. Predição de isoterma ternária em IRMOF-1	122
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	126
CAPÍTULO 6 - ETAPAS FUTURAS	129
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS	143
CAPÍTULO 8 - ANEXOS	148

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Emissão de CO ₂ por país no ano de 2019. Fonte: https://ourworldindata.org/co2-emissions#year-on-year-change-in-global-co2-emissions	4
Figura 2.2. Representação simplificada de uma estrutura organometálica cúbica. Adaptada de Zafar e Sharmin, 2016	7
Figura 2.3. Diferentes movimentos de <i>breathing</i> - 0D (A), 1D (B), 2D (C) e 3D (D). Adaptada de Murdock et al. (2014)	7
Figura 2.4. Representação das estruturas IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11 e IRMOF-16. Adaptada de Eddaoudi et al. (2002)	9
Figura 2.5. Representação das estruturas atomísticas do UiO-66 ^(A) , UiO-67 ^(B) e DUT-52 ^(C) . (Yang et al., 2011 ^(A) ; Wang et al., 2014 ^(B) ; Bon et al., 2013 ^(C))	11
Figura 2.6. Representação da estrutura atomística do CuBTC (Wu et al., 2014)	12
Figura 2.7. Seleção de estruturas organometálicas desde o campo de força generalista a aplicação industrial.....	13
Figura 2.8. Sequência de imagens da evolução do desenho de um touro criada por Pablo Picasso. Fonte: https://arteref.com/arte/as-etapas-de-el-toro-de-picasso-do-academico-ao-abstrato	14
Figura 2.9. Representação do algoritmo Metrópolis, no método Monte Carlo. Fonte: Adaptada do workshop <i>Use of Monte Carlo in Calculations Using Probabilistic Methods to Solve Problems</i> , Notre Dame, EUA, 2016	16
Figura 2.10. Representação dos movimentos de torsão, angular e alongamento para uma estrutura. Fonte: Adaptado de Boas e Harbury (2007)	17
Figura 2.11. Desenho esquemático de uma molécula, indicando o comprimento de ligação de 2 átomos (l), o ângulo (θ) e o movimento de torsão (ϕ). Fonte: Adaptado de Mirparizi e Aski (2016)	17
Figura 2.12. Representação de um diedro de uma cadeia. Fonte: Adaptado de http://cbio.bmt.tue.nl/pumma/index.php/Theory/Potentials	18
Figura 2.13. Esquema de um diedro impróprio. Fonte: Adaptado de http://cbio.bmt.tue.nl/pumma/index.php/Theory/Potentials	19
Figura 2.14. Três tipos de função potencial de Mie para moléculas não polares. Fonte: Adaptado de Prausnitz (1999).	20

Figura 2.15. Potencial de interação do tipo Lennard-Jones 12-6 (Esquerda). Potencial de interação das contribuições eletrostáticas (Direita). Fonte: Adaptado de Herlach et al. (2016) e Rohlf (1994)	22
Figura 2.16. Exemplo de comportamento de isotermas em absoluto, excesso e líquido. Adaptada de Brandani et al. (2016)	35
Figura 2.17. Conceito das quantidades adsorvidas absoluta, líquida e em excesso. Fonte: Adaptada de Brandani et al. (2016)	37
Figura 2.18. Representação simplificada de um sistema volumétrico. Fonte: Adaptada de Brandani et al. (2016)	38
Figura 2.19. A balança de suspensão magnética é um exemplo de um sistema gravimétrico. Fonte: Adaptada de Brandani et al. (2016) e Keller and Staudt (2005)	39
Figura 2.20. Demonstração da saturação de uma coluna de adsorção e sua respectiva curva <i>breakthrough</i> . Fonte: Adaptada de Brandani et al. (2016) e Tan et al. (2017).	41
Figura 3.1. Representação molecular dos ligantes que formam as estruturas organometálicas selecionadas.....	45
Figura 3.2. Fluxograma das etapas seguidas na execução da metodologia proposta.....	56
Figura 3.3. Representação atômica do ligante BTC cujo elementos hidrogênio, oxigênio e carbono são representados pelas cores branco, vermelho e cinza escuro, respectivamente.....	
.....	58
Figura 3.4. Representação molecular dos ligantes BDC e BTC que compõem as estruturas UiO-66, IRMOF-1 e HKUST-1	59
Figura 3.5. Tipos de átomos de acordo com as interações consideradas. (A) neste trabalho onde cada átomo só interage por forças de van der Waals; (B) onde cada tipo de átomo interage por forças de van der Waals e eletrostáticas como proposto por Granato et al. (2014).....	62
Figura 4.1. Comportamento da fase fluida do CO ₂ . (A) Pressão versus potencial químico e (B) Pressão versus densidade.....	68
Figura 4.2. Representação molecular do sistema referente às simulações GCMC em fase gasosa de CO ₂ utilizando os modelos: (A) de um único sítio (UA proposto por Iwai et al. 1997) e (B) de 3 sítios (TraPPE, proposto por Potoff e Siepmann 2001)	68
Figura 4.3. Comportamento da fase fluida do CH ₄ . (A) Pressão versus potencial químico e (B) Pressão versus densidade.....	69
Figura 4.4. Representação da configuração, referente ao passo 7 milhões da etapa de produção, do metano a 298 K e μ de -35 kJ/mol, em fase gasosa, utilizando os modelos de um único sítio (A) e de 5 sítios (B).	70

Figura 4.5. Comportamento da fase fluida do N ₂ . (A) Pressão versus potencial químico e (B) Pressão versus densidade.....	70
Figura 4.6. Representação da configuração, referente ao passo 5 milhões da etapa de produção, do nitrogênio a 298 K e μ de -35 kJ/mol, em fase gasosa, utilizando os modelos de (A) dois sítios e (B) de 3 sítios.. ..	71
Figura 4.7. Isoterma de adsorção de CO ₂ em MFI a 343 K: dados experimentais e simulação molecular.....	72
Figura 4.8. Isoterma de adsorção de N ₂ em MFI a 313 K: dados experimentais e simulação molecular	73
Figura 4.9. Isotermas de adsorção de metano em MFI: dados experimentais e simulados (GCMC) neste trabalho.	73
Figura 4.10. Isotermas simuladas de CO ₂ a 298 K e os dados experimentais obtidos por Karra et al., 2010.	76
Figura 4.11. Isotermas experimental e simuladas de CO ₂ a 298 K.....	79
Figura 4.12. Isotermas simuladas de CO ₂ em UiO-66 a 303 K e os dados experimentais obtidos por Wiersum et al. (2011).....	80
Figura 4.13. Isotermas simuladas de CO ₂ em IRMOF-1 a 298 K e os dados experimentais obtidos por Millward et al. (2005).....	80
Figura 4.14. Isotermas simuladas de CO ₂ em HKUST-1 a 298 K	83
Figura 4.15. Distribuição do tamanho de poros geométricos em função do diâmetro de poro das estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2	84
Figura 4.16. Representação molecular das estruturas HKUST-1 #1 (A) e HKUST-1 #2 (B) obtidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. Os átomos de oxigênio, hidrogênio, carbono e cobre são representados em vermelho, branco, azul claro e cinza claro, respectivamente	85
Figura 4.17. Representações moleculares ortográfica (A) e perspectiva (B) do sistema de adsorção de CO ₂ na estrutura UiO-66 para o campo de força de Granato et al. (2014). As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. Os átomos de oxigênio, hidrogênio, carbono e zircônio são representados em vermelho, branco, azul claro e cinza, respectivamente	87
Figura 4.18. Representações moleculares ortográfica (A) e perspectiva (B) do sistema de adsorção de CO ₂ na estrutura UiO-66 obtida do procedimento proposto nessa tese. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. Os átomos de oxigênio,	

hidrogênio, carbono e zircônio são representados em vermelho, branco, azul claro e cinza, respectivamente. As moléculas de CO ₂ são representadas pelas esferas em azul escuro	87
Figura 4.19. Isotermas de adsorção experimentais e simuladas de CO ₂ em UiO-66 a 298 K e 303 K	89
Figura 4.20. Representações moleculares das simulações com potencial químico de -40 kJ/mol (A: 1,56 bar) e -33 kJ/mol (B: 28,25 bar). As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam respectivamente os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zircônio.....	89
Figura 4.21. Isotermas experimentais e simuladas de adsorção de CO ₂ em IRMOF-1 a 298 K	91
Figura 4.22. Representação molecular dos resultados dos potenciais químicos a -40 kJ/mol (A: ~1,17 bar) e -34 kJ/mol (B: ~13,78 bar) da adsorção de CO ₂ (azul escuro) em IRMOF-1 a 298 K. Pressão baixa (esquerda) e pressão alta (direita). As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.	92
Figura 4.23. Isotermas experimentais e simuladas de adsorção de CO ₂ em UiO-67 a 298 K.	94
Figura 4.24. Representação molecular de um dos estados acessíveis ao sistema, obtido na etapa de produção da simulação GCMC da adsorção CO ₂ (azul escuro) em UiO-67 nos potenciais químicos -40 kJ/mol (A: 1,15 bar) e -33 kJ/mol (B: 21,09 bar), ambos a 298 K. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zircônio, respectivamente	94
Figura 4.25. Isotermas simuladas de adsorção de CO ₂ em IRMOF-9 a 298 K.....	96
Figura 4.26. Representações moleculares do sistema IRMOF-9 e CO ₂ para os potenciais químicos: (A) -40 kJ/mol (~1,167 bar); (B) -36 kJ/mol (~5,861 bar), ambos a 298 K. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.	97
Figura 4.27. Isotermas simuladas de adsorção de CO ₂ em IRMOF-10 a 298 K.....	98
Figura 4.28. Representações moleculares do sistema IRMOF-10 e CO ₂ para os potenciais químicos -40 kJ/mol (A: ~1,167 bar) e -35 kJ/mol (B: 8,959 bar) a 298 K, respectivamente. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul	

claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente	98
Figura 4.29. Representação molecular das estruturas não interpenetradas (A) e interpenetradas (B) de IRMOF-8. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente	100
Figura 4.30. Isotermas simuladas de adsorção de CO ₂ em IRMOF-8 não interpenetrada a 298 K e 300 K.....	101
Figura 4.31. Representações estruturais do sistema IRMOF-8 não interpenetrado e CO ₂ (azul escuro) para os potenciais químicos -40 kJ/mol (A: ~1,167 bar) e -35 kJ/mol (B: ~8,959 bar), respectivamente. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.	102
Figura 4.32. Isotermas simuladas de adsorção de CO ₂ em IRMOF-8 interpenetrada a 298 K	103
Figura 4.33. Representações estruturais do sistema IRMOF-8 não interpenetrado (A) e interpenetrado (B) com moléculas de CO ₂ (azul escuro) para os potenciais químicos -38 kJ/mol. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente..	104
Figura 4.34. Isotermas experimental (Cavka et al., 2014) e simuladas de adsorção de CO ₂ em DUT-52 a 298 K (quantidade adsorvida absoluta).....	106
Figura 4.35. Resultados da simulação dos potenciais de -40 kJ/mol (A: ~1,167 bar) e -32 kJ/mol (B: ~33,34 bar) utilizando o método PAA. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zircônio, respectivamente	106
Figura 4.36. Resultados da simulação dos potenciais de -40 kJ/mol (A: ~1,167 bar) e -32 kJ/mol (B: ~33,34 bar) utilizando o campo de força proposto de Granato et al. (2014). As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.	107
Figura 4.37. Isotermas experimental (Millward et al., 2005) e simuladas de adsorção de CO ₂ em IRMOF-11 a 298 K.....	108
Figura 4.38. Representações moleculares do sistema IRMOF-11 e CO ₂ para os potenciais químicos -40 kJ/mol (A) e -35 kJ/mol (B), ambos a 298 K. As figuras foram concebidas no	

<i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.....	108
Figura 4.39. Isotermas simuladas de adsorção de CO ₂ em IRMOF-16 a 298 K.....	110
Figura 4.40. Representação molecular do sistema IRMOF-16 e CO ₂ para os potenciais químicos -40 kJ/mol (A) e -35 kJ/mol (B), ambos a 298 K. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.....	111
Figura 4.41. Isotermas experimentais e simuladas de adsorção de CO ₂ , CH ₄ e N ₂ em UiO-66 a 303 K, 273 K e 298 K, respectivamente.....	112
Figura 4.42. Isotermas experimentais e simuladas da adsorção de CO ₂ e CH ₄ em UiO-67 a 298 K	113
Figura 4.43. Isotermas experimental e simulada da adsorção de N ₂ em UiO-67 a 298 K. Os dados experimentais foram obtidos no trabalho de Wang et al. (2014).....	114
Figura 4.44. Isotermas experimentais e simuladas de adsorção de CO ₂ , CH ₄ e N ₂ em IRMOF-1 a 298 K	115
Figura 4.45. Adsorção monocomponente de CO ₂ , CH ₄ e N ₂ em HKUST-1 a 298 K e 303 K. Eles são representados pelos símbolos de cores sólidas (vermelho - CO ₂ , azul - CH ₄ e preto - N ₂).....	116
Figura 4.46. Isotermas simuladas e experimentais de CO ₂ (em vermelho) e CH ₄ (em azul) em DUT-52 a 298 K	117
Figura 4.47. Representação molecular à baixa pressão (A) e à alta pressão (B) para o sistema IRMOF-1 e CO ₂ (esferas azuis) - CH ₄ (esferas lilás). As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.	118
Figura 4.48. Representação molecular à baixa pressão (A) e à alta pressão (B) da adsorção de CO ₂ (esferas azuis) - N ₂ (esferas amarelas) em IRMOF-1. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.....	118
Figura 4.49. Representação molecular à baixa pressão (A) e à alta pressão (B) da adsorção de CH ₄ (esferas lilás) - N ₂ (esferas amarelas) em IRMOF-1. As figuras foram concebidas no <i>software</i> VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente	119
Figura 4.50. Adsorção binária de CO ₂ /CH ₄ ($y_{CO_2} = 0,5$) em IRMOF-1 a 298 K	120
Figura 4.51. Adsorção binária de CO ₂ /N ₂ ($y_{CO_2} = 0,5$) em IRMOF-1 a 298 K	120

Figura 4.52. Adsorção binária de CH ₄ /N ₂ ($y_{CH_4} = 0,5$) em IRMOF-1 a 298 K	121
Figura 4.53. Seletividades experimentais e simuladas de CO ₂ /CH ₄ , CO ₂ /N ₂ e CH ₄ /N ₂ em IRMOF-1 a 298 K	121
Figura 4.54. Adsorção de CO ₂ /CH ₄ /N ₂ (35%/60%/5%) em IRMOF-1 a 298 K	122
Figura 4.55. Representação molecular da adsorção de CO ₂ -CH ₄ -N ₂ em IRMOF-1. As esferas azuis, lilás e amarelas representam as moléculas de CO ₂ , CH ₄ e de N ₂ , respectivamente ..	123
Figura 4.56. Fração molar de CO ₂ , CH ₄ e N ₂ na fase adsorvida em função da pressão.....	121
Figura 4.57. Fração molar de CO ₂ , CH ₄ e N ₂ na fase adsorvida em função da fração de CO ₂ da fase fluida	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Informações estruturais dos adsorventes da família dos IRMOFs. Fonte: Eddaoudi et al. (2002), Yang et al. (2008) e Glomb et al. (2017)	10
Tabela 2.2. Dados estruturais das estruturas UiO-66, UiO-67 e DUT-52. Fonte: Øien et al. (2014) e Bon et al. (2013).....	11
Tabela 3.1. Informações das estruturas selecionadas nesta tese.....	44
Tabela 3.2. Parâmetros de interação do tipo Lennard-Jones dos adsorbitos.....	47
Tabela 3.3. Valores dos parâmetros de cada molécula utilizados na Equação de Estado de Bender, conforme proposto por Ghazouani et al. (2005)*.....	49
Tabela 3.4. Parâmetros de todos os campos de força testados para as zeólicas (Arvelos et al., 2020).....	50
Tabela 3.5. Dados experimentais utilizados para avaliação do desempenho dos modelos. (Arvelos et al., 2020)	51
Tabela 3.6. Parâmetros disponíveis na literatura que podem ser utilizados na correlação Kirkwood-Slater	54
Tabela 3.7. Parâmetros utilizados na construção da representação energética do núcleo metálico do HKUST-1	57
Tabela 3.8. Parâmetros selecionados aleatoriamente para a construção da representação energética do ligante orgânico do HKUST-1	57
Tabela 3.9. Parâmetros selecionados para a representação energética das estruturas UiO-66, IRMOF-1 e HKUST-1.....	59
Tabela 3.10. Parâmetros utilizados na representação energética das duas estruturas do HKUST-1	61
Tabela 3.11. Parâmetros de LJ e cargas do átomos constituintes do UiO-66 propostos por Granato et al. (2014).....	62
Tabela 3.12. Parâmetros utilizados na obtenção da representação energética do UiO-66... ..	63
Tabela 3.13. Parâmetros selecionados para representação energéticas das estruturas organometálicas.....	64
Tabela 3.14. Dados experimentais das isotermas de adsorção utilizados na validação das isotermas simuladas.....	64

Tabela 4.1. Parâmetros de LJ obtidos a partir do método PAA com a correlação de Slater-Kirkwood. Referências foram citadas no capítulo da metodologia computacional	74
Tabela 4.2. Parâmetros de LJ obtidos a partir do método PAA com a correlação de Slater-Kirkwood. Referências foram citadas no capítulo da metodologia computacional	75
Tabela 4.3. Parâmetros utilizados na correlação de Kirkwood-Slater para obtenção parâmetros do potencial Lennard-Jones 12-6 (σ e ϵ) e os desvios relativos médios das simulações da adsorção de CO ₂ em HKUST-1 #1	77
Tabela 4.4. Parâmetros utilizados na correlação de Kirkwood-Slater e para obtenção parâmetros do potencial Lennard-Jones 12-6 para a representação energética dos ligantes orgânicos das estruturas HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1	77
Tabela 4.5. Parâmetros do tipo Lennard-Jones com os valores mínimos para a representação energética dos ligantes orgânicos das estruturas HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1	78
Tabela 4.6. Desvio relativo médio entre as isotermas de CO ₂ experimentais e simuladas ..	81
Tabela 4.7. Parâmetros do tipo Lennard-Jones 12-6 utilizados na representação energética das estruturas organometálicas	82
Tabela 4.8. Densidade do cristal, área superficial específica acessível, volume de poros, pico característico PSD e diâmetro máximo das estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2	84
Tabela 4.9. Propriedades texturais obtidas através do <i>PoreBlazer</i> das estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2.....	86
Tabela 4.10. Tempo computacional e a acurácia das simulações de Monte Carlo	86
Tabela 4.11. Representações energéticas da estrutura UiO-66 obtidas nessa tese e no trabalho de Yang et al. (2012)*	90
Tabela 4.12. Representações energéticas do IRMOF-1 obtidas nessa tese e no trabalho de Yang et al., 2008	92
Tabela 4.13. Representações energéticas do UiO-67 obtidas nessa tese e no trabalho de Yang et al. (2012)*.....	95
Tabela 4.14. Representações energéticas do IRMOF-10 obtidas nessa tese e no trabalho de Yang et al. (2008).....	99
Tabela 4.15. Dados da representação energética do IRMOF-8 obtidos no trabalho de Yang et al. (2008).....	102
Tabela 4.16. Parâmetros energéticos propostos por Pillai et al. (2015) e nesta tese para a estrutura IRMOF-8 interpenetrada	104

Tabela 4.17. Representações energéticas do IRMOF-11 obtidas nessa tese e no trabalho de Yang et al. (2008)	109
Tabela 4.18. Representações energéticas do IRMOF-16 obtidas nesta tese e no trabalho de Yang et al. (2008)	111
Tabela 4.19. Resultados da isoterma simulada da adsorção ternária de CO ₂ /CH ₄ /N ₂ em IRMOF-1 a 298 K	123
Tabela 4.20. Fração molar simulada das fases fluida e adsorvida de CO ₂ /CH ₄ /N ₂	124

LISTA DE ABREVIASÕES

AAP	<i>Atom-Atom Potential</i>
BDC	Benzeno-1,4-dicarboxilato
BFDC	Bifenil-4,4-dicarboxilato
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CCS	<i>Carbon Capture Storage</i>
COF	<i>Covalent Organic Framework</i>
CVFF	<i>Consistent Valence Force Field</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DUT	<i>Dresden University of Technology</i>
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
IRMOF	<i>Isoreticular Metal-Organic Framework</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MFI	<i>Mobil Five</i>
MM	<i>Molecular Mechanic</i>
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
NDC	Naftaleno-2,6-dicarboxilato
SAPT	<i>Symmetry Adapted Perturbation Theory</i>
TFDC	Terfenil-4,4-dicarboxilato
UFF	<i>Universal Force Field</i>
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i>
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>

AIM	<i>Atom in Molecule</i>
BTWFF	<i>Bristow-Tiana-Walsh Force Field</i>
CASSANDRA	<i>Computational Atomistic Simulation Software At Notre Dame for Research Advances</i>
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
GCMC	<i>Grand Canonical Monte Carlo</i>
HFDC	<i>4,5,9,10-tetrahidropireno-2,7-dicarboxilato</i>
MEDFF	<i>Monomer Electron Density Force Field</i>
MIL	<i>Materials Institute Lavoisier</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
TraPPE	<i>Transferable Potentials for Phase Equilibria</i>
AMBER	<i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i>
GAFF	<i>General Amber Force Field</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura
y_i	Fração molar da fase fluida
x_i	Fração molar da fase adsorvida
P_i^o	Pressão teórica do componente puro
R	Constante universal dos gases
e	Carga do elétron
α	Polarizabilidade atômica
S_{i/j}	Seletividade do componente i em relação ao componente j
V^g	Volume da fase fluida
ρ^g	Densidade da fase fluida
n^{exc}	Quantidade adsorvida em excesso
n^{abs}	Quantidade adsorvida absoluta
ε_{ij}	Parâmetro de energia
σ_{ij}	Diâmetro de colisão
μ_i	Potencial químico do componente i
μ_i^o	Potencial químico do componente i puro

RESUMO – Uma das aplicações da simulação molecular é a predição do comportamento adsorptivo de gases em estruturas porosas, permitindo seu uso na seleção e aplicação de potenciais adsorventes em processos de interesse. A adequada representação energética das interações intermoleculares é fundamental para viabilidade desta ferramenta. Assim, o desenvolvimento de novos adsorventes, tais como as estruturas organometálicas (MOF's), com maior complexidade estrutural, tem conduzido à contínua proposição de novos campos de força baseados na mecânica quântica. Embora de grande eficácia, na representação energética de MOF's, estes campos de força apresentam um grande custo computacional. Nesse sentido, um campo de força generalista, de baixo custo computacional, porém com boa capacidade de representação energética se torna desejável. Assim, esta tese apresenta uma proposição de campo de força generalista, simplificado, para a predição da adsorção de CO₂, e suas misturas com CH₄ e N₂, em estruturas organometálicas. O campo de força utiliza apenas sítios de interação do tipo *van de Waals*, modeladas pelo potencial de Lennard-Jones. Os parâmetros deste potencial são obtidos através das correlações de Slater-Kirkwood. A influência de variáveis como o raio de *van de Waals* e a representação estrutural dos MOF's sobre o comportamento adsorptivo foram avaliados. O campo de força proposto foi utilizado na determinação das isotermas de adsorção de CO₂ nas seguintes estruturas organometálicas: UiO-66, UiO-67, DUT-52, HKUST-1, IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11 e IRMOF-16. Os resultados foram comparados com dados experimentais bem como com dados de simulação utilizando campos de força mais elaborados, os quais incluem forças de interação eletrostáticas. A transferibilidade do campo de força para as moléculas de CH₄ e N₂ em UiO-66, UiO-67, IRMOF-1, HKUST-1 e DUT-52 foi verificada. Os resultados indicaram que o campo de força proposto apresentou um bom desempenho, com baixo custo computacional na descrição da adsorção de CO₂ nos MOF's testados. No caso dos sítios metálicos abertos, em HKUST-1, o modelo foi eficiente em predizer a região de saturação da isoterma. As isotermas de adsorção simuladas das misturas binárias e ternárias mostram resultados promissores, uma vez que os parâmetros do campo de força não foram ajustados. Assim, o campo de força proposto é uma ferramenta adequada para a seleção inicial de estruturas com potencial para a captura e armazenamento de CO₂.

Palavras-chaves: adsorção, CO₂, campo de força, conjunto grande-canônico, MOF.

ABSTRACT – One of the applications of molecular simulations is the reproduction of the gases adsorption behaviour on porous structures, allowing the screening and application of the potential adsorbents in target processes. The suitable potential energy of intermolecular interactions is fundamental for viability of this tool. Thus, the development of new adsorbents, such as metal-organic frameworks, with greater structural complexity leads to the continuous proposition of new force fields based on quantum mechanics. Despite of their significant efficiency, these force fields present high computational costs. Therefore, a general force field with low computational cost, but a good capacity of energy representation is desirable. This thesis presents a proposition of a general and simplified force field for prediction of CO₂ adsorption and their mixtures with CH₄ and N₂ on metal-organic frameworks. The force field proposed uses only van der Waals interaction sites modeled by Lennard-Jones potential. The parameters are obtained through Slater-Kirkwood's correlation. The influence of van der Waals radii and MOF's structural representation over adsorption behavior were evaluated. The CO₂ adsorption isotherms simulated with proposed force field were obtained for the following structures: UiO-66, UiO-67, DUT-52, HKUST-1, IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11 and IRMOF-16. Results were compared to the experimental data as well simulation data obtained using more robust force fields that include electrostatic interactions. The transferability of the force field was assessed for CH₄ and N₂ adsorption on UiO-66, UiO-67, IRMOF-1, HKUST-1 and DUT-52. Results indicated a good performance with low computational cost using the proposed force field for CO₂ adsorption on MOF's studied. In the case of open metallic sites, on HKUST-1, the simulation predicted a saturation region. The simulated adsorption isotherms of mixtures showed interesting results, since the force field parameters did not adjust. Therefore, the proposed force field could be used, taking into account its limitations, as a suitable tool for an initial computational screening for structures aiming CO₂ capture and storage.

Keywords: adsorption, CO₂, force field, ensemble grand-canonical, MOF.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de novos materiais tem sido alvo de estudos em diversas áreas, principalmente, na adsorção e catálise. Mais recentemente, no meio acadêmico, as estruturas organometálicas (*metal-organic frameworks* – MOF's) têm apresentado relevante desempenho em processos de separação devido às inúmeras combinações possíveis de sítios metálicos e ligantes orgânicos que conferem interessantes propriedades texturais (Soni et al., 2019; Daglar e Keskin, 2020). A aplicação de MOF's é encontrada nas mais diversas áreas, tais como: sensores eletroquímicos, aplicação médica, baterias, remoção de metais pesados da água, catálise heterogênea, separação e captura de gases (Gao e Gao, 2021; Su et al., 2015; Salunkhe et al., 2016; Lu et al., 2021; Pettinari et al., 2017). Segundo os trabalhos de Saha et al. (2010), Valenzano et al. (2010) e Casas et al. (2013), na área de processos de separação gasosa, os estudos sobre MOF's focam em processos de captura de CO₂, armazenamento de CH₄ e H₂, e remoção de impurezas (por exemplo, SO₂, N₂, NO₂ e H₂S). Nesses processos de separação, a escolha do adsorvente é uma das principais etapas e dá-se de acordo com suas características estruturais e interações com o adsorbato. Desse modo, é imprescindível a compreensão das interações entre o adsorvente e o adsorbato a nível molecular.

Nesse contexto, a simulação molecular apresenta-se como uma ferramenta fundamental devido à sua capacidade de obter configurações conformacional e energética mais estável de estruturas sintetizadas e teóricas. Além disso, possibilita a condução de estudos teóricos em condições elevadas mitigando assim o desperdício de reagentes e o investimento em aparato experimental em um laboratório para realização do experimento.

A simulação molecular necessita de uma representação estrutural do material que é disponibilizada em bancos de dados, como por exemplo o banco CCDC (*The Cambridge Crystallographic Data Center*). Essas informações são obtidas através da caracterização dos materiais sintetizados ou pela otimização de estruturas teoricamente concebidas. Já a representação energética pode ser agrupada em duas principais classes: as interações de valência (ligação covalente) e os átomos não-ligados que frequentemente são modelados pelos

potenciais de Lennard-Jones, contribuições repulsivas-dispersivas de *van der Waals*, eletrostáticas e ligações de hidrogênio (Mayo et al., 1990; Skouras et al., 1999).

Na adsorção, os trabalhos de Bezus et al. (1978), Kiselev et al. (1985), Smit e Ouden (1988), Yashonath et al. (1988) e June et al. (1990) propuseram potenciais específicos por meio do método do potencial átomo-átomo (Pertsin e Kitaigorodsky, 1987) para representar as interações entre zeólicas e hidrocarbonetos, obtendo-se resultados satisfatórios. No entanto, a busca pela uniformização do procedimento e pela facilitação da análise crítica das metodologias computacionais motivaram a proposição de potenciais interatônicos generalistas. Então, pela primeira vez, potenciais baseados nos elementos da tabela periódica foram propostos pelos trabalhos de Rappé et al., (1992) e Mayo et al., (1990), e ficaram conhecidos pelos campos de força universal UFF (*Universal Force Field*) e DREIDING (Rappé et al., 1992; Rappé et al., 1993; Mayo et al., 1990). A utilização desses campos de força na predição do comportamento de moléculas orgânicas e complexos metálicos demonstrou razoável precisão, levando à aplicação em estruturas sólidas, nesse caso em zeólicas, carbonos ativados e sílicas (Skouras et al., 1999).

O desenvolvimento de novos materiais, como algumas novas estruturas organometálicas demonstrou a limitação dos campos de força generalistas UFF e Dreiding em representar, adequadamente, as contribuições de *van der Waals* e eletrostáticas (Dzubak et al., 2012; Mercado et al., 2016). Buscando superar essa limitação, potenciais específicos de estruturas organometálicas são obtidos a partir de cálculos *ab initio* e otimização das cargas parciais (Sarkisov et al., 2004; Duren et al., 2004; Greathouse et al., 2006 e Amirjalayer et al., 2007). Em outras palavras, a abordagem da mecânica quântica, por exemplo com o uso da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*), na metodologia computacional visando melhorar a representação das interação entre MOF's e gases em estudos sobre adsorção de MOF's evidencia a necessidade de estruturas computacionais mais robustas e maior tempo de simulação tendo em vista os sistemas moleculares com milhares de átomos. Apesar da qualidade das informações obtidas, tais metodologias tornam-se impraticáveis em projetos industriais visto que exigem uma estrutura robusta, alto investimento e um considerável tempo computacional.

A constante proposição de novas metodologias computacionais demonstra a difícil tarefa de representar as interações interatônicas para materiais com diferentes características químicas, principalmente em estudos de seleção computacional (*computational screening*) para um grande número de estruturas organometálicas.

Portanto, o objetivo desta tese foi a estudar a capacidade preditiva do fenômeno de adsorção de CO₂ em estruturas organometálicas com diferentes ligantes orgânicos e sítios metálicos a partir de uma metodologia computacional simplificada baseada no método do potencial átomo-átomo PAA com a correlação de Slater-Kirkwood. Para estudar o contexto cujo dióxido de carbono encontra-se inserido em misturas binárias (CO₂/CH₄, CO₂/N₂, CH₄/N₂) e ternárias (CO₂/CH₄/N₂), simulações foram conduzidas visando a transferibilidade do campo de força para componentes puros CH₄ e N₂ nas estruturas UiO-66, UiO-67, IRMOF-1, HKUST-1, DUT-52. Tão logo que as validações das isotermas simuladas para os componentes puros foram alcançadas, a previsão da adsorção de misturas binárias e ternárias foram estudadas de acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura. Para as misturas binárias e ternárias, o adsorvente estudado foi IRMOF-1. O fenômeno da adsorção foi representada pelo conjunto grande canônico (GCMC) e um *software* livre de simulação molecular com o método Monte Carlo já implementado denominado Cassandra V1.2.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A emissão descontrolada de dióxido de carbono na atmosfera tem sido recorrente em países desenvolvidos (Szulejko et al., 2017). Segundo a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (APAEUA), em 2019, os setores de matrizes energéticas, indústrias e agricultura associados ao desmatamento foram responsáveis por 70% das emissões dos gases do efeito estufa (<https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>). Ainda segundo a APAEUA, os cinco maiores emissores em 2020 foram China, Estados Unidos, Índia, Rússia e Japão (<https://www.ucsusa.org/resources/each-countrys-share-co2-emissions>). A Figura 2.1 ilustra os países que mais emitiram CO₂ em 2019 a partir da queima de combustíveis fósseis (<https://ourworldindata.org/co2-emissions#year-on-year-change-in-global-co2-emissions>).

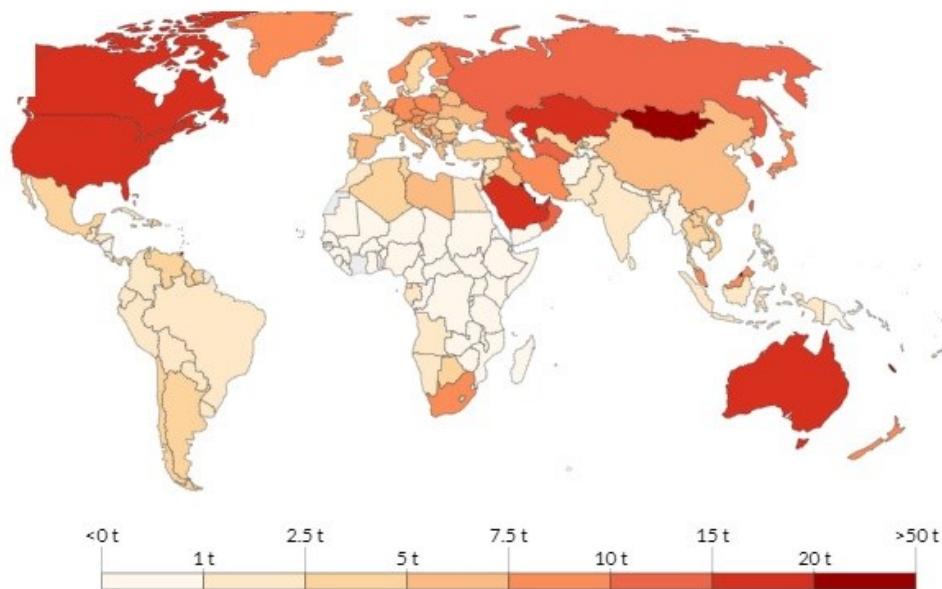


Figura 2.1. Emissão de CO₂ por país no ano de 2019. Fonte: <https://ourworldindata.org/co2-emissions#year-on-year-change-in-global-co2-emissions>.

O principal resultado dessas emissões é a elevação da temperatura média do planeta ocasionando eventos ambientais, tais como: a elevação do nível do mar, o derretimento das

calotas polares, *El niño*, a extinção de espécies de animais etc. (Oppenheimer, 1998; Thomas et al., 2004; Nicholls et al., 2010; Szulejko et al., 2017) Além do impacto ambiental em nível global, quando presente em fluidos combustíveis, o dióxido de carbono também reduz o poder calorífico e contribui para a corrosão de tubulações de aço durante o transporte desses combustíveis (Deng et al., 2011; Altintas et al., 2018; Erucar e Keskin; 2020).

As ações de mitigação das emissões têm sido pouco efetivas, observa-se o crescimento das emissões de CO₂ a cada ano (Laboratório de Monitoramento Global <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>). A grande barreira encontrada para consolidar um acordo mundial sobre as emissões de CO₂ é a dificuldade de substituir os processos industriais com alta rentabilidade e difundidos em diversos países (Szulejko et al., 2017).

Portanto, uma maneira alternativa de mitigar os impactos ambientais causados pela emissão de CO₂ é o desenvolvimento de tecnologias de captura e estocagem de CO₂. Estas tecnologias são conhecidas por *Carbon Capture Storage technologies* (CCS) e têm sido investigadas intensivamente pela comunidade científica mundial visando desenvolver processos com sustentabilidade técnica e ambiental, baixo custo operacional e alta eficiência.

2.1. Tecnologias de captura e estocagem de CO₂ (CCS)

As principais tecnologias de captura CO₂ são baseadas em processos de sorção (absorção e adsorção); separação por membranas, e destilação crioscópica (Kumar e Kim, 2016; Stone et al., 2009; Li et al., 2011; Stauffer et al., 2011; Zhang et al., 2012). Segundo Kim e colaboradores (2016), os processos de captura de CO₂ baseados em absorção por aminas apresentam alto custo associado à etapa de regeneração do solvente, enquanto a destilação criogênica, por sua vez, tem o maior custo devido ao esforço energético para redução da temperatura. As membranas apresentam resistência térmica limitada, restrinindo-se aos processos a temperaturas baixas e moderadas. Assim, dentre as tecnologias citadas, os processos de separação por adsorção se sobressaem por apresentar relativo baixo-custo operacional, baixo investimento inicial, baixo impacto ambiental além de possuírem comprovada eficiência. Nos processos de adsorção, o desafio é encontrar materiais (adsorventes) que possam ser utilizados para separação do dióxido de carbono de outros gases tais como metano, nitrogênio e hidrogênio; e que também apresentem resistência mecânica e térmica. A separação por adsorção é baseada em afinidade ou cinética. Na adsorção baseada por afinidade, um dos componentes da mistura é adsorvido em uma extensão significativamente maior que os demais. Na adsorção baseada na cinética, um

dos componentes apresenta uma difusão nos poros muitas vezes superior aos demais. As características estruturais (físicas e químicas) dos materiais afetam diretamente a eficiência de separação. Uma grande variedade de materiais porosos, tais como zeólitas e carvões ativados, já é empregada para a efetiva captura de CO₂ (Sumer e Keskin, 2016). Entretanto, um novo grupo de materiais nanoporosos, denominados estruturas organometálicas (*Metal-Organic Frameworks - MOF's*) tem se destacado como uma alternativa promissora aos tradicionais adsorventes.

Em decorrência da captura de CO₂, outro obstáculo encontrado é a destinação final que vem sendo discutida pela comunidade científica. Dentre as possibilidades listadas na literatura, as seguintes aparecem com maior frequência: em subsolo geológico, nos oceanos, aquíferos salinos e por carbonatação (Aminu et al., 2017; Cao et al., 2020). No entanto, não há senso comum qual alternativa é a melhor, o que ainda gera bastante questionamentos. Para se ter noção da velocidade de implementação das tecnologias de estocagem, dentre as unidades de planta piloto espalhadas pelo mundo, efetivamente, só estão em operação menos de 20 unidades (Cao et al., 2020).

2.2. Estruturas organometálicas (MOF's)

As estruturas organometálicas (MOF's) são uma classe de materiais poliméricos porosos, constituídos por um íon metálico ou um aglomerado de íons conectados por uma molécula orgânica chamada ligante (Khan et al., 2013). Esta classe de materiais constitui uma nova área de desenvolvimento na interface entre química de coordenação molecular e ciência dos materiais (Stuart, 2003). Nestes sólidos, como os metais podem ser conectados a diversos ligantes orgânicos gerando um grande número de diferentes estruturas, abre-se a possibilidade de ajuste das interações sólido-fluido, levando à obtenção de propriedades de adsorção não encontradas em outros materiais (Sarmiento-Perez et al., 2012). A Figura 2.2 apresenta uma representação esquemática da formação de uma estrutura organometálica.

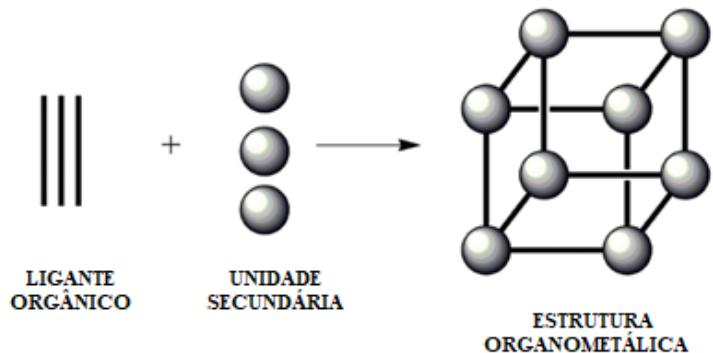


Figura 2.2. Representação simplificada de uma estrutura organometálica cúbica. Adaptada de Zafar e Sharmin (2016).

As estruturas organometálicas podem apresentar um comportamento rígido ou flexível a depender do estímulo, seja por pressão e/ou temperatura (Daglar e Keskin, 2020). Também conhecido como *breathing*, a transição de fase de uma estrutura também está associada a relação de átomos de carbono e metálicos, e os núcleos metálicos (Férey e Serre, 2009; Daglar e Keskin, 2020). A Figura 2.3 apresenta os tipos de expansão/contração de estruturas organometálicas.

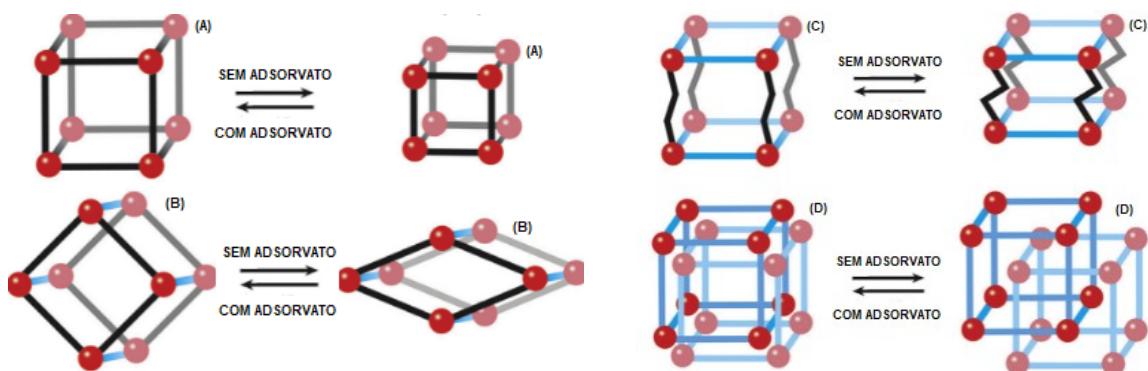


Figura 2.3. Diferentes movimentos de *breathing* - 0D (A), 1D (B), 2D (C) e 3D (D). Adaptada de Murdock et al. (2014).

Inicialmente, visando minimizar o esforço computacional e o tempo empregado nas simulações moleculares, as estruturas eram consideradas rígidas (Daglar e Keskin, 2020). Altintas e Keskin (2019) conduziram simulações moleculares em 3794 estruturas organometálicas visando estimar a permeabilidade de CO₂. As duas MOF's com melhor performance foram estudadas, considerando em um momento a estrutura rígida e em outro,

flexível. Eles observaram que a transição de fase da estrutura influenciou na permeabilidade e na seletividade (Altintas e Keskin, 2019; Daglar e Keskin, 2020).

Em virtude da grande quantidade de estruturas teóricas que vem sendo propostas e estudadas ao longo da última década têm surgido bancos de dados para estas estruturas, em sua maioria, abertos à comunidade científica. Os bancos de dados CoRE e CSC são exemplos dos mais utilizados (Daglar e Keskin, 2020). Em razão das diferentes estratégias de adequação das estruturas teóricas, uma mesma estrutura organometálica pode apresentar diferentes características estruturais e propriedades adsortivas (Altintas et al., 2019; Daglar e Keskin, 2020). Ainda na construção de banco de dados de estruturas, o grupo do Prof. Berend Smit, da Universidade da Califórnia – Berkeley propôs um banco de dados para as estruturas orgânicas covalentes (COFs) que são flexíveis, chamado CURATED (Ongari et al., 2019). Os bancos de dados Core, CSC e CURATED são compostos por informações de estruturas sintetizadas, por outro lado, Wilmer et al. (2012) gerou um banco de dados com quase 138000 estruturas organometálicas hipotéticas, chamado hMOF.

A separação e captura de CO₂ é de longe um dos cenários mais estudados, apresentando como fatores-chaves para o desempenho, a alta área superficial específica e os grupos funcionais efetivos na superfície da estrutura (Ghambari et al., 2020). De acordo com a revisão crítica de Rani et al. (2020), as estruturas organometálicas apresentam propriedades estruturais interessantes para a remoção de metais pesados (Pb, Hg, Cd, Cr e As) a partir de soluções aquosas. Na área da saúde e meio ambiente, estudos iniciais indicam que os MOF's apresentam potencial para a obtenção de sensores eletroquímicos de neurotransmissores. Os neutrotransmissores têm papel fundamental no diagnóstico de doenças e monitoramento ambiental (Gao e Gao, 2021). Além disso, na revisão de Liu et al. (2021), os autores destacaram as seguintes aplicações dos MOFs: baterias, supercapacitores, eletrocatalise e catálise heterogênea.

Segundo a IUPAC, a nomenclatura das estruturas organometálicas não apresenta um padrão, porém, três formas são frequentemente encontradas na literatura:

- Pela sigla da instituição de origem: a estrutura HKUST-1 (*Hong Kong University of Science & Technology*) é um exemplo em que a nomenclatura identifica a instituição de origem, no caso, a Universidade de Hong Kong. Outros exemplos são os materiais MILs (*Materials Institute Lavoisier*) e UiOs (*Universitetet i Oslo*);
- Pela sigla do par metal-ligante orgânico: a estrutura HKUST-1 também é conhecida por CuBTC cujo par metal-ligante é cobre (Cu) e benzeno-1,3,5-tricarboxilato (BTC);

- E pela característica de um grupo de estruturas: zeolíticas (ZIFs), isoreticulares (IRMOFs), orgânicas covalentes (COFs) etc.

As estruturas MOF's podem ser agrupadas em materiais isoreticulados (IRMOF), estruturas orgânicas covalentes (COF) e estruturas zeolíticas de imidazolato (ZIF) (Zafar e Sharmin, 2016).

2.2.1. Família dos IRMOF

As estruturas isoreticuladas apresentam sítio metálico zinco (ZnO_4) e mesma topologia com disposição cúbica. A primeira estrutura sintetizada da família dos IRMOF (*Isoreticular Metal-Organic Frameworks*) foi o IRMOF-1 (ou MOF-5). Esta estrutura foi sintetizada pelo pesquisador Omar Yaghi e seu grupo de pesquisa (Li et al., 1999; Eddaoudi et al., 2002). Em seguida, a partir do IRMOF-1, novas estruturas foram sintetizadas com similar topologia e diferentes ligantes orgânicos, por exemplo, os adsorventes IRMOF-2 ao IRMOF-18 (Eddaoudi et al., 2002). Algumas estruturas são apresentadas pela Figura 2.4. As esferas amarelas representam o volume do poro para diferentes estruturas cúbicas da mesma família (Rosi et al., 2003).

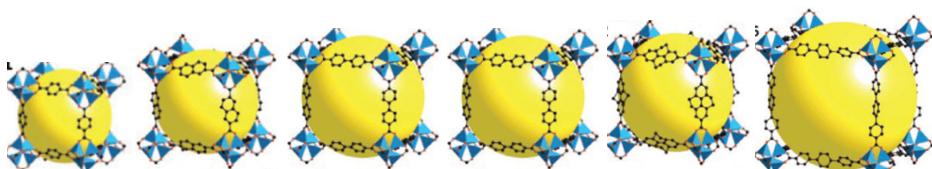


Figura 2.4. Representação das estruturas IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11 e IRMOF-16. Adaptada de Eddaoudi et al. (2002).

A Tabela 2.1 apresenta as informações desses adsorventes, tais como: grupo espacial, ligante orgânica e forma do poro. Percebe-se que a forma do poro permaneceu constante mesmo alterando o ligante orgânico e consequentemente, o grupo do pesquisador Yaghi obteve, grupos espaciais diferentes.

Tabela 2.1. Informações estruturais dos adsorventes da família dos IRMOFs. Fonte: Eddaoudi et al. (2002), Yang et al. (2008) e Glomb et al. (2017).

Estrutura	Grupo Espacial	Ligante Orgânico	Forma do poro
IRMOF-1	Fm $\bar{3}$ m	Benzeno-1,4-dicarboxilato	Cúbica
IRMOF-8	Fm $\bar{3}$ m	Naftaleno-2,6-dicarboxilato	Cúbica
IRMOF-9	Pnnm	Bifenil-4,4-dicarboxilato	Cúbica
IRMOF-10	Fm $\bar{3}$ m	Bifenil-4,4-dicarboxilato	Cúbica
IRMOF-11	R $\bar{3}$ m	4,5,9,10-tetrahidropireno-2,7-dicarboxilato	Cúbica/Catenação
IRMOF-16	Pm $\bar{3}$ m	Terfenil-4,4-dicarboxilato	Cúbica

O IRMOF-11 apresenta comumente uma estrutura catenada ou interpenetrada diferindo das demais estruturas (Rowell e Yaghi, 2006). As diferentes interações das estruturas são atribuídas às hibridizações dos carbonos e ao tamanho do ligante que possibilitam aplicações desde a captura de CO₂ ao armazenamento de CH₄ ou H₂ (Jiang e Sandler, 2004; Quinn et al., 2005; Liu et al., 2010). Mais informações sobre as estruturas dos IRMOFs podem ser encontradas na literatura (Eddaoudi et al., 2002; Fairen-Jimenez et al., 2010; Bellarosa et al., 2013).

2.2.2. Estruturas ZrMOF

As estruturas cúbicas da família ZrMOF são constituídas por sítios metálicos de zircônio Zr₆O₄(OH)₄ unidos por ligantes orgânicos. No caso dos UiO-66 e UiO-67, os ligantes são BDC (Benzeno-1,4-dicarboxilato) e BFDC (Bifenil-4,4-dicarboxilato), respectivamente (Cavka et al., 2008; Øien et al., 2014). Essas estruturas têm cavidades octaédricas interligadas com 8 cavidades tetraédricas (Katz et al., 2013). Em 2008, as estruturas UiO-66 e UiO-67 foram sintetizadas na Universidade de Oslo (*Universitetet i Oslo*) e apresentadas no trabalho de Cavka et al. (2008). Em virtude das características estruturais, esses adsorventes são estudados em aplicações de captura de CO₂, armazenamento de CH₄ e H₂, adsorção de N₂, CO, H₂S, etc (Wiersum et al., 2011; Yang et al., 2011; Cmarik et al., 2012; Granato et al., 2014; Cavka et al., 2014; Kumar et al., 2015). Por sua vez, a estrutura DUT-52 é uma versão isoreticulada do UiO-66 que foi sintetizada na Universidade de Tecnologia de Dresden (*Dresden University of Technology*), e apresenta como ligante orgânico o NDC (Naftaleno-2,6-dicarboxilato) (Bon et

al., 2013). O pesquisador Stefan Kaskel e seu grupo de pesquisa é conhecido pela recorrente publicação de artigos, dentre eles, mais recentemente, a adsorção negativa de adsorbitos dentro de estruturas organometálicas flexíveis (Krause et al., 2018; Walenszus et al., 2020; Krause et al., 2021). Embora o DUT-52 tenha sido sintetizado pelo grupo do pesquisador Kaskel, a obtenção dos dados fundamentais de adsorção de CO₂ e CH₄ em DUT-52 foram publicados no trabalho de Cavka et al. (2014). Nesse sentido, Vandenbrande et al. (2017) conduziram um estudo crítico sobre modelos de campos de força visando reproduzir a capacidade adsorptiva de Zr-MOFs na adsorção de CH₄. Uma representação destas estruturas é exibida na Figura 2.5. A Tabela 2.2 apresenta algumas informações a respeito das estruturas UiO-66, UiO-67 e DUT-52.

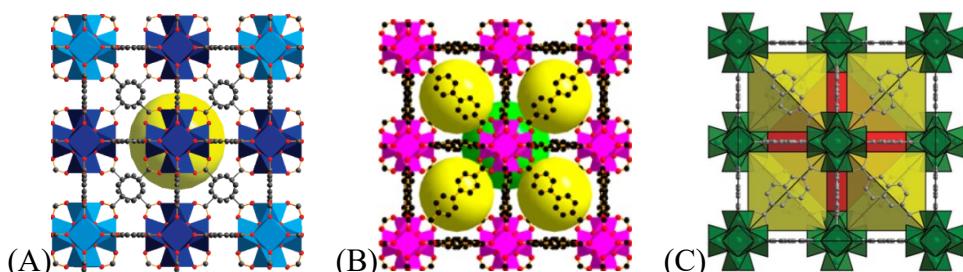


Figura 2.5. Representação das estruturas atomísticas do UiO-66^(A), UiO-67^(B) e DUT-52^(C). (Yang et al., 2011^(A); Wang et al., 2014^(B); Bon et al., 2013^(C))

Tabela 2.2. Dados estruturais das estruturas UiO-66, UiO-67 e DUT-52. Fonte: Øien et al. (2014) e Bon et al. (2013).

Estrutura	Grupo Espacial	Ligante Orgânico	Forma do poro
UiO-66	Fm $\bar{3}$ m	Benzeno-1,4-dicarboxilato	Cúbica
UiO-67	Fm $\bar{3}$ m	Bifenil-4,4-dicarboxilato	Cúbica
DUT-52	Fm $\bar{3}$ m	Naftaleno-2,6-dicarboxilato	Cúbica

2.2.3. Estrutura HKUST-1 (CuBTC)

Em 1999, a estrutura HKUST-1 foi sintetizada na Universidade de Hong Kong (*Hong Kong University of Science & Technology*) pelo pesquisador Stephen Chui e recebeu esse nome devido sua instituição de origem (Chui et al., 1999). Essa estrutura é formada por cristais cúbicos de face centrada (CFC) que apresentam ligantes orgânicos BTC (Benzeno-1,3,5-

tricarboxilato) coordenados aos sítios metálicos de cobre de grupo espacial $Fm\bar{3}m$, formando grandes poros $9 \times 9 \text{ \AA}$ (Lin et al., 2012). O dímero de cobre forma uma “roda de pás” (*paddle-wheel*) $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$ com os ligantes BTC conferindo maior estabilidade (Bhunia et al., 2013; Hendon e Walsh, 2015). Também conhecido por $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, o HKUST-1 tem sido largamente estudado em processos de captura de CO_2 , CH_4 , N_2 , CO e H_2 por sua alta capacidade de adsorção quando comparado a adsorventes tradicionais (Karra et al., 2008; Lin et al., 2012). A representação do HKUST-1 é apresentada na Figura 2.6. Para mais informações sobre propriedades adsortivas, adsorventes e adsorvato; consultar as seguintes referências: Rouquerol et al. (2014), Yang (2003) e Keller and Staudt (2005).

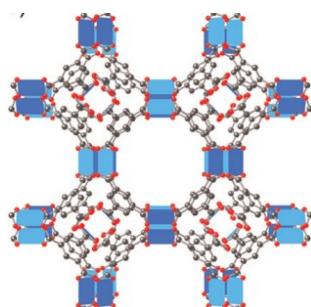


Figura 2.6. Representação da estrutura atomística do CuBTC (Wu et al., 2014).

A proposição e síntese de novos MOF's está em contínuo desenvolvimento. A troca de cátions em MOF's está sendo intensamente investigada (Hamisu et al., 2020). No entanto, a síntese e testes de todos os potenciais MOF's para aplicação nos processos de captura e estocagem de CO_2 são dispendiosos e demorados (Boyd et al., 2019; Moosavi et al., 2019). Assim é desejável predizer a capacidade de adsorção de um sólido a partir apenas das características estruturais e químicas das espécies envolvidas. Com essa capacidade, é concebível que novos adsorventes possam ser "racionalmente projetados" para aplicações específicas, adequando as características estruturais e de composição do sólido para um tipo particular de desempenho. Embora seja uma estratégia interessante, ainda não é alcançada de forma notória. Então neste contexto, a Simulação Molecular apresenta-se como uma poderosa ferramenta capaz de estabelecer relações qualitativas/quantitativas entre as propriedades estruturais do sólido/adsorvato e as características de desempenho macroscópico do sistema (Maginn et al., 1994).

2.3. Simulação Molecular para a avaliação de adsorventes

Segundo Maginn (2009), de modo geral, modelagem e simulação molecular podem ser definidas como o uso de métodos computacionais para descrever o comportamento da matéria a nível atomístico ou molecular. Com relação às escalas de tempo e tamanho, os métodos podem ser classificados em Química Quântica Computacional, Simulação Molecular, no qual estão inseridos a Dinâmica Molecular, o método Monte Carlo, e "*coarse-grained*". Enquanto a Química Quântica Computacional é baseada na física quântica e é aplicada à estrutura eletrônica dos átomos e moléculas, a Simulação Molecular é baseada na física clássica e representa as interações entre átomos com funções potenciais empíricas (campos de força). Na simulação molecular é possível trabalhar com escalas de tempo e tamanho maiores. Contudo, há perda de realismo físico. Já os métodos de "*coarse-grained*" permitem acessar escalas de tempo e tamanho ainda maiores que na simulação molecular, pois usam campos médios ou aglomerados de átomos/moléculas para caracterização do sistema. Atualmente, devido à disponibilidade de computadores cada vez mais velozes, tem-se observado o uso de abordagens multi-escala, nas quais resultados obtidos com um tipo de método são utilizados em outro. Por exemplo, já é realidade o uso de resultados de cálculos quânticos para ajustar parâmetros de um modelo de campo de força que, incorporado a uma simulação molecular, permite predizer as posições atômicas em dado sistema com múltiplos átomos. A Figura 2.7 mostra o esquema de prospecção computacional aplicada em um banco de dados para utilização em processos industriais.

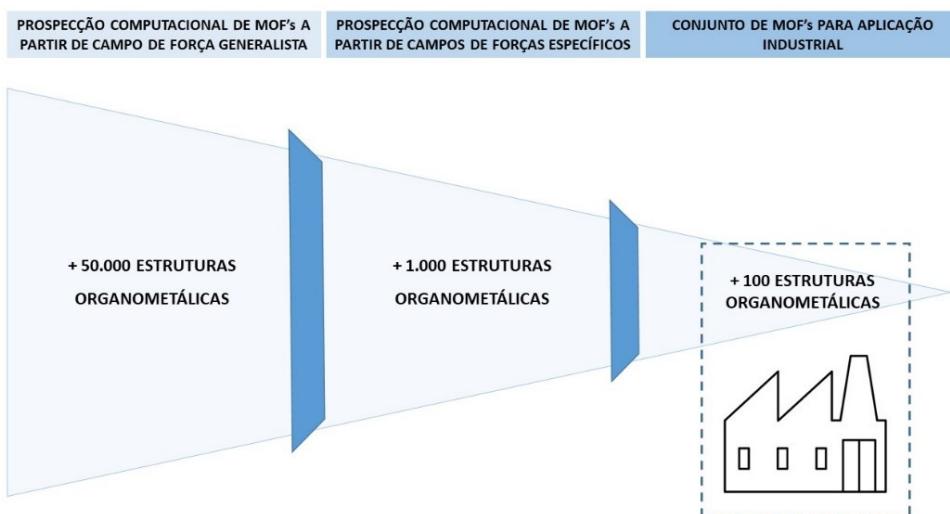


Figura 2.7. Seleção de estruturas organometálicas desde o campo de força generalista a aplicação industrial.

Em 1945, Pablo Picasso criou “*El Toro*”, uma sequência de onze litografias da desconstrução. Essa obra tornou-se um *master class*, em outras palavras, uma orientação de como desconstruir uma obra acabada ao esboço inicial. Segundo Picasso, apesar da série de imagens desconstruídas conduzirem sempre à mesma obra acabada (Figura 2.8), Picasso não fixou um contexto para as imagens, assim sendo possível associá-las à diferentes interpretações (<https://arteref.com/arte/as-etapas-de-el-toro-de-picasso-do-academico-ao-abstrato>).

De maneira análoga, o desenvolvimento de campos de força tem resultado na proposição desde campos mais robustos com alto grau de descrição das interações intermoleculares (litografias próximas à obra acabada) aos mais simples com estratégias de simplificação das estruturas (litografias próximas ao esboço inicial), mas sempre visando representar o “espírito do comportamento” dos fenômenos físico-químicos. Nesse sentido, a proposição do campo de força desta tese busca através da simplicidade da representação energética das estruturas organometálicas e dos adsorbatos, representar o “espírito” da obra original que são as interações adsorbatos-adsorventes.

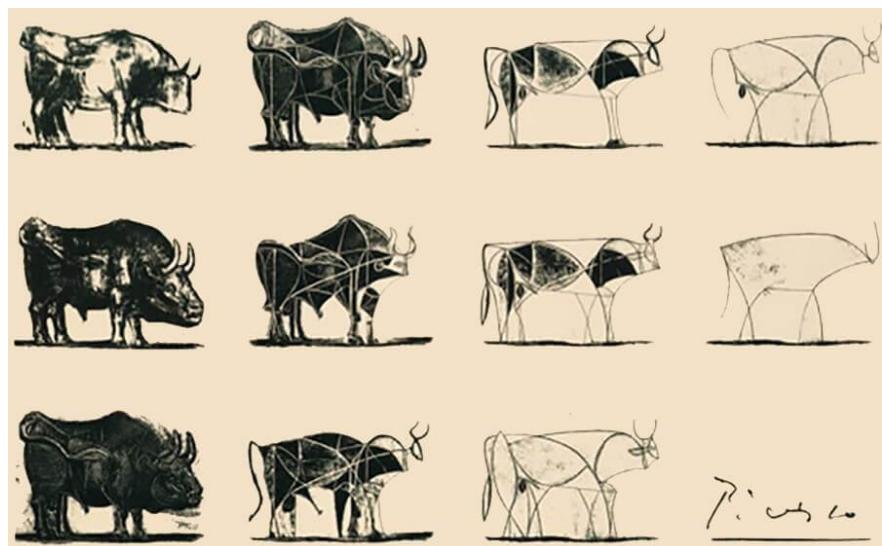


Figura 2.8. Sequência de imagens da evolução do desenho de um touro criada por Pablo Picasso. Fonte: <https://arteref.com/arte/as-etapas-de-el-toro-de-picasso-do-academico-ao-abstrato>.

Como na termodinâmica estatística, na simulação molecular trabalha-se com uma amostra representativa do sistema. A característica do sistema e conjunto estatístico representativo (“ensemble”) definem as variáveis independentes consideradas, que serão

fixadas. As demais variáveis são então calculadas a partir destas informações. O conjunto grande canônico (μ , V , T) é descrito por um sistema com o potencial químico (μ) e o volume (V) fixos que estão em contato com um banho térmico suficientemente grande para manter a temperatura (T) constante. Essas características correspondem a um sistema aberto com paredes permeáveis permitindo a troca de energia e massa com a vizinhança (Hill, 2017). O conjunto grande canônico é o único *ensemble* cuja variável quantidade de partículas/moléculas (N) flutua livremente (Raabe, 2017). Tal característica torna o conjunto mais adequado para descrever sistemas com transferência de massa de interface sólido-gás (por exemplo, a adsorção) (Raabe, 2017).

O método Monte Carlo, utilizando o conjunto grande canônico é o principal método utilizado para o cálculo do comportamento adsortivo. O método, de modo geral, calcula as propriedades de um sistema macroscópico avaliando a média de um conjunto suficientemente grande de microestados acessíveis pelo sistema, dadas as restrições do conjunto representativo (“*ensemble*”). O processo para geração dos microestados acessíveis ao sistema baseia-se na cadeia de Markov. A cadeia de Markov é um processo estocástico no qual a distribuição de probabilidade de um estado futuro depende somente do estado presente, não levando em consideração como o processo chega a tal estado. Seja um conjunto de n possíveis estados de um sistema qualquer. Se o processo se inicia, randomicamente, em qualquer um destes estados e aleatoriamente por tentativa, move-se de um estado para outro, caracteriza-se um passo. A probabilidade de transição de um estado m para um estado n é independente do tempo, do número de tentativas ou mesmo dos estados pelo qual o processo passou anteriormente. A probabilidade de transição depende apenas do estado atual m e do estado n . (Hill, 2017).

Assim, no método Monte Carlo, a partir de uma configuração inicial, é possível acessar todos os estados acessíveis ao sistema gerando novos estados a partir de movimentos de translação, rotação, inserção ou exclusão (no caso do conjunto grande canônico). A transição de um estado m para um estado n é aceita ou não baseada na avaliação da energia total do sistema em cada um destes estados (m e n). Caso a energia calculada no estado n seja menor que a energia do estado anterior (m), essa nova configuração é aceita e passa a ser o novo estado m . A simulação prossegue sendo realizado um novo passo (movimento). Caso a energia calculada do estado n seja maior que o estado m , existe um critério de aceitação, denominado critério de seleção de Metrópolis. Este critério está associado à razão das probabilidades de cada estado e portanto, relacionado a mudança de energia total do sistema (U). Para um conjunto canônico, se ΔU_{mn} é positivo o valor de $e^{(-k_B \Delta U_{mn})}$, no qual k_B é a constante de Boltzamn, a probabilidade do estado

decrece a medida que ΔU_{mn} aumenta. Para o conjunto canônico, no critério de Metrópolis, um número aleatório ζ (entre 0 e 1) é gerado e se este número for menor que a razão das probabilidades, o estado n é aceito. Caso contrário, o estado é rejeitado. A razão para aceitar-se estados de maior energia é que apesar de improváveis, estes estados não podem ser desconsiderados totalmente, dado que são factíveis e possíveis de serem encontrados mesmo que com menor probabilidade. O detalhe completo do critério de aceitação está associado com o tipo de *ensemble* e o tipo de movimento que se aplica. Maiores detalhes sobre cada um dos critérios de aceitação, para cada tipo de movimento é apresentada por Shah et al. (2017). Uma representação esquemática do algoritmo metrópoles é apresentada na Figura 2.9. Portanto, pode-se dizer que a eficácia de uma simulação está diretamente associada à correta representação energética do sistema.

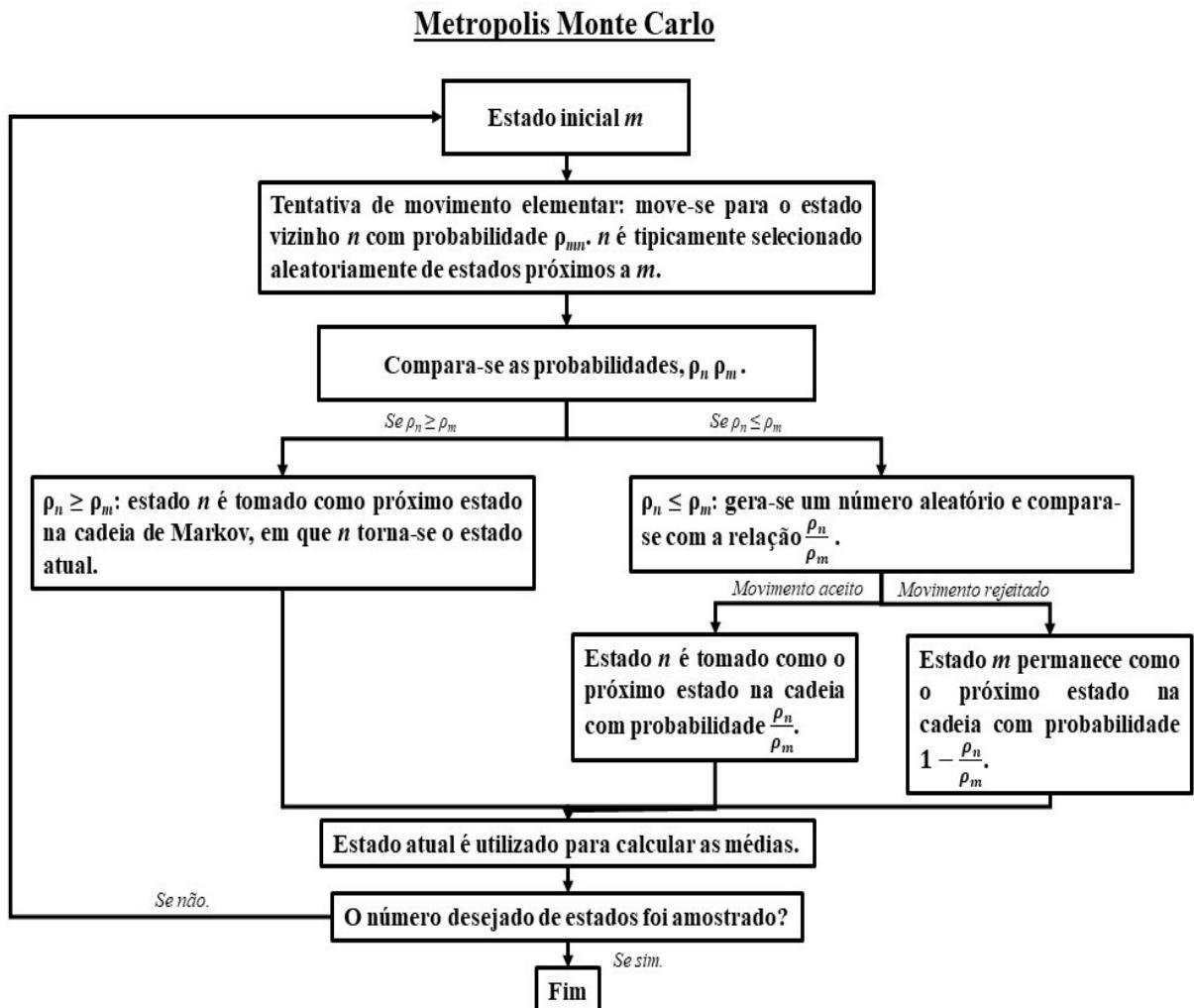


Figura 2.9. Representação do algoritmo Metrópolis, no método Monte Carlo. Fonte: Adaptada do workshop *Use of Monte Carlo in Calculations Using Probabilistic Methods to Solve Problems*, Notre Dame, EUA, 2016.

Segundo o guia do usuário do programa Cassandra, em que as simulações moleculares foram conduzidas, a energia do sistema em cada estado é contabilizada como a soma de dois termos relacionados às contribuições intra e intermoleculares, conforme a Equação 1:

$$E = E_{intra} + E_{inter} \quad (1)$$

O termo relacionado à energia intramolecular é a soma das energias entre átomos ligados e não ligados, dentro da mesma molécula, como representado na Equação 2.

$$E_{intra} = E_{ligados} + E_{não\ ligados} \quad (2)$$

Uma estrutura molecular pode apresentar diferentes tipos de movimentos a depender da sua constituição, dentre eles: comprimento de ligação, movimento angular, movimento de torsão e imróprio. A Figura 2.10 apresenta alguns dos possíveis movimentos de uma estrutura.

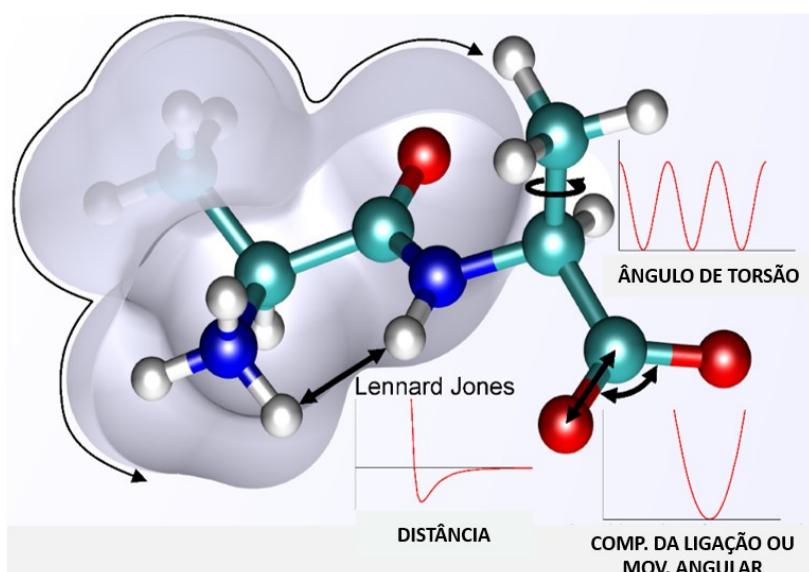


Figura 2.10. Representação dos movimentos de torsão, angular e alongamento para uma estrutura. Fonte: Adaptado de Boas e Harbury (2007).

Seja uma molécula, composta por quatro átomos, como ilustrado, na Figura 2.11. O “stretching” é o movimento de contração e distenção entre dois átomos, sendo l a distância de equilíbrio da ligação entre eles. O “bending” é o movimento no qual dois átomos apresentam

aproximação e distanciamento entre si, tendo um átomo central ligado a ambos. Isso provoca uma oscilação harmônica com ângulo de equilíbrio (θ).

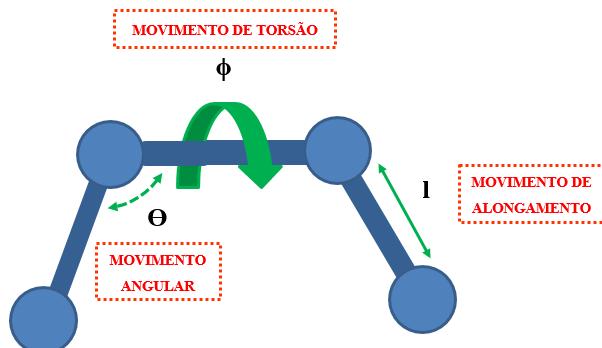


Figura 2.11. Desenho esquemático de uma molécula, indicando o comprimento de ligação de 2 átomos (l), o ângulo (θ) e o movimento de torsão (ϕ). Fonte: Adaptado de Mirparizi e Aski (2016).

O movimento de torsão é relacionado ao movimento do diedro próprio, com um ângulo (ϕ) formado entre dois planos, que são formados por quatro átomos. O primeiro plano é formado pelos 3 primeiros átomos ligados linearmente e o segundo é definido pelos 3 últimos, como ilustrado no desenho esquemático apresentado na Figura 2.12.

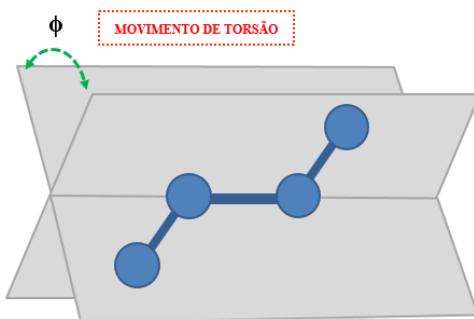


Figura 2.12. Representação de um diedro de uma cadeia. Fonte: Adaptado de <http://cbio.bmt.tue.nl/pumma/index.php/Theory/Potentials>.

O movimento impróprio, é utilizado para garantir a planaridade entre 4 átomos. A Figura 2.13 apresenta uma representação deste tipo de diedro, denominado impróprio. Os diedros impróprios diferem dos próprios pois nesse caso têm-se 3 átomos ligados a um átomo central.

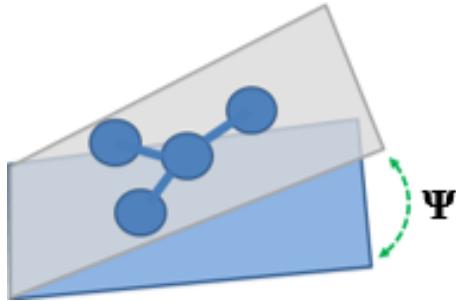


Figura 2.13. Esquema de um diedro impróprio. Fonte: Adaptado de <http://cbio.bmt.tue.nl/pumma/index.php/Theory/Potentials>.

Dessa forma, a representação das interações intramoleculares dos átomos ligados é expressa pela Equação 3:

$$E_{ligados} = E_{alongamento} + E_{torsão} + E_{movimento angular} + E_{impróprio} \quad (3)$$

O termo relacionado às interações intermoleculares são do tipo entre átomos não ligados. A energia de interação entre átomos não ligados é a soma das contribuições relativas às interações do tipo *van der Waals* e as de origem eletrostáticas, representadas pela Equação 4:

$$E_{não\ ligados} = E_{vdW} + E_{eletrostática} \quad (4)$$

As expressões utilizadas para descrever cada tipo de interação e os valores dos parâmetros associados formam o denominado campo de força.

Segundo Prausnitz (1999), as forças repulsiva e atrativa entre duas moléculas não polares podem ser representadas pela soma de dois potenciais separados ($E_{repulsiva}$ e $E_{atrativa}$). A expressão da energia potencial total é apresentada pela Equação 5.

$$E_{vdW} = E_{repulsiva} + E_{atrativa} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (5)$$

Na Equação 5, A , B , n e m são constantes positivas e n é maior que m . A separação intermolecular entre duas espécies não polares é representada por r . Originalmente, essa

expressão foi proposta por Mie (1903), que também propôs uma expressão geral para o potencial de energia em função de n e m (Prausnitz, 1999), representada pela Equação 6:

$$E_{vdW} = \frac{\varepsilon(n^n/m^m)^{1/(n-m)}}{n-m} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \quad (6)$$

Na Equação 6, σ e ε são o diâmetro de colisão e um parâmetro de energia, respectivamente. A partir da teoria das forças dispersivas-atrativas, London demonstrou que m deveria ser igual a 6 e n deveria ser um parâmetro de ajuste, resultando na Equação 7 (Prausnitz, 1999):

$$\frac{E_{vdW}}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon(n^n/6^6)^{1/(n-6)}}{n-6} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (7)$$

A Figura 2.14 apresenta a representação energética das interações intermoleculares entre duas moléculas não polares pelo potencial de energia de Mie para três situações cujo valores de n são 9, 12 e 18. Observa-se que o parâmetro n apresenta maior influência no termo de dispersivo-atrativo.

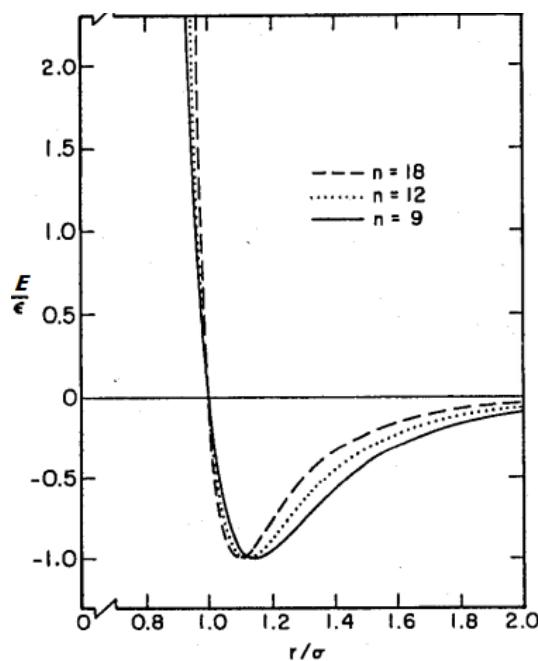


Figura 2.14. Três tipos de função potencial de Mie para moléculas não polares. Fonte: Adaptado de Prausnitz (1999).

Além disso, quando n e m são 12 e 6, respectivamente, obtém-se o conhecido potencial de Lennard-Jones, representado pela Equação 8:

$$E_{vdW} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (8)$$

Na qual, σ , r e ϵ são o diâmetro de colisão, separação intermolecular entre duas espécies e um parâmetro de energia, respectivamente.

As interações de longo alcance são representadas pelas contribuições eletrostáticas que consideram as cargas entre duas moléculas, conforme mostra a Equação 9.

$$E_{eletrostática} = \frac{q_j q_i}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (9)$$

Nessa equação, r , q_i e ϵ_0 representam a distância de separação entre centros de interação, as cargas parciais e a permissividade elétrica no vácuo, respectivamente

Frequentemente, a expressão do potencial de interação entre estruturas com interações de curto e longo alcances é representada pela Equação 10:

$$E_{não\ ligados} = E_{vdW} + E_{eletrostática} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_j q_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (10)$$

A Figura 2.15 apresenta os potenciais de interação entre duas moléculas para curto e longo alcances. As contribuições de *van der Waals* são, frequentemente, modeladas pelo potencial de Lennard-Jones. As contribuições eletrostáticas representam as interações de longo alcance.

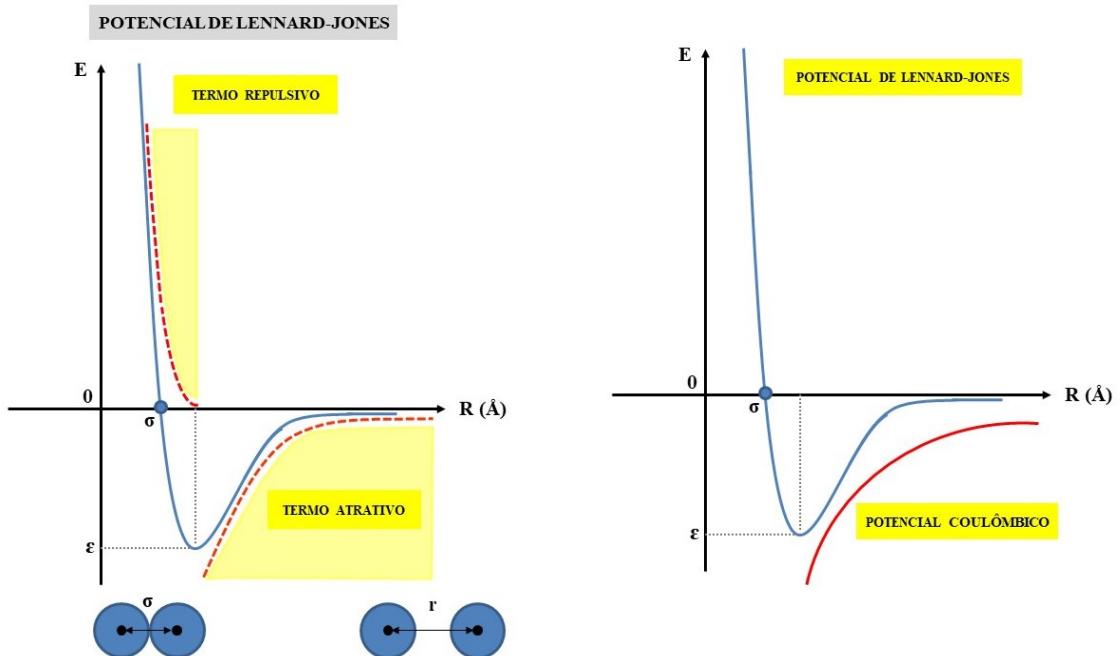


Figura 2.15. Potencial de interação do tipo Lennard-Jones 12-6 (Esquerda). Potencial de interação das contribuições eletrostáticas (Direita). Fonte: Adaptado de Herlach et al. (2016) e Rohlf (1994).

2.4. Campos de Força

A representação energética de estruturas orgânicas e inorgânicas teve início no final dos anos 1940 (Westheimer, 1947, Lifson e Warshel, 1968 e Engler et al., 1973). Nessa época, em função das limitações computacionais, as simulações eram reproduzidas com simplificações. Apenas as interações intermoleculares eram avaliadas, pois as posições atômicas eram mantidas fixas. Além disto, os átomos de hidrogênio eram declarados implícitos e suas contribuições eram compensadas pelo raio de *van der Waals*. Estas simplificações conduziam a uma redução de até 50% nos cálculos computacionais nas simulações moleculares (Dauber-Osguthorpe et al., 1988; Bristow et al., 2014).

De modo geral, os campos de força podem ser classificados como campos de força generalistas e específicos. Alguns exemplos destes campos e suas aplicações ao estudo da adsorção de gases em sólidos serão apresentados a seguir.

2.4.1. Campos de força generalistas

2.4.1.1. Método Semi-Empírico do Potencial Átomo-Átomo

Uma das primeiras simulações moleculares do fenômeno de adsorção foi reportada no trabalho de Bezus et al. (1978). O método semi-empírico do potencial átomo-átomo (PAA) modelou as interações da zeólita NaX com as moléculas de metano. Apesar da relativa simplicidade do método PAA, os resultados obtidos foram satisfatórios dado o menor esforço computacional (Fuchs e Cheetham, 2001; Rouquerol et al., 2014). Neste caso, as interações de curto alcance entre átomos não ligados são, frequentemente, modelada pelo potencial de Lennard-Jones 12-6. O método PAA na forma do potencial de Lennard-Jones 12-6 descreve satisfatoriamente a interação de dispersão, Equação 11 (Kiselev et al., 1985).

$$E = Ar^{-12} - Br^{-6} \quad (11)$$

A Equação 11 apresenta a forma geral dos potenciais energéticos considerando explicitamente os efeitos de repulsão e dispersão, sendo B o coeficiente de atração/dispersão e A de repulsão. Os coeficientes de dispersão (B) e repulsão (A) são correlacionados com o potencial de Lennard-Jones 12-6 pelas Equações 12 e 13.

$$A_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12} \quad (12)$$

$$B_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 \quad (13)$$

O coeficiente de dispersão/atração apresentado no trabalho de June et al. (1990) pode ser estimado pela correlação de Slater e Kirkwood (1931), conforme a Equação 14.

$$B = \frac{3}{2} \frac{e^2 a_0^{1/2} \alpha_1 \alpha_2}{\sqrt{\frac{\alpha_1}{n_1}} + \sqrt{\frac{\alpha_2}{n_2}}} \quad (14)$$

Na Equação 14, $n_{i,j}$, $\alpha_{i,j}$, e a_0 são o número de elétrons efetivos, a polarizabilidade atômica, a carga do elétron e o raio do primeiro orbital de Böhr, respectivamente (Kiselev et al., 1985).

Já o coeficiente de repulsão foi proposto por Slater e Kirkwood (1931) a partir da consideração de mínimo potencial para a distância interatômica em equilíbrio entre duas espécies (Bezus et al., 1978; Kiselev et al., 1985). As Equações 15 a 17 apresentam como a expressão do coeficiente de repulsão foi obtida. No equilíbrio, a energia $E(r)$ deve ser mínima. Portanto, a primeira derivada deve ser igual a zero:

$$\frac{dE(r)}{dr} = \frac{d(Ar^{-12} - Br^{-6})}{dr} = 0 \quad (15)$$

$$-12Ar^{-13} + 6Br^{-7} = 0 \quad (16)$$

$$A = \frac{6B}{12} r^{13-7} = \frac{1}{2} Br^6 \quad (17)$$

Na correlação de Slater e Kirkwood (1931), a distância de equilíbrio entre os dois átomos (r) é igual a soma dos *radii* de *van der Waals* das espécies (1 e 2) que estão interagindo, logo:

$$A = \frac{1}{2} B(r_1^0 + r_2^0)^6 \quad (18)$$

O *radii* de *van der Waals* é representado pelo parâmetro ri^0 . As interações Coulombicas são de modo geral representadas pelo seguinte termo:

$$E_{coul} = \frac{q_j q_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (19)$$

Na Equação 19, ϵ_{ij} , r_{ij} , q_i e ϵ_0 são o parâmetro de energia, a distância de separação entre centros de interação, as cargas parciais e a permissividade elétrica no vácuo, respectivamente. Assim, a energia entre átomos não ligados é contabilizada como:

$$E_{não\ ligado} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_j q_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (20)$$

No entanto, o maior custo computacional vem do cálculo da energia relacionada às contribuições de longo alcance (eletrostáticas). Apesar do termo de contribuição eletrostática

não ser considerado formalmente no potencial de Lennard-Jones; segundo Pertsin e Kitaigorodsky (1987), esse termo pode ser compensado dentro das contribuições dos coeficientes de dispersão (A) e repulsão (B). Esta consideração, foi observada na avaliação de diferentes campos de força na predição da adsorção de dióxido de carbono em zeólitas. Arvelos et al. (2020) observaram que o modelo simplificado constituído por um único centro de força, proposto por Iwai et al. (1995) para descrever o dióxido de carbono, foi capaz de prever de modo similar a adsorção deste gás em zeólitas do tipo MFI, LTA, CHA e FER, quando comparado com outros modelos de 3 centros de força que incluíam interações eletrostáticas. Considerando as interações eletrostáticas e de longo alcance, o Método da soma de Ewald é o método mais empregado para a avaliação deste termo, embora seja computacionalmente dispendioso. Assim, diversos outros métodos tem sido desenvolvidos, visando reduzir o custo computacional. McCann e Acevedo (2013) apresentaram uma revisão sobre os métodos alternativos para cálculo das interações eletrostáticas.

As correlações de Slater e Kirkwood (1931) foram empregadas na representação de diferentes tipos de zeólitas e adsorbatos com interações mais complexas, como reportado em Kiselev e Du (1981), Nowad et al. (1987), Smit e Ouden (1988); Yashonath et al. (1988), Pickett et al. (1989) e June et al. (1990). Nestes trabalhos, muitas vezes os autores inseriram pequenas correções nos parâmetros A e B, visando otimizar a predição da constante de Henry de adsorção e calor isostérico.

As regras de combinação são necessárias para avaliar-se os parâmetros entre átomos desiguais. As regras de combinação mais utilizadas na literatura são as regras de Lorentz-Berthelot (Lorentz, 1881; Berthelot, 1898), Equações 21 e 22.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (21)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (22)$$

2.4.1.2. Campo de força Dreiding

Desenvolvido por Mayo e colaboradores em 1992, a filosofia do campo de força Dreiding foi desenvolver expressões gerais cujos parâmetros foram determinados em função da geometria do raio de ligação atômica, da hibridização, dos parâmetros de van der Waals (Rappé

et al., 1992). O termo de energia relacionado ao alogamento da ligação entre dois átomos é descrito pela expressão de um oscilador harmônico simples:

$$E_{\text{alongamento}}(r) = 0,5 K_r (r - r_0)^2 \quad (23)$$

Na qual r é a distância entre os 2 átomos, e r_0 a distância de equilíbrio.

O termo relacionado à flexão ou movimento angular entre 3 átomos é expresso por um oscilador harmônico na forma de cosseno do ângulo:

$$E_{\text{flexão}} = 0,5 K_\theta (\cos\Theta - \cos\Theta_0)^2 \quad (24)$$

Em que Θ é o ângulo entre as ligações e Θ_0 é o ângulo de equilíbrio.

Para o termo da energia relacionada aos diedros próprios, os autores utilização a seguinte expressão:

$$E_{\text{torsão}} = 0,5 K_\phi \{1 - \cos[n(\phi - \phi_0)]\} \quad (25)$$

Em que ϕ , ϕ_0 e n são ângulo do diâmetro, ângulo de equilíbrio e a periodicidade, respectivamente.

Para o termo de energia relacionado aos diedros impróprios, também chamado de inversão, o campo de força Dreiding propõe a seguinte equação:

$$E_{\text{impróprio}}(\Psi) = 0,5 K_\Psi (\Psi - \Psi_0)^2 \quad (26)$$

O ângulo formado entre os planos é representado por Ψ . O ângulo de equilíbrio é definido por Ψ_0 .

Para o termo de interação entre átomos não ligados, os autores utilizam o potential de Lennard Jones 12-6 e a contribuição eletrostática:

$$E_{\text{nao ligado}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_j q_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (27)$$

Em que σ_{ij} , ε_{ij} , r_{ij} , q_i e ε_0 representam o diâmetro de colisão, o parâmetro de energia, a distância de separação entre centros de interação, as cargas parciais e a permissividade elétrica no vácuo, respectivamente.

2.4.1.3. Universal Force Field (UFF)

O campo de força UFF, proposto por Rappé et al. (1992) foi o primeiro campo de força desenvolvido para todos os átomos da tabela periódica. De forma semelhante ao trabalho desenvolvido por Mayo et al. (1990), os parâmetros das expressões que compõem o campo de força foram estimados usando regras gerais baseadas no elementos da tabela periódica, sua hibridização e conectividade. As expressões propostas para os termos de energia relativo ao alongamento entre dois átomos ligados e das interações entre átomos não ligados são idênticas àquelas propostas pelo campo de força Dreiding (Equações 23 e 27, respectivamente). No entanto, as expressões para energia relativa aos termos de flexão, torsão e impróprios são diferentes. As expressões para cada um destes termos são apresentadas nas Equações 28, 29 e 30 respectivamente.

$$E_{\text{flexão}}(\theta) = K_\theta \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\theta) \quad (28)$$

$$E_{\text{diedros}}(\phi) = K_\phi \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\phi) \quad (29)$$

$$E_{\text{impróprio}}(\Psi) = K_\Psi (C_0 + C_1 \cos\Psi + C_2 \cos 2\Psi) \quad (30)$$

Os campos UFF e Dreiding têm sido utilizados com bastante frequência no desenvolvimento de novos campos de força, por exemplo o UFF4MOF. Com o desenvolvimento de super computadores, novos campos de força, que incluem uma etapa adicional de otimização baseada na mecânica quântica, tem sido desenvolvidos visando melhorar a capacidade de predição do fenômeno de adsorção (Vlugt e Schenk, 2002; Tafipolsky et al., 2007; Salles et al., 2008). No caso das estruturas organometálicas, a parametrização de estruturas específicas resultou na proposição de campos de força específicos. A seguir alguns destes campos de força são brevemente descritos.

2.4.2. Campos de força específicos

2.4.2.1. UFF4MOF

O campo de força UFF4MOF é expresso pela forma energética original do UFF com informações adicionais de 18 tipos de metais de transição que permitem avaliar as estruturas organometálicas (Addicoat et al., 2014). Os parâmetros das interações de valência foram revisados de acordo com o número de coordenação, da carga efetiva, do raio covalente efetivo e do ângulo da ligação. Já as forças de vdW foram modeladas pelo potencial escrito na forma:

$$E_{vdW} = 4 \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^\zeta - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (31)$$

O parâmetro ζ permite ajustar a forma do potencial. Para a maioria dos elementos o valor escolhido de ζ é igual a 12, coincidindo com o potencial de Lennard-Jones. Os parâmetros do UFF4MOF foram ajustados para dois tipos de componentes, as unidades secundárias de construção SBU (*Secundary Building Unit*) dos MOFs e os ligantes orgânicos (Addicoat et al., 2014). Segundo Addicoat e colaboradores, o campo de força UFF4MOF foi aplicado às estruturas: IRMOFs, MOF-177, MIL-53, HKUST-1, DMOF-1, MFU-4 e MFU-4l, MOF-235 e $Ni_2(bdc)_2(dabco)$. Os autores observaram que os resultados obtidos apresentaram boa concordância aos dados experimentais, concluindo que o UFF4MOF é capaz de predizer, inclusive, o comportamento de novos MOF's com estruturas hipotéticas. Por outro lado, o próprio idealizador da extensão do UFF sugere que esse procedimento seja utilizado como ponto de partida para simulações mais sofisticadas.

Em 2016, Coupry e colaboradores realizaram a continuação do trabalho de Addicoat et al. (2014), duplicando a capacidade de predição do UFF4MOF. Desta vez, o trabalho foi direcionado aos metais de transição de estruturas que fazem parte do banco de dados CoRE (*Computation-Ready Experimental Database*) (Coupry et al., 2016). Eles verificaram que foi possível otimizar os parâmetros das estruturas mais do que dobrando a quantidade de estruturas organometálicas verificada e com desvios dentro dos 10% em relação aos dados experimentais (Coupry et al., 2016).

2.4.2.2. ZIF-FF

Desenvolvido pelo grupo do pesquisador Schmidt para estudar a família do ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*), o campo de força conhecido por ZIF-FF foi proposto por McDaniel et al. (2012). Eles estudaram a adsorção de CO₂ e N₂ em ZIF utilizando os campos de força baseados no SAPT (*Symmetry Adapted Perturbation Theory*) e o “SYM” para modelar as interações dos adsorventes e adsorbatos, respectivamente.

O campo de força da teoria da perturbação da simetria adaptada SAPT foi tomado como referência para o desenvolvimento de um campo de força *ab initio* (McDaniel e Schmidt, 2013). Um diferencial desse campo de força é o sentido físico atribuído a cada termo da expressão das interações energéticas (McDaniel e Schmidt, 2013). A Equação 32 apresenta a forma funcional baseada no SAPT e é definida pelas contribuições: eletrostática (E_{eletrost}), repulsão-troca (E_{troca}), polarização (E_{pol}), dispersão (E_{disp}) e delta de Hartree-Fock ($E_{\delta\text{hf}}$), respectivamente (McDaniel e Schmidt, 2013).

$$E_{\text{int}} = E_{\text{eletrost}} + E_{\text{troca}} + E_{\text{pol}} + E_{\text{disp}} + E_{\delta\text{hf}} \quad (32)$$

A descrição detalhada de cada termo da decomposição energética das interações intermoleculares pode ser encontrada no trabalho de McDaniel e Schmidt (2013).

E mais recentemente, pesquisadores do mesmo grupo de pesquisa, Weng e Schmidt (2019) propuseram um campo de força intramolecular *ab initio* para ZIF’s, também chamado de “ZIF-FF”, baseado em uma versão modificada do campo de força AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*), Equação 33.

$$E_{\text{int}} = E_{\text{ligaç}\~ao} + E_{\text{\^angulo}} + E_{\text{pr\'oprio}} + E_{\text{impr\'oprio}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{eletrost}} \quad (33)$$

A expressão energética detalhada da Equação 33 pode ser encontrada no trabalho de Weng e Schmidt (2019).

Segundo Weng e Schmidt (2019), o ZIF-FF mostrou-se capaz de descrever quantitativamente as propriedades estruturais e estabilidade relativa do ZIF-8 com dados experimentais. Esse resultado também foi comparado com dados simulados obtidos com GAFF (*General Amber Force Field*).

Em paralelo, outros modelos de campo de força robustos também foram propostos, tais como MOF-FF (Bureekaew et al., 2013), BTW-FF (Bristow et al., 2014) e MEDFF (McDaniel et al., 2012; Vandenbrande et al., 2017) que são baseados em MM3 e SAPT-FF, respectivamente. Além da expressão da energia potencial baseada na mecânica molecular MM3 (Allinger et al., 1989), esses modelos apresentam uma etapa de otimização do posicionamento atômico.

2.4.2.3. MOF-FF

Desenvolvido pelo grupo de pesquisa de Schmid e colaboradores (Bureekaew et al., 2013), o campo de força MOF-FF é baseado em cálculos *ab initio*. Os termos ligados são descritos pelas interações de ligação (alongamento), ângulo (curvatura) e de torção com expressões similares ao campo de força MM3 (Allinger et al., 1989). Os termos cruzados alongamento-alongamento e alongamento-curvatura são descritos pelas Equações 34 e 35.

$$E_a^{\text{along-along}} = K_{ss}(r_{a1} - r_{a1}^{\text{ref}})(r_{a2} - r_{a2}^{\text{ref}}) \quad (34)$$

$$E_a^{\text{along-curvat}} = (\theta_a - \theta_a^{\text{ref}}) \times [K_{sb1}(r_{a1} - r_{a1}^{\text{ref}}) + K_{sb2}(r_{a2} - r_{a2}^{\text{ref}})] \quad (35)$$

As interações de van der Waals foram representadas pelo potencial de Buckingham modificado no trabalho de Bureekaew et al. (2013) (Equação 37), uma vez que o potencial original de Buckingham (Equação 36) apresenta uma inconsistência numérica devido à dupla contagem da energia dispersiva para curtas distâncias interatômicas (Bureekaew et al., 2013).

$$E_{ij}^{\text{vdW,MM3}} = \varepsilon_{ij} \left[1,85 \times 10^5 \exp\left(-12 \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0}\right) - 2,25 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^6 \right] \quad (36)$$

$$E_{ij}^{\text{vdW}} = \varepsilon_{ij} \left\{ 1,85 \times 10^5 \exp\left(-12 \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0}\right) - 2,25 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^6 \left[1 + 6 \left(\frac{0,25r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^{14} \right]^{-1} \right\} \quad (37)$$

Nas quais, r_{ij} , r_{ij}^0 e ε_{ij} são, respectivamente, as distâncias interatômica e mínima de vdW, e a profundidade de poço.

As interações eletrostáticas são modeladas pela distribuição gaussiana de cargas esférica, e é representada pela Equação 38 (Bureekaew et al., 2013).

$$E_{ij}^{\text{eletrostática}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_{ij}} q_i q_j \frac{\text{erf}\left(\frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}}\right)}{r_{ij}} \quad (38)$$

Inicialmente, o MOF-FF foi utilizado para a otimização de várias estruturas organometálicas, dentre eles, o IRMOF-1, HKUST-1 e UiO-66. Os resultados foram considerados satisfatórios quando comparados com a otimização de estruturas a partir de cálculos de DFT, apresentando desvios abaixo de 0,5% para a predição do comprimento da ligação e ângulos (Bureekaew et al., 2013). O MOF-FF foi também aplicado às estruturas orgânicas covalentes COF (*covalent organic frameworks*) com os estudos de um campo de força para a análise da energia de tensão do COF-102 (Schmid and Tafipolsky, 2008) e predição da estrutura e propriedades de COFs (Amirjalayer et al., 2012).

2.4.2.4. BTW-FF

Assim como o MOF-FF, o campo de força BTW-FF é conceituado em mecânica molecular. Os parâmetros iniciais são refinados a partir dos parâmetros dos campos de força MM3 e MOF-FF (Bristow et al., 2014). Os potenciais interatônicos dos metais e ligantes são parametrizados a partir de várias estruturas e as cargas atômicas são determinadas pela densidade eletrônica calculada pela teoria de átomos em moléculas AIM (*Atom In Molecule*) de Bader a partir de cálculos de DFT. A otimização da estrutura foi realizada pelo relaxamento quase-newtoniano e pela densidade eletrônica (Bristow et al., 2014).

O BTW-FF foi desenvolvido para descrever as propriedades mecânicas e estruturais de estruturas organometálicas a partir da parametrização de um potencial interatômico transferível (Bristow et al., 2014). O estudo apresentou resultados precisos, principalmente, na reprodução de parâmetros estruturais dos IRMOF-1, UiO-66, UiO-67, HKUST-1, IRMOF-10 e IRMOF-14 (Bristow et al., 2014). A partir do BTW-FF, o campo de força VMOF (*Vibrational Metal-Organic Frameworks*) foi desenvolvido visando melhorar a precisão e transferibilidade do BTW-FF e possibilitando a análise extensiva das propriedades dos fônons. Bristow e colaboradores (2016) reportaram excelentes resultados para a predição de propriedades termodinâmica (energia livre, capacidade calorífica a volume constante e o *bulk modulus*) das

estruturas IRMOF-1, IRMOF-10, UiO-66, UiO-67, NOTT-300, MIL-125, MOF-650 e MOF-74. Além disso, Bristow e colaboradores (2016) também encontraram excelentes resultados na comparação dos cálculos quasi-harmônicos e o VMOF visando predizer as propriedades *bulk moduli*, expansão térmica e parâmetro de Grüneisen (Bristow et al., 2016).

2.4.2.5. MEDFF

O campo MEDFF (*Monomer Electron Density Force Field*) é um campo de força puramente *ab initio* com características originadas do SAPT-FF, no entanto, apresenta menos parâmetros ajustados (Vandenbrande et al., 2017). Um aspecto interessante é a derivação das energias de interação a partir da densidade eletrônica de monômeros sem a necessidade de parâmetros empíricos. As informações dos monômeros obtidas por DFT são utilizadas como dados de entrada para o campo de força. Os três parâmetros de interação (troca-repulsão, dispersão e indução) são determinados pelo procedimento de SAPT (Vandenbrande et al., 2017). Outro destaque do MEDFF é a inclusão do efeito de penetração de cargas no termo de contribuição eletrostática, tendo em vista que a maioria dos campos de força incluem erroneamente este efeito nas forças de *van der Waals* assim subestimando a contribuição eletrostática (Spackman, 2006; Vandenbrande et al., 2017). Vandenbrande e colaboradores (2017) compararam seu campo de força MEDFF com uma combinação de UFF/TraPPE, outra de Dreiding-UFF/TraPPE, e os campos de força MM3-BIS e SAFTFF. Esses campos de força foram utilizados da predição da adsorção de CH₄ em UiO-66, DUT-52 e UiO-67. Os resultados com o campo de força MEDFF apresentaram razoável acordo aos dados experimentais até 1 bar. Para pressões maiores, os resultados superestimaram totalmente os dados experimentais, de longe representaram o comportamento dos dados experimentais.

A expressão geral do MEDFF é composta por quatro termos (Equação 39), são eles: eletrostática, troca-repulsão, dispersão e indução.

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{eletrost}} + E_{\text{troca-repulsão}} + E_{\text{dispersão}} + E_{\text{indução}} \quad (39)$$

Mais detalhes sobre a determinação de cada contribuição podem ser encontrados no trabalho de Vandenbrande et al. (2017).

Apesar de novas metodologias computacionais representarem com maior acurácia, as interações de estruturas mais complexos, observa-se ainda uma quantidade considerável de metodologias demonstrando a difícil tarefa de desenvolver um campo de força generalizado. É importante destacar que independentemente da abordagem utilizada no desenvolvimento do campo de força, o ajuste paramétrico é, frequentemente, realizado com os dados experimentais. No entanto, dificuldades relacionadas à comparação com dados experimentais muitas vezes limitam o desenvolvimento dos campos de força. Dois principais pontos que dificultam a reprodutibilidade de dados experimentais devem ser destacados. O primeiro ponto está associado, à própria síntese do material, que pode levar a diferenças significativas nas propriedades estruturais e energéticas dos adsorventes. Por exemplo, diferenças no método de síntese e de secagem podem influenciar consideravelmente as características texturais dos MOF's. O IRMOF-1 pode apresentar uma estrutura cúbica ou tetragonal, de acordo com o procedimento de síntese. Arjmandi e Pakizek (2016) apresentaram um estudo experimental sobre a adsorção de CO₂ e H₂ nestes MOF's (C-MOF-5 e T-MOF-5). Os autores sintetizaram os MOF's, utilizando-se diferentes proporções de solventes e observaram que a estrutura tetragonal (T-MOF-5) apresenta menor área superficial, menor porosidade, tamanho de poros menores e mais uniforme em comparação a estrutura cúbica C-MOF-5. Por outro lado, o MOF-5 cúbico (C-MOF-5) apresentou uma maior capacidade adsorptiva para CO₂, enquanto o MOF-5 tetragonal apresentou uma maior adsorção de H₂. Rostami et al. (2018) sintetizaram o IRMOF-1 e aplicaram 3 diferentes procedimentos de secagem. Os autores caracterizaram os 3 tipos de amostras e avaliaram a capacidade adsorptiva dos mesmos para hidrogênio a 296 K. Os resultados indicaram que o processo de secagem é um fator decisivo, na eliminação do solvente residual, levando a diferentes capacidades adsorptivas. Kaye et al. (2007) estudaram o impacto da preparação e manuseio do MOF-5 na adsorção de H₂. Os autores indicam que a variabilidade dos dados de capacidade de adsorção deste gás em MOF-5 podem potencialmente ser explicados por diferentes graus de exposição do MOF na atmosfera e uso de água no solvente durante a preparação do material. Outro exemplo, que tem levado a importantes diferenças entre as propriedades adsorptivas previstas por estudos de simulação e os valores experimentais reportados, é o fenômeno da interpenetração, que ocorre em diversos MOF's, tais como o IRMOF-8. Feldblyum et al. (2012) apresenta um estudo da influência do processo de síntese do IRMOF-8 na presença de fases interpenetradas e seus efeitos sobre a adsorção de gases. O segundo ponto determinante trata-se da variabilidade de técnicas e formas de determinação da quantidade adsorvida. Para melhor compreensão, no que se refere a este quesito, uma

apresentação dos conceitos de quantidades adsorvida líquida, em excesso e absoluta é apresentada.

2.5. Determinação da quantidade adsorvida

Neste tópico as técnicas experimentais de determinação das quantidades adsorvidas, sua correlação com a nomenclatura dada às quantidades reportadas: líquida (NET), em excesso e absoluta e impactos nas isotermas são discutidos.

2.5.1. Nomenclatura associada

Segundo Myers e Monson (2014), independente da composição química e estrutural do adsorvente, na literatura se encontra três definições para as quantidades adsorvidas de uma ou mais espécies em um sólido. São elas:

- Quantidade adsorvida em excesso (exc);
- Quantidade adsorvida líquida (“net”);
- Quantidade adsorvida absoluta (abs).

Como apontado por Brandani et al. (2016), apesar da pesquisa envolvendo adsorção de gases em materiais porosos estar em contínuo desenvolvimento há várias décadas, ainda existe uma confusão sobre o que é definido como adsorção absoluta, em excesso e líquida e, como converter de modo consistente estes valores. Assim, é necessário, compreender como são definidas estas quantidades para discutir posteriormente as medidas necessárias para cada quantificação. A Figura 2.16 apresenta o distinto comportamento das isotermas absoluta, em excesso e líquida (Brandani et al., 2016). Além disso, demonstrando a importância de se adequar as isotermas experimentais ou simuladas de modo a comparar as isotermas de adsorção com considerações iguais de quantidade adsorvida.

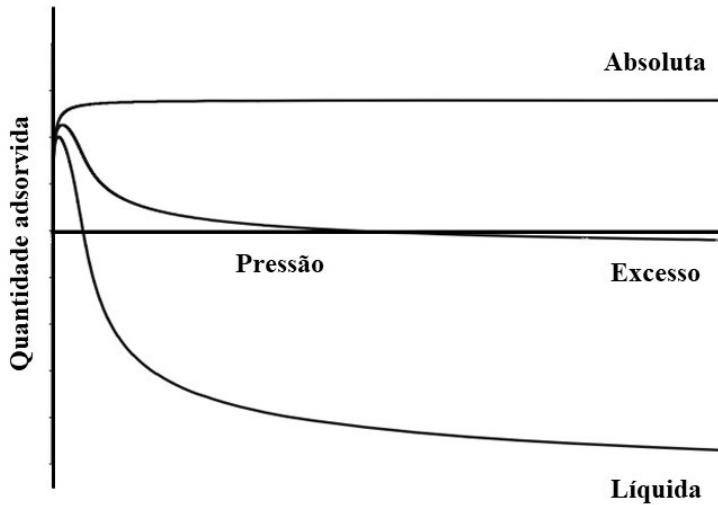


Figura 2.16. Exemplo de comportamento de isotermas em absoluto, excesso e líquido.
Adaptada de Brandani et al. (2016).

As definições aqui apresentadas consideram o sistema um sólido poroso rígido de volume total V_s , o qual é a soma do volume ocupado pelos moles de sólido (N_s) e o volume de vazios, que podem ser ocupados por molécula de gases. Nesta consideração (para sólidos microporosos) o acúmulo de gases dentro dos poros é muito maior comparada ao acúmulo (adsorção) na superfície externa do sólido, a qual é efetivamente negligenciável (Brandani et al., 2016). Na formulação termodinâmica, o sistema está em contato com um reservatório suficientemente grande de temperatura, pressão e composição (fase gasosa). Assim, haverá migração de moléculas da fase gasosa para o sólido microporoso (sistema) até que se atinja o equilíbrio. No equilíbrio o número total de moles será:

$$N_{total} = N_s + N_A \quad (40)$$

Na qual N_s e N_A são o número de moles de sólido e de moléculas adsorvidas nos poros, respectivamente. A quantidade adsorvida absoluta (N_{abs}) está associada com o número de moles adsorvidos nos poros:

$$N_{abs} = N_A = N_{total} - N_s \quad (41)$$

A quantidade adsorvida líquida, está associada ao número de moles adsorvidos nos poros (N_A) menos o número de moles que ocupariam o volume do sólido com a mesma propriedade PVT da fase gasosa (N_{gs}):

$$N_{liq} = N_A - N_{gs} = N_A - V_s C_g = N_{abs} - V_s C_g \quad (42)$$

Na qual C_g é a concentração do gás, na fase gasosa, à mesma T e P do sistema. Esta concentração pode ser calculada através da compressibilidade do gás (Z) como:

$$C_g = P / (Z R T) \quad (43)$$

A quantidade adsorvida em excesso é definida de modo similar à quantidade adsorvida líquida. No entanto, utiliza-se o volume de sólido acessível (V_{sA}) ao invés do volume total do sólido. O volume de sólido acessível é dado pelo volume total do sólido V_s menos o volume do sólido não acessível (V_{snA}).

$$V_{sA} = V_s - V_{snA} \quad (44)$$

Assim o número de moles adsorvidos em excesso é definido como:

$$N_{exc} = N_A - V_{sA} C_g = N_{abs} - V_{sA} C_g \quad (45)$$

Dessa maneira, é possível afirmar que:

$$N_{abs} > N_{exc} > N_{liq} \quad (46)$$

Pois a densidade das moléculas na fase adsorvida é maior que na fase gasosa e o volume do sólido (V_s) é maior que o volume sólido acessível. Para condições de baixa pressão, a concentração da fase fluida (C_g) tende a zero e as quantidades adsorvidas equivalem-se ($N_{abs} \approx N_{exc} \approx N_{liq}$).

Representação esquemática das quantidades adsorvidas absoluta, em excesso e líquida é apresentada na Figura 2.17.

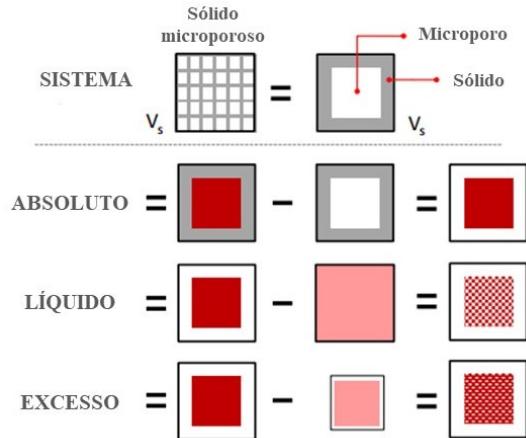


Figura 2.17. Conceito das quantidades adsorvidas absoluta, líquida e em excesso. Fonte: Adaptada de Brandani et al. (2016).

As quantidades adsorvidas são frequentemente expressas por peso ou volume do sólido adsorvente. A estrutura termodinâmica, baseada no balanço em termos do volume do sólido é apresentada por Brandani et al. (2016), enquanto em termos da massa do adsorvente (m_s) é apresentada por Myers e Monson (2014). A densidade do sólido faz a interrelação entre elas.

2.5.2. Técnicas experimentais de quantificação

As técnicas experimentais de determinação da quantidade adsorvida mais comumente utilizadas são os métodos volumétrico, gravimétrico e cromatográfico.

2.5.2.1. Método volumétrico

O sistema volumétrico é constituído por duas células ou zonas, uma de dosagem e outra de adsorção. Transdutores de pressão e sensores de temperatura são utilizados para obtenção de informações do sistema antes e após o equilíbrio termodinâmico. Inicialmente, os volumes das células de dosagem e de adsorção são calibrados através de expansões com um gás inerte em relação ao adsorvente a ser estudado, geralmente, utiliza-se o gás Hélio. O volume de sólidos (V_s) do adsorvente também é determinado com a expansão do gás Hélio após a etapa anterior ser concluída.

Como apresentado na Figura 2.18, na adsorção, a válvula que interliga as duas células encontra-se fechada e, uma quantidade de gás é adicionada à célula de dosagem. Com as informações de temperatura, pressão e volume da célula de dosagem, determina-se a quantidade inicial de gás inserida na célula de dosagem.

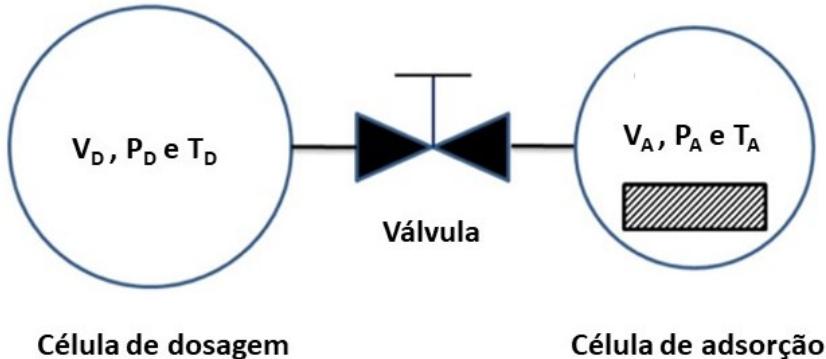


Figura 2.18. Representação simplificada de um sistema volumétrico. Fonte: Adaptada de Brandani et al. (2016).

Em seguida, a válvula é aberta e a pressão final após a expansão é medida quando o sistema (célula de dosagem e célula de adsorção) estiver em equilíbrio. Com o balanço de massa e as temperaturas determina-se a densidade. O número total de moles antes e depois da expansão é dada pelas Equações 47 e 48 quando o equilíbrio termodinâmico é atingido (Brandani et al., 2016). Dessa forma, a quantidade adsorvida em excesso é determinada para cada pressão no equilíbrio.

$$n_{Tot} = (V_A - V_s) \frac{P_A^0}{z_A R T_A} + V_D \frac{P_D^0}{z_D R T_D} + V_s q_0^{abs} \quad (47)$$

$$n_{Tot} = (V_A - V_s) \frac{P_A^1}{z_A R T_A} + V_D \frac{P_D^1}{z_D R T_D} + V_s q_1^{abs} \quad (48)$$

Em que z_A e z_D são os fatores de compressibilidade, q_0^{abs} e q_1^{abs} representam as concentrações da fase adsorvida em absoluto.

2.5.2.2. Método gravimétrico

É um método capaz de mensurar com precisão a quantidade adsorvida de um gás ou de uma mistura gasosa, de forma indireta, pelo balanço das forças que atuam sobre o sistema suspenso (haste, anteparo, adsorvente e adsorbato), como mostrado na Figura 2.19. A força resultante (Ω) é obtida a partir do balanço das forças, conforme apresentada pela Equação 49 (Brandani et al., 2016).

$$\Omega = (M_{Ant} + M_S + n_A MM_A)g - (\varepsilon_m + V_{snA} + V_{Ant})C_g MM_A g \quad (49)$$

Em que M_{Ant} e M_S representam a massa do anteparo e do adsorvente, respectivamente. A massa molar e o número de moles do adsorbato são definidos como n_A e MM_A . A concentração da fase gasosa é C_g . ε_m é a porosidade do adsorvente, V_{snA} é o volume não acessível e V_{Ant} é o volume do anteparo.

Ainda de acordo com Brandani et al. (2016), se $\varepsilon_m V_S + V_{snA} = V_S$ é conhecido, então é possível obter-se a quantidade adsorvida em absoluto.

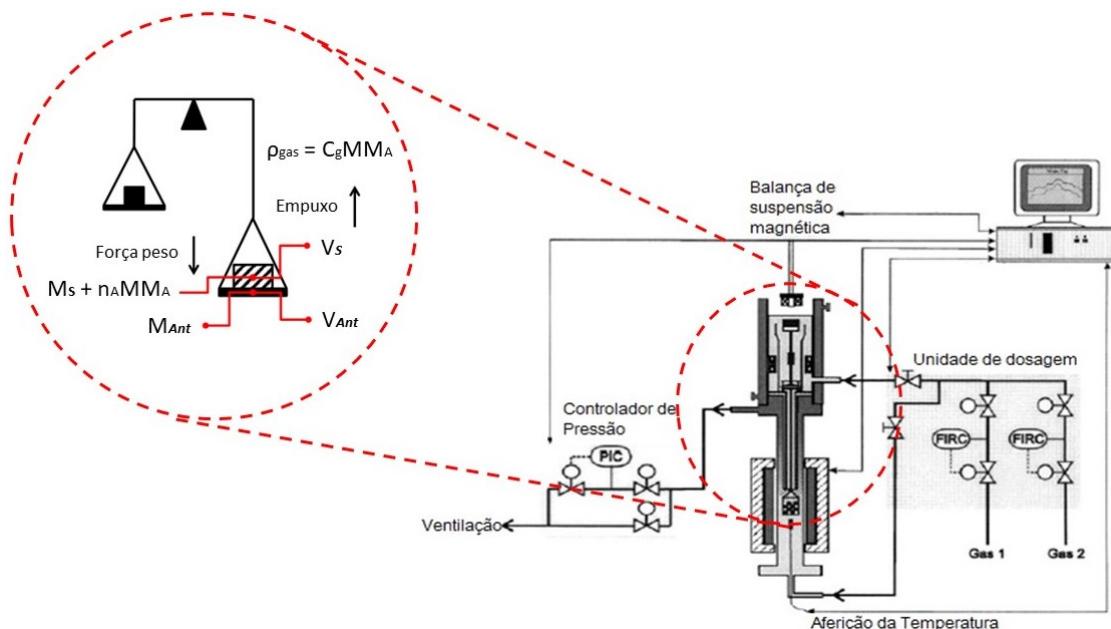


Figura 2.19. A balança de suspensão magnética é um exemplo de um sistema gravimétrico.
Fonte: Adaptada de Brandani et al. (2016) e Keller and Staudt (2005).

2.5.2.3. Método cromatográfico

O método cromatográfico é um sistema constituído basicamente de uma coluna cilíndrica, um cromatógrafo gasoso e um forno. O adsorvente poroso é empacotado dentro da coluna (Do, 1998). O forno é utilizado para realizar a dessorção do material poroso antes de iniciar-se o experimento. O cromatógrafo apresenta uma válvula “*multiloop*” que realiza a amostragem da fase fluida várias vezes durante o experimento (Do, 1998). O método cromatográfico visa, principalmente, estudar os efeitos cinéticos (difusividades, dispersão axial, resistências etc) e transferências de massa e calor que dão-se na adsorção de um determinado gás em um leito fixo a pressão constante. É possível também construir uma isoterma de adsorção experimental integrando a área da curva *breakthrough*. O balanço de massa da fase fluida na entrada e na saída do leito fixo (Equação 50) é realizado utilizando a concentração na saída e a taxa de fluxo volumétrico (Brandani et al., 2016).

$$V_F \frac{d\left(\frac{\int c_g dz}{L}\right)}{dt} + V_S \frac{d\left(\frac{\int q dz}{L}\right)}{dt} = FC_{g_{\text{entrada}}} - FC_{g_{\text{saída}}} \quad (50)$$

Em que o volume da fase fluida é representado por V_F e L é o comprimento do leito fixo. Segundo Brandani et al. (2016), não é possível obter diretamente em nenhuma das três formas da quantidade adsorvida (absoluto, excesso e net), para tanto é necessário realizar procedimentos adicionais, por exemplo, expansão com o gás Hélio para estimar a quantidade adsorvida em excesso. A Figura 2.20 é adaptada de Brandani et al. (2016) e Tan et al. (2017) que demonstram o comportamento de saturação do leito fixo associado ao perfil da curva *breakthrough*.

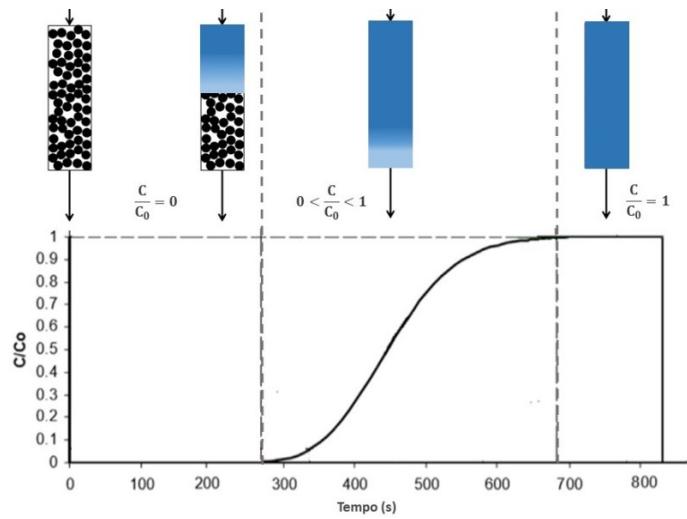


Figura 2.20. Demonstração da saturação de uma coluna de adsorção e sua respectiva curva *breakthrough*. Fonte: Adaptada de Brandani et al. (2016) e Tan et al. (2017).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA COMPUTACIONAL

3.1. Descrição geral

A simulação molecular de Monte Carlo foi implementada no programa de código-fonte aberto chamado CASSANDRA V1.2 (*Computational Atomistic Simulation Software At Notre Dame for Research Advances*), que foi desenvolvido por Prof. Edward J. Maginn e seu grupo de pesquisa. O software CASSANDRA é capaz de simular moléculas simples e complexas constituídas por anéis e/ou cadeias (Shah et al., 2017). Até o momento, o programa simula os conjuntos canônico (NVT), isotérmico-isobárico (NPT), osmótico (μ PT), grande canônico (μ VT), Gibbs a volume constante (GEMC-NVT e NPT) e Gibbs a pressão constante (GEMC-NPT) (Maginn et al., 2016). O conjunto grande canônico foi escolhido para modelar o fenômeno de adsorção. As simulações de Monte Carlo utilizando o conjunto grande-canônico para a fase gasosa permitiram a obtenção da correlação entre o potencial químico das espécies (CO_2 , CH_4 e N_2) (μ_i) e a pressão (P) do sistema a uma dada temperatura.

As simulações foram conduzidas considerando os movimentos de translação, inserção e deleção com a probabilidade escolhida para cada de 0,30; 0,35 e 0,35; respectivamente. O movimento rotacional não foi contabilizado, como será detalhado no tópico sobre a representação energética. Mais detalhes sobre o critério de aceite para o algoritmo *Metropolis* implementado no CASSANDRA para cada movimento é descrito no trabalho de Shah et al. (2017).

Os potenciais de interação do tipo Lennard-Jones 12-6 foram contabilizados até um raio de corte de 13 Å com uma correção analítica de cauda. Para cada condição simulada da fase adsorvida foram realizados 1×10^6 passos para atingir a equilíbrio e posteriormente, mais 1×10^6 passos para obter os valores médios. As simulações foram executadas individualmente em um computador com um processador de 8 núcleos Intel® Core™ i7-6700 CPU @ 3.4 GHz e 16 Gb de memória RAM.

3.2. Estruturas organometálicas

As estruturas organometálicas foram escolhidas de acordo com a aplicação em processos de captura de CO₂, o tipo de ligante orgânico e a disponibilidade de dados experimentais e simulados. A representação estrutural dos adsorventes foi obtida a partir dos arquivos de informação estrutural CIF (*Crystallographic Information File*) depositados em bancos de dados como CCDC (*The Cambridge Crystallographic Data Centre*) e, os arquivos disponibilizados pelo grupo do pesquisador David Dubbeldam e também do grupo que nos forneceu a estrutura do DUT-52 (Vanderbrande et al., 2017).

A adequação do arquivo com informações da estrutura foi uma etapa fundamental, que consistiu na remoção dos átomos duplicados e verificação do comprimento das ligações de modo a evitar a sobreposição de átomos. Todos os adsorventes foram simulados em uma caixa (*box*) com oito unidades de célula e suas estruturas foram consideradas rígidas. A Tabela 3.1 apresenta mais informações sobre cada adsorvente estudado. Os códigos CCDC são referentes às estruturas originais e os nomes com asterisco representam as estruturas que sofreram algum tipo de modificação, como por exemplo, a adição dos átomos de hidrogênio nas estruturas UiO-66 (Granato et al., 2014) e DUT-52 (Vandenbrande et al., 2017), a remoção dos ligantes duplicados, a remoção de átomos de oxigênio correspondentes às moléculas de H₂O no HKUST-1 #1 (Gutiérrez-Sevillano, et al., 2011) e as estruturas IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11 e IRMOF-16 que foram modificadas por Dubbeldam e seu grupo de pesquisa. Os arquivos do UiO-67 e HKUST-1 #2 foram utilizados sem qualquer alteração no arquivo original.

Tabela 3.1. Informações das estruturas selecionadas nesta tese.

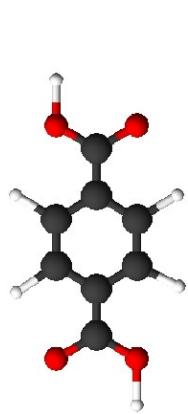
Nome	Ligante orgânico	Metal	Estrutura	Dimensão	Código CCDC
UiO-66*	BDC	Zircônio	Cúbica	20,9784	733458
UiO-67	BFDC	Zircônio	Cúbica	27,0942	889530
DUT-52*	NDC	Zircônio	Cúbica	23,9100	937877
HKUST-1 #1**	BTC	Cobre	Cúbica	26,3150	112954
HKUST-1 #2	BTC	Cobre	Cúbica	26,3430	846570
IRMOF-1**	BDC	Zinco	Cúbica	25,8320	175572
IRMOF-8**	NDC	Zinco	Cúbica	30,0915	175579
IRMOF-8^(I)	NDC	Zinco	Ortorrômica	23,5790 30,1230 17,1469	859373
IRMOF-9**	BFDC	Zinco	Ortorrômica	23,3222 25,2552	175580
IRMOF-10**	BFDC	Zinco	Cúbica	34,2807	175582
IRMOF-11**	HFDC	Zinco	Ortorrômica	24,8217 42,9924 56,7343	175581
IRMOF-16**	TFDC	Zinco	Cúbica	42,9806	175585

(*) Arquivo disponibilizado pelo grupo Vandenbrande.

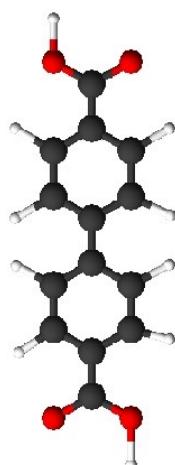
(**) Arquivos com informações estruturais (CIF) dos MOF's que foram obtidos a partir do website [github.com](https://github.com/dubbeldam), cujos dados são disponibilizados por David Dubbeldam e seu grupo de pesquisa (<https://github.com/dubbeldam>).

(I) Estrutura reportada por Perry et al. (2012).

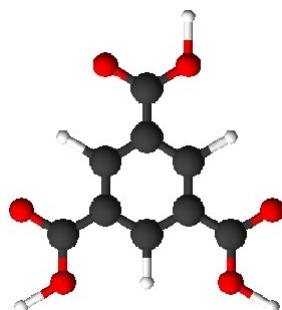
A Figura 3.1 apresenta o esquema dos ligantes orgânicos das estruturas selecionadas nesta tese.



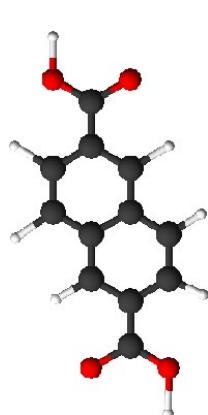
(A) BDC



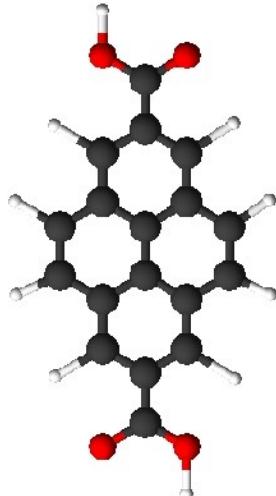
(B) BFDC



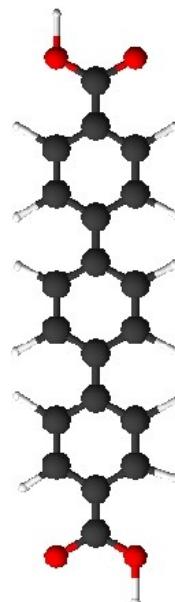
(C) BTC



(D) NDC



(E) HFDC



(F) TFDC

Figura 3.1. Representação molecular dos ligantes que formam as estruturas organometálicas selecionadas.

3.3. Representação energética

3.3.1. Adsorbitos

Para o desenvolvimento de um campo de força simplificado para estruturas organometálicas é necessário estudar o comportamento dos gases em questão. Assim, é

necessário buscar modelos e campos de força igualmente simplificados, porém que descrevam satisfatoriamente o comportamento dos gases CO₂, CH₄ e N₂; visto que a aplicação destes campos de força é destinada aos processos de captura de dióxido de carbono.

Um estudo inicial para selecionar os modelos e campos de força disponíveis na literatura a serem utilizados para descrever as moléculas dos adsorbato foi conduzido. O modelo molecular de CO₂ mais frequentemente utilizado para descrever o equilíbrio de fases desta espécie tanto em fase fluida, quanto em fase adsorvida, é o modelo do tipo atomístico ou conhecido por *all atom*. Neste tipo de modelo, os campos de força utilizam cargas pontuais e interações do tipo *van der Waals* em todos os três átomos. Nesta classe de modelos, os campos de força EPM2 proposto por Harris e Yung (1995), TraPPE proposto por Potoff e Siepmann (2001) e o campo de força proposto por Zhang e Duan (2005) têm sido frequentemente utilizados. No entanto, segundo Aimoli et al. (2014), o modelo do tipo átomo unido ou conhecido por *United Atom*, que é constituído por um único sítio de interação do tipo *van der Waals* e foi proposto por Iwai et al. (1995), apresentou bons resultados na descrição das propriedades volumétricas do dióxido de carbono em um ampla faixa de pressão. Assim, os modelos de único sítio, proposto por Iwai et al. (1995) e o modelo de três sítios, como o campo de força TraPPE, foram utilizados na avaliação da descrição do comportamento da fase gasosa e também na adsorção em zeólitas. Com relação à molécula de metano, os modelos do tipo atomístico e átomo unido, com campos de força TraPPE, propostos por Martin e Siepmann (1998) e Chen e Siepmann (1999), respectivamente foram selecionados, uma vez que são os campos de força mais frequentemente utilizados. O efeito do campo de força foi avaliado na descrição do comportamento da fase gasosa e também na adsorção deste gás em zeólitas. Para a molécula de nitrogênio foram selecionados dois modelos, um constituído por dois sítios de interação do tipo *van der Waals*, como o apresentado por Makrodimitris et al. (2001) e outro com 3 sítios de interação, no qual um pseudo-átomo, sem massa é disposto equidistante dos átomos de nitrogênio, sendo a ele atribuída carga. O campo de força TraPPE, proposto por Potoff e Siepmann (2001), para o modelo de 3 sítios foi adotado. Assim, é importante destacar que para as moléculas de CO₂ e CH₄, um estudo sobre a influência dos campos de força selecionados sobre a descrição do comportamento da fase gasosa e da adsorvida em zeólitas foi realizado. A Tabela 3.2 apresenta a representação molecular e parâmetros dos campos de força dos modelos utilizados neste trabalho para os adsorvatos e também de alguns outros modelos disponíveis na literatura, utilizados por diversos autores.

Tabela 3.2. Parâmetros de interação do tipo Lennard-Jones dos adsorbatos.

Molécula	Modelo	Representação	ϵ/k [K]	σ [Å]	q [e]
CO ₂	TraPPE ^[1]		C-C: 27,000 O-O: 79,000	C-C: 2,800 O-O: 3,050	C: + 0,7000 O: - 0,3500
CO ₂	EPM2 ^[2]		C-C: 28,129 O-O: 80,507	C-C: 2,757 O-O: 3,033	C: + 0,6512 O: - 0,3256
CO ₂	Zhang ^[3]		C-C: 28,845 O-O: 82,656	C-C: 2,792 O-O: 3,000	C: + 0,5888 O: - 0,2944
CO ₂	Iwai ^[4]		236,10	3,720	0,0
CH ₄	OPLS ^[5]		147,90	3,730	0,0
CH ₄	TraPPE ^[6]		C: 0,01 H: 15,30	C: 3,31 H: 3,31	0,0 0,0
CH ₄	TraPPE ^[7]		148,000	3,730	0,0
N ₂	TraPPE ^[1]		N-N: 36,000 M-M: 0,000	N-N: 3,310 M-M: 0,00	N: - 0,482 M: 0,964
N ₂	Makrodimitris ^[8]		36,200	3,299	0,0

[1] Potoff and Siepmann (2001); [2] Harris and Yung (1995); [3] Zhang and Duan (2005); [4] Iwai et al. (1995); [5] Jorgensen et al. (1984); [6] Chen e Siepmann (1999); [7] Martin e Siepmann (1998); [8] Makrodimitris et al. (2001);

3.3.1.1. Avaliação do campo de força na descrição do comportamento da fase gasosa

Foram realizadas simulações Monte Carlo no *ensemble* grande canônico (GCMC) na fase fluida. O desempenho dos campos de força na descrição do comportamento da fase gasosa foi avaliado em relação ao comportamento PVT. Fixadas as variáveis de entrada do *ensemble* grande canônico (potencial químico da espécie, o volume do box, e a temperatura) foram obtidos os valores médios das variáveis de saída: pressão, densidade, entalpia e energia interna). Os resultados de densidade em função da pressão, a uma data temperatura, obtidos nas simulações foram comparados com dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*), na região estudada e também com resultados obtidos pela equação de estado de

Bender (Ede-Bender), proposta por Bender (1975). A equação de Bender possui 20 parâmetros ajustáveis, o que possibilita uma reprodução do comportamento PVT dos fluidos puros com grande acurácia. A equação escrita nos termos do fator de compressibilidade (Z) em função da temperatura T e densidade ρ é expressa:

$$Z = \frac{P \cdot MM}{R \cdot T \cdot \rho} = 1 + B \cdot \rho + C \cdot \rho^2 + D \cdot \rho^3 + E \cdot \rho^4 + F \cdot \rho^5 + (G + H \cdot \rho^2) \cdot \rho^2 \cdot \exp(-\rho^2/a(20)^2) \quad (51)$$

B, C, D, E, F, G, H são parâmetros determinados em função da temperatura pelas equações:

$$B = a(1) - \frac{a(2)}{T} - \frac{a(3)}{T^2} - \frac{a(4)}{T^3} - \frac{a(5)}{T^4} \quad (52)$$

$$C = a(6) + \frac{a(7)}{T} + \frac{a(8)}{T^2} \quad (53)$$

$$D = a(9) + \frac{a(10)}{T} \quad (54)$$

$$E = a(11) + \frac{a(12)}{T} \quad (55)$$

$$F = \frac{a(13)}{T} \quad (56)$$

$$G = \frac{a(14)}{T^3} + \frac{a(15)}{T^4} + \frac{a(16)}{T^5} \quad (57)$$

$$H = \frac{a(17)}{T^3} + \frac{a(18)}{T^4} + \frac{a(19)}{T^5} \quad (58)$$

A constante universal dos gases, a temperatura e a massa molar são representadas pelas letras R, T e MM, respectivamente.

Os parâmetros $a(1)$ até $a(20)$ são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais de cada componente. De modo geral, o parâmetro $a(20)$ é tomado como a densidade crítica do fluido. Neste caso, os demais 19 parâmetros ajustáveis para cada fluido são avaliados a partir de um conjunto de dados experimentais selecionados usando procedimentos numéricos de regressão, como o método proposto por Cibulka et al. (2001). Neste trabalho, foram utilizados os

parâmetros ajustados por Ghazouani et al. (2005) com um grande conjunto de dados experimentais que incluiram dados do comportamento PVT dos fluidos em fase gasosa, fase líquida, em equilíbrio líquido-vapor, no ponto crítico e também do segundo coeficiente de Virial. Os parâmetros são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Valores dos parâmetros de cada molécula utilizados na Equação de Estado de Bender, conforme proposto por Ghazouani et al. (2005)*.

	CO ₂	CH ₄	N ₂
a(1)	9,2695E-03	1,9019E-02	4,80582E-01
a(2)	-5,6387E+00	-6,5728E+00	1,50470E+02
a(3)	-3,7608E+02	-1,5739E+03	-2,60714E+03
a(4)	-2,9838E+05	2,1534E+03	1,27927E+06
a(5)	1,4837E+07	1,4211E+05	-2,94362E+07
a(6)	4,1742E-06	6,5279E-05	3,75003E-01
a(7)	1,5959E-03	-1,9498E-02	-5,07385E+01
a(8)	1,1767E+00	2,4709E+00	1,44992E+04
a(9)	1,1034E-08	-6,2110E-08	1,44100E+00
a(10)	-8,3435E-06	1,2398E-04	-2,4137E+02
a(11)	4,9083E-12	6,7980E-10	2,8955E-01
a(12)	-9,2096E-10	-5,5187E-07	-2,7614E+01
a(13)	3,7029E-12	8,3738E-10	3,6048E+02
a(14)	-1,7365E+03	9,0544E+02	-2,0083E+06
a(15)	1,1409E+06	-1,8231E+05	4,3265E+08
a(16)	-1,8758E+08	1,4017E+07	-1,6513E+10
a(17)	-2,0563E-04	-4,9113E-02	-1,0141E+07
a(18)	-1,2645E+00	2,0014E+01	4,7216E+09
a(19)	5,3148E+02	-1,2579E+03	-1,2016E+11
a(20)	4,6760E+02	1,6266E+02	1,0000E+01

*Os valores correspondem a T em K; P em kPa; ρ em Kg.m⁻³ e R=8,314 kPa.m³.kmol⁻¹.K⁻¹.

3.3.1.2. Avaliação dos campos de força na descrição da adsorção em zeólitas

Segundo Romanielo et al. (2020), zeólitas são adsorventes amplamente utilizados em processos baseados em adsorção. Tal fato faz com que vários estudos experimentais e de simulação molecular da adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ têm sido reportados na literatura. Por este motivo, a avaliação dos campos de força selecionados, para descrição dos adsorvatos, foi realizada inicialmente nestes materiais. Um interessante estudo sobre a potential perda de precisão com o uso de campos de força simplificados, na descrição da adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ e suas misturas na zeólita do tipo MFI foi conduzido. O campo de força proposto por June et al. (1990), o qual considera que as zeólitas possuem apenas um sítio de interação do tipo *van der Waals*, situado nos átomos de oxigênio foi tomado como referência. O efeito da inclusão de sítios de interação eletrostática nos átomos de oxigênio e silício também foi avaliado. As cargas testadas foram aquelas propostas por Makrodimitris et al. (2001) e Bai et al. (2013). Os resultados obtidos, em cada combinação de modelo testada, foram comparados com dados experimentais e também dados de simulação utilizando modelos mais elaborados para descrição dos adsorventes tais como os campos de força TraPPE-Zeo, proposto por Bai et al. (2013) e o campo de força proposto por Vujic e Lyubartsev (2016). Os parâmetros de todos os campos de força testados para as zeólitas são apresentadas na Tabela 4. Os dados experimentais utilizados para avaliação do desempenho dos modelos é apresentada na Tabela 5. Detalhes da representação energética das zeólitas estudadas são detalhadamente descritos em Arvelos et al. (2020), apresentado no anexo.

Tabela 3.4. Parâmetros de todos os campos de força testados para as zeólitas (Arvelos et al., 2020).

Modelo	Parâmetros do campo de força				Referência	Nome
	Átomo	ϵ_{AB}/k (K)	σ_{AB} (Å)	q (e)		
Kiselev	O	89,6	2,806	0,0	June et al., 1990	KJ
	Si	0,0	0,0	0,0		
Kiselev	O	89,6	2,806	-1,0	Makrodimitris et al., 2001	KJC1
	Si	0,0	0,0	+2,0		
Kiselev	O	89,6	2,806	-0,75	Este trabalho	KJC2
	Si	0,0	0,0	+1,5		
<i>All-atom</i>	O	53,0	3,30	-0,75	Bai et al., 2013	TraZ
	Si	22,0	2,31	+1,5		
<i>All-atom</i>	O	52,0	3,011	-0,7065	Vujic e Lyubartsev, 2016	VL
	Si	31,98	2,97	+1.4130		

Tabela 3.5. Dados experimentais utilizados para avaliação do desempenho dos modelos.
(Arvelos et al., 2020)

Adsorbatos	Zeólitas	Referência	T (K)	Si/Al	Ligante (%)	Aparato experimental
CO ₂	MFI	Babarao et al., 2007	300	∞	-	-
		Sun et al., 1998	308	∞	-	Gravimétrico
		Li e Tezel, 2008	313	∞	20	Cromatográfico
		Yang et al., 2013		1350	-	Gravimétrico
		Sun et al., 1998	353	∞	-	Gravimétrico
	LTA	Palomino et al., 2010	303	∞	-	Volumétrico
		Miyamoto et al., 2012	313	∞	-	Gravimétrico e volumétrico combinado
	FER	Pham et al., 2014	303	∞	-	Volumétrico
	N ₂	Watanabe et al., 1995	298	∞	-	-
		Vaidya, 2016	308	∞	20	Volumétrico
		Li e Tezel, 2008	313	∞	20	Cromatográfico
		Yang et al., 2013		1350	-	Gravimétrico
		Miyamoto et al., 2012	313	∞	-	Gravimétrico e volumétrico combinado
	FER	Pham et al., 2014	303	∞	-	Volumétrico
CH ₄	MFI	Sun et al., 1998	277	∞	-	Gravimétrico
		Babarao et al., 2007	300	∞	-	-
		Li e Tezel, 2008	313	∞	20	Cromatográfico
		Yang et al., 2013		1350	-	Gravimétrico
		Zhu et al., 2006	373	∞	-	Microbalança
	LTA	Palomino et al., 2010	303	∞	-	Volumétrico
		Maghsoudi et al., 2013	298	∞	-	Volumétrico
	FER	Savitz et al., 1998	309	22	-	Gravimétrico e volumétrico combinado
	CO ₂ +N ₂	Li e Tezel, 2008	313	∞	20	Cromatográfico
		Hefti et al., 2015	298	200	15-25	Gravimétrico
		Miyamoto et al., 2012	313	∞	-	Gravimétrico e volumétrico combinado
CO ₂ +CH ₄	MFI	Li e Tezel, 2008	313	∞	20	Cromatográfico
		Ohlin et al., 2013	308	130	-	Gravimétrico
CH ₄ +N ₂	MFI	Li e Tezel, 2008	313	∞	20	Cromatográfico
		Vaidya, 2016	308	∞	20	Volumétrico

A igualdade do potencial químico do fluido nas fases consideradas é uma condição necessária ao equilíbrio termodinâmico. Assim, os potenciais químicos dos fluidos puros utilizados nas simulações GCMC em fase gasosa foram utilizados nas simulações na fase adsorvida. A partir da correspondência entre o potencial químico e a pressão da fase gasosa e os resultados das simulações em fase adsorvida as isotermas de adsorção dos fluidos puros foram construídas.

No caso da adsorção de misturas, a determinação dos potenciais químicos das espécies em uma dada condição de temperatura (T), pressão (P) e composição (y_i) seguiram o seguinte procedimento:

A partir dos resultados de simulação GCMC em uma dada condição de temperatura, para um determinado fluido puro foram obtidas correlações através da seguinte equação:

$$\mu = a + b \ln P \quad (59)$$

O que permitiu obter valores do potencial químico da espécie pura a uma dada temperatura e pressão. Este valor foi tomado como um valor de referência (μ_i^0) e permitiu uma primeira estimativa do potencial químico de cada componente na mistura considerando-se a solução uma mistura ideal:

$$\mu_i(T, P, y_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln y_i \quad (60)$$

Em que μ_i^0 e μ_i representam os potenciais químicos do componente puro e na mistura. y_i é a fração molar do componente i na fase fluida.

A partir, desta estimativa, as simulações GCMC foram conduzidas, na fase fluida multicomponente, e os valores do potencial químico, ajustados para obtenção da pressão desejada. Validada a seleção dos modelos e campos de força simplificados para descrição dos adsorvatos (CO_2 , CH_4 e N_2) a próxima etapa foi a construção da representação energética dos MOF's.

3.3.2. Construção da representação energética dos adsorventes

Optou-se por realizar a representação energética do MOF usando apenas sítios de interação de van der Waals, descritos pelo potencial de Lennard-Jones 12 (Equação 61):

$$E = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (61)$$

As correlações propostas por Slater e Kirkwood (1931), foram utilizadas para se obter os parâmetros A_{ii} e B_{ii} , respetivos de cada átomo, conforme as Equações 62 e 63.

$$B_{ii} = \frac{3}{2} \frac{e^2 a_0^{1/2} \alpha_i^2}{\sqrt{n_i}} \quad (62)$$

$$A_{ii} = \frac{1}{2} B_{ii} (2r_i^0)^6 \quad (63)$$

Sendo:

n_i = o número de elétrons efetivos no átomo do tipo i;

α_i = a polarizabilidade atómica do átomo i,

e = a carga do elétron;

a_0 = o raio de Böhr (Kiselev et al., 1985).

r_i^0 = o raio de *van der Waals*

Os parâmetros da equação de Lennard-Jones entre átomos iguas foram obtidos através das Equações 64 e 65.

$$\sigma_{ii} = \left(\frac{A_{ii}}{B_{ii}} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (64)$$

$$\epsilon_{ii} = \frac{B_{ii}}{\sigma_{ii}^6} \quad (65)$$

Os parâmetros entre átomos diferentes ($i \neq j$) foram determinados através das regras de combinação de Lorentz-Berthelot (Equações 21 e 22).

Como pode-se observar, os valores dos parâmetros são fortemente dependentes dos valores considerados para o raio de *van der Waals*, polarizabilidade e carga efetiva de cada tipo de átomo. Embora, não se tenha muitos diferentes valores para a polarizabilidade atômica e número efetivo de elétrons, há na literatura uma grande variedade de valores para o raio de *van der Waals*, como pode ser observado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Parâmetros disponíveis na literatura que podem ser utilizados na correlação Kirkwood-Slater.

Elemento	r_i°	Polarizabilidade atômica (α_i)	Número efetivo de elétrons (n_i)
C	1,68 ^[A]		
	1,70 ^[A]		
	1,71 ^[A]	0,93 ^[B]	2,747 ^[F]
	1,77 ^[A]		
	1,80 ^[B]		
	1,29 ^[A]		
O	1,40 ^[A]		
	1,50 ^[A]		
	1,51 ^[A]	0,85 ^[B]	2,769 ^[F]
	1,52 ^[A]		
	1,58 ^[A]		
	1,10 ^[A]		
H	1,16 ^[A]		
	1,17 ^[A]	0,42 ^[B]	0,713 ^[F]
	1,20 ^[A]		
Zr	1,66 ^[G]		
	2,38 ^[A]	3,25 ^[E]	4,000 ^[C]
Zn	2,16 ^[A]	2,30 ^[D]	2,000 ^[C]
Cu	1,90 ^[A]		
	2,16 ^[A]	2,11 ^[H]	1,580 ^[C]
	2,30 ^[A]		

[A] Batsanov (2001); [B] June et al. (1990); [C] Drummond (1999); [D] Kompitsas et al. (1994); [E] Pubby et al. (2016); [F] Halgren et al. (1992); [G] Mantina et al. (2009); [H] Fulay et al. (2016).

Assim foram conduzidos os estudos preliminares para seleção dos parâmetros considerados para os átomos da estrutura organometálica, que são apresentados no próximo tópico.

Visando normalizar a referência do tipo de isoterma e considerando que a maioria das isotermas experimentais reporta a quantidade adsorvida em excesso enquanto a simulação molecular contabiliza a quantidade total (absoluta) de moléculas adsorvidas, os valores experimentais foram convertidos para absoluto de acordo com o trabalho de Myers e Monson (2002), Equação 66:

$$N^{abs} = N^{exc} + \rho^g V^A \quad (66)$$

Em que N^{exc} e N^{abs} são as quantidades adsorvidas em excesso e absoluta [mmol g⁻¹], respectivamente. Já a densidade molar da fase gasosa e o volume de poros acessível do adsorvente são representados por ρ^g e V^A , respectivamente. O volume de poros acessível de cada adsorvente foi encontrado na literatura e também obtido por meio do *software* Zeo++, e esses valores serão indicados no estudo de cada estrutura.

Para comparar a quantidade adsorvida na mesma pressão, os dados experimentais e simulados da literatura foram regredidos e comparados com os resultados obtidos nesta tese. As equações de regressão e seus respectivos R² serão apresentados no capítulo Anexo.

3.4. Estudos preliminares

Um estudo preliminar foi realizado buscando definir os parâmetros, a representação estrutural dos arquivos CIF adequados de modo a predizer com acurácia as isotermas de adsorção da literatura.

Inicialmente, para avaliar-se a influência dos valores do parâmetro r_i° do Cu (HKUST-1) na isoterma de adsorção de CO₂ a 298 K, foram levados em conta todos os valores do r_i° (Cu) para construção da representação energética do HKUST-1. Em seguida, para verificar-se também a influência do parâmetro r_i° para os elementos C, H e O que constituem os ligantes orgânicos das estruturas HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1, a representação energética dessas estruturas foi obtida com os dados da Tabela 3.6. As isotermas simuladas de adsorção de CO₂ foram obtidas de forma similar ao tópico anterior;

Tendo em vista as diferentes características estruturais de HKUST-1 encontradas na literatura, dois arquivos CIF foram selecionados e a mesma representação energética foi utilizada para representar as duas estruturas na simulação molecular, ao passo que a tendência das isotermas simuladas de CO₂ em HKUST-1 foram construídas.

Por último, o tempo computacional empregado na simulação de Monte Carlo foi verificado comparando a representação energética abordada nesta tese e a disponibilizada no trabalho de Granato et al. (2014) para a adsorção de CO₂ em UiO-66 a 303 K. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma proposto para obtenção dos parâmetros do tipo Lennard-Jones e as medidas diretas e indiretas obtidas nas simulações.

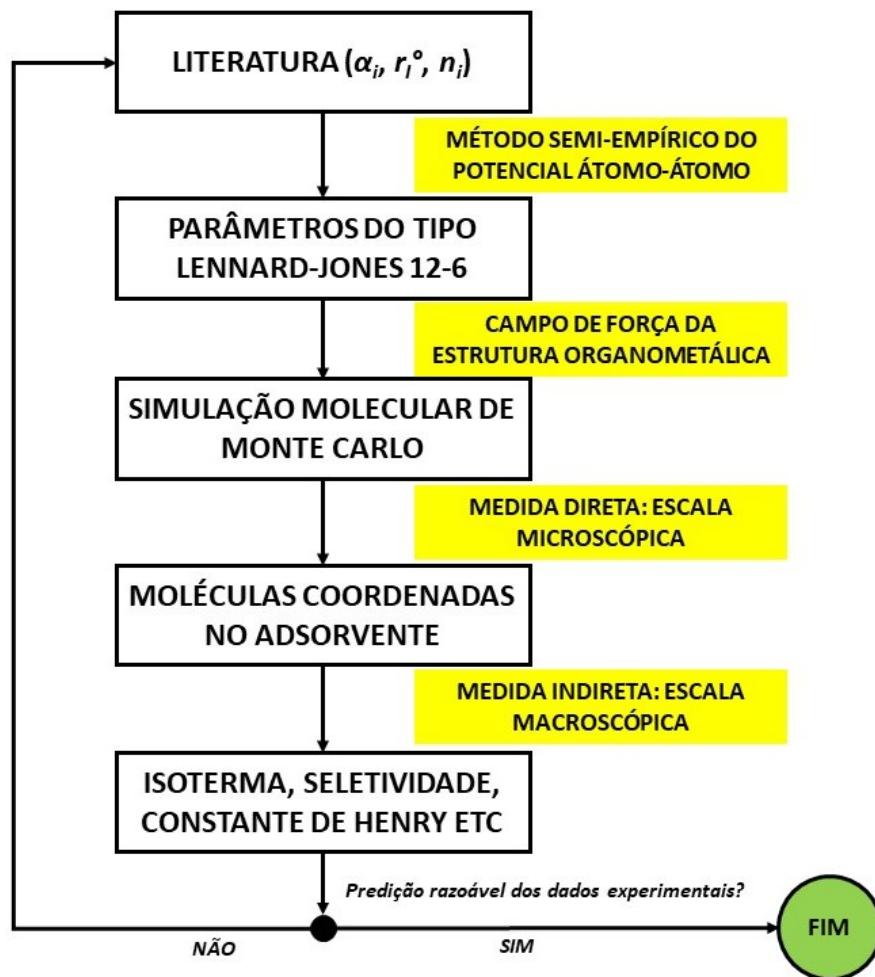


Figura 3.2. Fluxograma das etapas seguidas na execução da metodologia proposta.

3.4.1. Influência do r_i^o (Cu) na predição da isotermia de CO₂ em HKUST-1

De acordo com os valores de $radii_{vdW}$ para o elemento Cu apresentados na Tabela 3.6, as simulações moleculares de Monte Carlo foram conduzidas dentro das condições experimentais a fim de verificar-se a sensibilidade deste parâmetro nos parâmetros de Lennard-Jones. A Tabela 3.7 apresenta os valores dos parâmetros fixados da representação energética do ligante orgânico BTC.

Tabela 3.7. Parâmetros utilizados na construção da representação energética do núcleo metálico do HKUST-1.

Série de simulações	Elemento	Kirkwood-Slater		
		r_i^o [Å]	n_i	a_i [Å ³]
1	Cu	1,900	1,580	2,110
2		2,160	1,580	2,110
3		2,300	1,580	2,110

O raio de *van der Waals*, a polarizabilidade atômica e carga efetiva dos átomos oxigênio, carbono e hidrogênio, constituintes do ligante BTC, foram selecionados aleatoriamente, dentre aqueles apresentados na Tabela 3.6. Os valores selecionados para cada tipo de átomo do HKUST-1 utilizados na determinação dos parâmetros de Lennard-Jones são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Parâmetros selecionados aleatoriamente para a construção da representação energética do ligante orgânico do HKUST-1.

Elemento	Kirkwood-Slater		
	r_i^o [Å]	n_i	a_i [Å ³]
O	1,580	2,769	0,850
C	1,800	2,747	0,930
H	1,660	0,713	0,420

Três séries de simulações foram obtidas em que a representação energética do ligante orgânico foi mantida constante e variou a representação do núcleo metálico. A Figura 3.3 apresenta a estrutura atômica do ligante BTC cujo cada elemento foi considerado ter o mesmo tipo de interação energética.

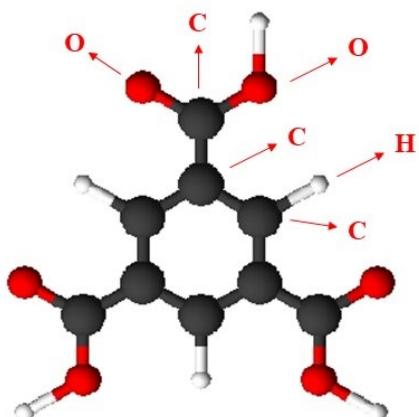


Figura 3.3. Representação atômica do ligante BTC cujo elementos hidrogênio, oxigênio e carbono são representados pelas cores branco, vermelho e cinza escuro, respectivamente.

Os valores do $r_i^\circ(\text{Cu})$ 1,90, 2,16 e 2,30 Å foram utilizados na obtenção de três representações energéticas possíveis. As isotermas simuladas obtidas a partir dessas representações foram avaliadas com os dados experimentais pelo cálculo do desvio relativo médio (DRM).

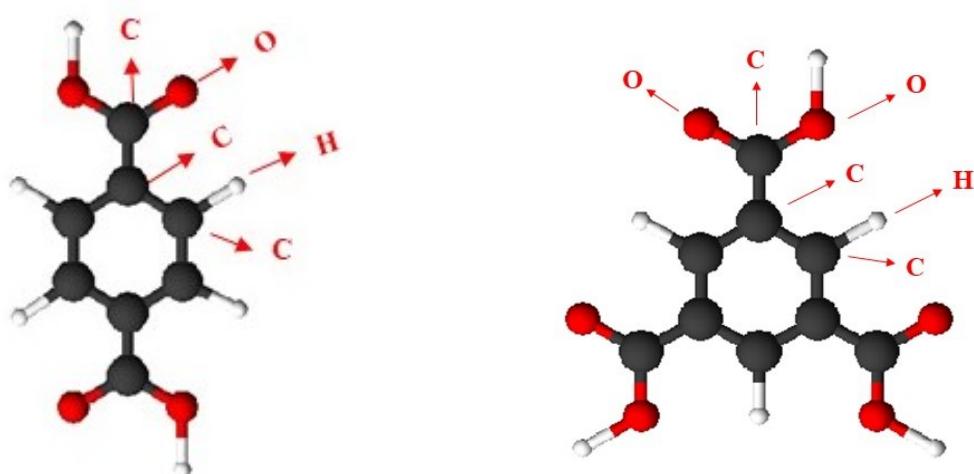
3.4.2. Influência do $r_i^\circ(C, H, O)$ na isoterma de CO₂ em HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1

De maneira similar ao tópico anterior, foram selecionados dois valores para o raio de *van der Waals* dos átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, mantendo-se os parâmetros dos átomos dos metais (Cu, Zr, Zn) constantes. Os parâmetros selecionados são apresentados na Tabela 3.9. Simulações foram conduzidas para obtenção das isotermas de adsorção de CO₂ em HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1. Os resultados obtidos foram comparados aos dados experimentais de adsorção reportados por Karra et al. (2010), Wiersun et al. (2011) e Millward et al. (2005). O conjunto de parâmetros que apresentou a melhor descrição do comportamento adsorptivo do CO₂ foi selecionado então para avaliação da adsorção de CO₂ em outros MOF's.

Tabela 3.9. Parâmetros selecionados para a representação energética das estruturas UiO-66, IRMOF-1 e HKUST-1.

Elemento	Kirkwood-Slater		
	r_i° [Å]	n_i	a_i [Å ³]
O	1,290	2,769	0,850
	1,580	2,769	0,850
C	1,680	2,747	0,930
	1,800	2,747	0,930
H	1,100	0,713	0,420
	1,660	0,713	0,420
Cu	2,160	1,580	2,110
Zr	2,380	3,250	4,000
Zn	2,160	2,300	2,000

A Figura 3.4 apresenta a representação dos ligantes orgânicos BTC e BDC, com a denominação utilizada para caracterização dos átomos que os compõe. Como pode ser observado, os átomos (C, O e H) dos ligantes BTC e BDC apresentam a mesma representação energética, constituída apenas por sítios de *van der Waals*, e possuem os mesmos parâmetros em ambos os ligantes.



A) Ligante BDC: UiO-66 e IRMOF-1

B) Ligante BTC: HKUST-1

Figura 3.4. Representação molecular dos ligantes BDC e BTC que compõem as estruturas UiO-66, IRMOF-1 e HKUST-1.

3.4.3. Avaliação de diferentes representações estruturais (CIF) para o HKUST-1

As isotermas experimentais da adsorção de CO₂ em HKUST-1 encontradas na literatura (Chowdhury et al., 2009; Gutiérrez-Sevillano et al., 2011; Kim et al., 2012; Kloutse et al., 2018; Kloutse et al., 2020) apresentam diferentes tendências, principalmente, na região de saturação e esse comportamento pode ser atribuídos à forma como o HKUST-1 foi sintetizado. Em 1999, a estrutura do HKUST-1 foi sintetizada pelo pesquisador Chui e colaboradores, e suas informações estruturais foram depositadas no banco de dados CCDC sob o código 112954 (Chui et al., 1999). Originalmente, a estrutura HKUST-1 (CCDC 112954) contém átomos de oxigênio axiais ligados ao sítio metálico Cu (II) que correspondem a molécula de água. No entanto, os trabalhos de Yang et al. (2006) e Gutiérrez-Sevillano et al. (2011) removeram os átomos de oxigênio, otimizaram as posições dos átomos, comprimento das ligações e conformação da estrutura. O arquivo CIF resultante dessa otimização foi utilizado no trabalho de Gutiérrez-Sevillano et al. (2011) e, pode ser encontrado no website github.com.

A influência das informações estruturais foi verificada comparando o arquivo CIF citado acima com uma segunda estrutura do HKUST-1 depositada no CCDC sob o código 846570 (Graham et al., 2012).

As propriedades texturais como a área superficial acessível e o volume de poros foram determinados por meio de uma ferramenta de caracterização de estruturas chamada *PoreBlazer* v. 3.0.2, que se baseia no método geométrico (Sarkisov e Harrison, 2011). Mais detalhes sobre a metodologia pode se encontrada nos trabalhos de Sarkisov e Harrison (2011), Kumar et al. (2015) e Andersson e Larsson (2016).

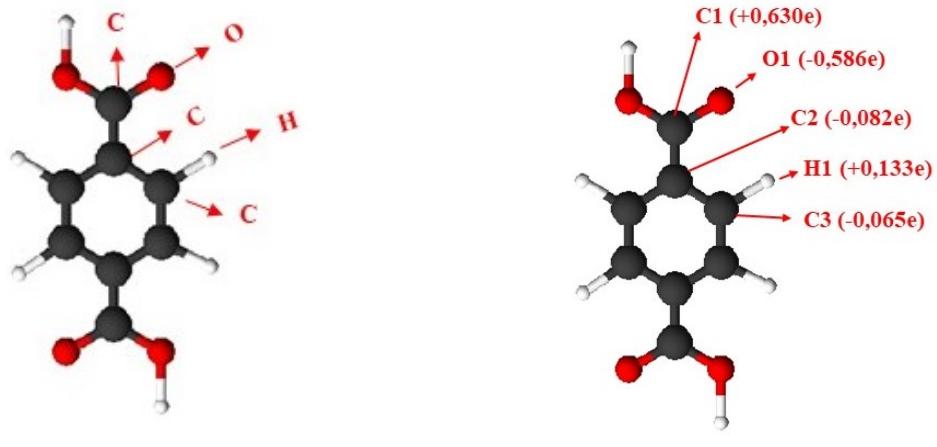
Os arquivos CIF utilizados nesse tópico foram nomeados como HKUST-1 #1 (versão modificada do CCDC 112954 e disponibilizada no website github.com) e HKUST-1 #2 (versão original - CCDC 846570). Os parâmetros de Lennard-Jones foram obtidos utilizando-se os parâmetros apresentados na Tabela 10, utilizando-se as equações 62 a 65.

Tabela 3.10. Parâmetros utilizados na representação energética das duas estruturas do HKUST-1.

Elemento	Kirkwood-Slater		
	r_i^o [Å]	n_i	α_i [Å³]
O	1,580	2,769	0,850
C	1,800	2,747	0,930
H	1,660	0,713	0,420
Cu	2,160	1,580	2,110

3.4.4. Avaliação do tempo computacional (UiO-66)

A proposição da metodologia computacional simplificada buscou o equilíbrio entre o esforço computacional empregado e a capacidade preditiva das simulações de Monte Carlo. Nesse sentido, as simulações moleculares da adsorção de CO₂ em UiO-66 a 303 K foram conduzidas para o potencial químico de 34,6 kJ mol⁻¹ que reflete a pressão 14,7 bar. A representação energética do UiO-66 apresentada no trabalho de Granato et al. (2014) foi utilizada na reprodução da isoterma simulada. O tempo computacional e a quantidade adsorvida foram avaliados para o campo de força simplificado proposto e também pelo campo de força proposto por Granato et al. (2014). Este campo de força apresenta 7 diferentes centros de força (átomos) sendo, 3 átomos de carbono (C1, C2 e C3), 2 átomos de oxigênio (O1 e O3) e, um átomo de hidrogênio e um de zircônio. Segundo Granato et al. (2014), as cargas pontuais destes átomos foram otimizadas visando descrever a isoterma de CO₂ em UiO-66 a 303K para todo o intervalo de pressão. A Figura 3.5 apresenta os diferentes tipos de átomos considerados na representação energética do ligante BDC na estrutura UiO-66, utilizados neste estudo. O átomo definido como “O3” no trabalho de Granato et al. (2014) representa o oxigênio ligado ao átomo de zircônio no núcleo metálico e por este motivo não aparece na representação do ligante apresentada na Figura 3.5.



(A) Modelo simplificado

(B) Granato et al. (2014)

Figura 3.5. Tipos de átomos de acordo com as interações consideradas. (A) neste trabalho onde cada átomo só interage por forças de *van der Waals*; (B) onde cada tipo de átomo interage por forças de *van der Waals* e eletrostáticas como proposto por Granato et al. (2014).

Os parâmetros do campo de força proposto por Granato et al. (2014) para representação da estrutura organometálica UiO-66 são apresentados na Tabela 3.11. Como sugerido por Granato et al. (2014), este campo de força foi utilizado em conjunto com o modelo EPM2 para representação do dióxido de carbono. Os parâmetros do campo de força EPM2 foram apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.11. Parâmetros de LJ e cargas do átomos constituintes do UiO-66 propostos por Granato et al. (2014).

Tipo do átomo	ϵ/k [K]	σ [\AA]	q [e]
C1	47,890	3,473	0,630
C2	47,890	3,473	-0,082
C3	47,890	3,473	-0,065
O1	48,190	3,033	-0,586
O3	48,190	3,033	-0,992
H1	7,649	2,846	0,133
Zr	34,750	2,783	1,968

Na simulação com campo de força simplificado proposto neste trabalho, o raio de *van der Waals* (r_i^0), a polarizabilidade (α) e a carga efetiva (n_i) dos átomos, utilizados na correlação

de Kirkwood-Slater para a representação energética do UiO-66 são aqueles apresentados na Tabela 3.12. O dióxido de carbono foi descrito pelo modelo “*United Atom*”, constituído de um único sítio de interação, com campo de força proposto por Iwai et al. (1997), cujos parâmetros são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.12. Parâmetros utilizados na obtenção da representação energética do UiO-66.

Elemento	Kirkwood-Slater		
	r_i^o [Å]	n_i	a_i [Å ³]
O	1,580	2,769	0,850
C	1,800	2,747	0,930
H	1,660	0,713	0,420
Zr	2,380	3,250	4,000

As quantidades adsorvidas calculadas com as duas representações energéticas (proposta neste trabalho e por Granato et al. (2014) foram comparadas com os dados experimentais de Wiersum et al. (2011), avaliando-se o desvio relativo entre os valores calculados e experimentais. O tempo computacional foi determinado para cada metodologia, bem como a acurácia de cada pelo desvio relativo.

3.5. Predição de isoterma de adsorção monocomponente

3.5.1. Isotermas de adsorção de CO₂

Os parâmetros (raio de *van der Waals*, polarizabilidade e carga efetiva) utilizados nas simulações moleculares que apresentaram menor desvio em relação aos dados experimentais das isotermas de adsorção de CO₂ avaliadas nos estudos preliminares, foram selecionados para obtenção das isotermas de adsorção de CO₂ nas estruturas UiO-66, UiO-67, DUT-52, IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11 e IRMOF-16. Os resultados foram agrupados pelas estruturas com o mesmo tipo de ligante orgânico. Nesta etapa, a representação energética foi obtida a partir dos dados apresentados na Tabela 3.13.

Tabela 3.13. Parâmetros selecionados para representação energéticas das estruturas organometálicas.

Elemento	Kirkwood-Slater		
	r_i^o [Å]	n_i	a_i [Å³]
O	1,580	2,769	0,850
C	1,800	2,747	0,930
H	1,660	0,713	0,420
Zr	2,380	4,000	3,250
Zn	2,160	2,000	2,300
Cu	2,160	1,580	2,110

3.5.2. Transferibilidade da representação energética para CH₄ e N₂

A transferibilidade da representação energética das estruturas organometálicas para as moléculas de CH₄ e N₂ foi estudada a partir da reprodução de isotermas simuladas dos componentes puro nas estruturas UiO-66, UiO-67, IRMOF-1, DUT-52 e HKUST-1. Os resultados foram validados com dados experimentais apresentados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14. Dados experimentais das isotermas de adsorção utilizados na validação das isotermas simuladas.

Trabalho	Dados	Estrutura
Millward et al., 2005	CO ₂ a 298 K (Exp.)	IRMOF-1
Karra et al., 2010	CO ₂ a 298 K (Exp.)	HKUST-1
Hamon et al., 2010	CH ₄ a 303 K (Exp.)	HKUST-1
Wiersum et al., 2011	CO ₂ a 303 K (Exp.)	UiO-66
Abid et al., 2012	CH ₄ a 273 K (Exp.)	UiO-66
Cmarik et al., 2012	N ₂ a 298 K (Exp.)	UiO-66
Cavka et al., 2014	CO ₂ e CH ₄ a 298 K (Exp.)	DUT-52
Wang et al., 2014	N ₂ a 298 K (Exp.)	UiO-67
Øien-Ødegaard et al., 2016	CO ₂ e CH ₄ a 298 K (Exp.)	UiO-67
Zhong et al., 2016	N ₂ a 298 K (Exp.)	HKUST-1
Kloutse et al., 2018	N ₂ e CH ₄ a 298 K (Exp.)	IRMOF-1

3.6. Predição de isotermas de misturas binárias e ternárias

3.6.1. Isotermas simuladas de CO₂-CH₄, CO₂-N₂ e CH₄-N₂ em IRMOF-1

Um aspecto muito importante de uma metodologia computacional é a capacidade preditiva da adsorção de misturas binárias e ternárias, uma vez que os estudos são desenvolvidos visando processos de separação em que o dióxido de carbono vem acompanhado de gases, como o metano e o nitrogênio. Desta forma, as simulações moleculares foram conduzidas de acordo com as condições experimentais encontradas na literatura. O trabalho de Kloutse et al. (2018) obteve dados experimentais de adsorção dos componentes puros, binários e ternários de CO₂, CH₄ e N₂ em IRMOF-1. As composições foram consideradas equimolares para os três cenários estudados. Os resultados das simulações de Monte Carlo foram comparados com as isotermas experimentais e as seletividades calculadas.

3.6.2. Isoterma simulada de CO₂-CH₄-N₂ em IRMOF-1

A capacidade preditiva do método PAA também foi testada para um sistema ternário CO₂-CH₄-N₂ (35%/60%/5%) em IRMOF-1 a 298 K obtido experimentalmente por Kloutse et al. (2018).

3.6.3. Seletividade e desvio relativo médio

A seletividade foi calculada a partir da quantidade de moléculas adsorvidas de cada adsorbato obtida pelas simulações de Monte Carlo, e é representada pela Equação 67.

$$S_{\%} = \frac{q_i}{q_j} \quad (67)$$

Em que q_i e q_j expressam as quantidades adsorvidas simuladas dos componentes i e j em mmol g⁻¹, respectivamente. Por sua vez, a acurácia das isotermas simuladas foi avaliada pelo cálculo do desvio relativo médio (DRM), representado pela Equação 68.

$$DRM = \frac{\left[\sum \left| \left(\frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{sim}}}{q_{\text{exp}}} \right) \right| * 100\% \right]}{n_p} \quad (68)$$

Em que n_p , q_{exp} e q_{sim} expressam o número de pontos, e as quantidades adsorvidas experimental e simulada (mmol g^{-1}), respectivamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Os resultados referentes aos estudos realizados nesta tese são apresentados na seguinte ordem: Avaliação e validação dos modelos e campos de força selecionados para representação dos adsorvatos; Estudos preliminares para seleção da variável r_i° dos átomos constituintes dos MOF's; Avaliação de diferentes arquivos com informações estruturais e ganho de tempo computacional; Predição de isotermas de CO₂ e transferibilidade da metodologia computacional para CH₄ e N₂; e Predição de isotermas binárias e ternárias em IRMOF-1.

4.1. Avaliação e validação de modelos e campos de força para os adsorbatos

A avaliação dos modelos foi realizada avaliando-se a capacidade de representação da fase gasosa e também na fase adsorvida. Os resultados das simulações GCMC em fase gasosa à temperatura de 298 K, obtidas utilizando-se os modelos de um sítio (UA) e de três sítios (TraPPE), com os campos de força propostos por Iwai et al. (1997) e Pottof e Siepmann (2001), respectivamente, são apresentados na Figura 4.1.

Observa-se que os ambos os modelos descrevem satisfatoriamente o comportamento da fase gasosa, dada à concordância com os dados experimentais de Holste et al. (1987), com os dados de referência disponibilizados no website NIST (*National Institute of Standards and Technology*), e também com a equação de estado de Bender, utilizando os parâmetros propostos por Ghazouani et al. (2005).

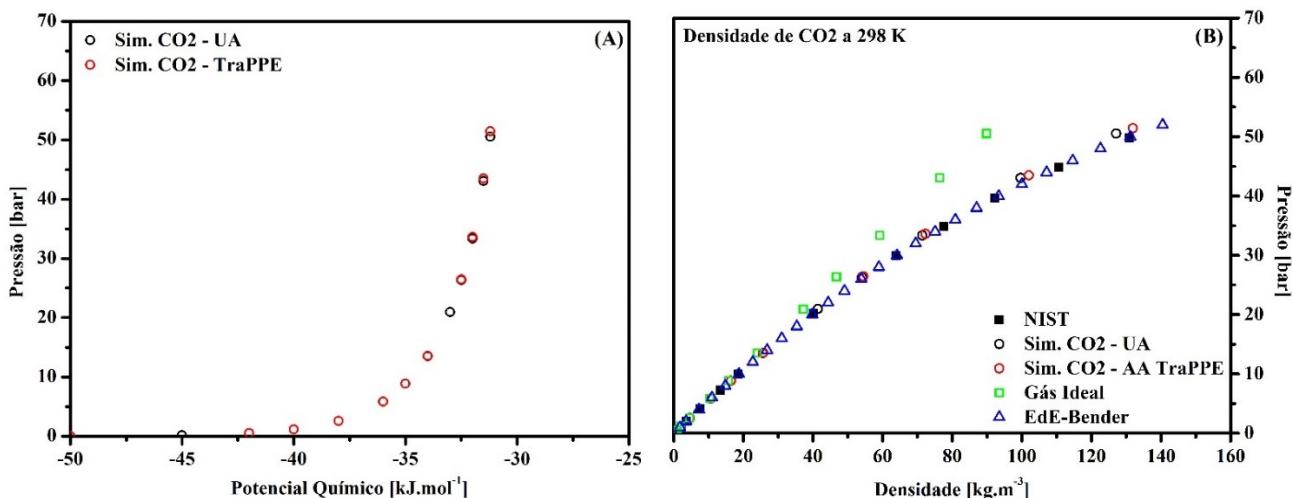


Figura 4.1. Comportamento da fase fluida do CO₂. (A) Pressão versus potencial químico e (B) Pressão versus densidade.

A Figura 4.2 apresenta uma das configurações acessíveis, do sistema molecular referente às simulações GCMC, da etapa de produção, em fase gasosa, da molécula CO₂, a temperatura de 298 K, e potencial químico (μ) de -40 kJ/mol, utilizando os modelos de um único sítio (UA) e de 3 sítios (TraPPE). O estado configuracional representado, em cada tipo de modelo utilizado, se refere ao passo de número 10 milhões da etapa de produção.

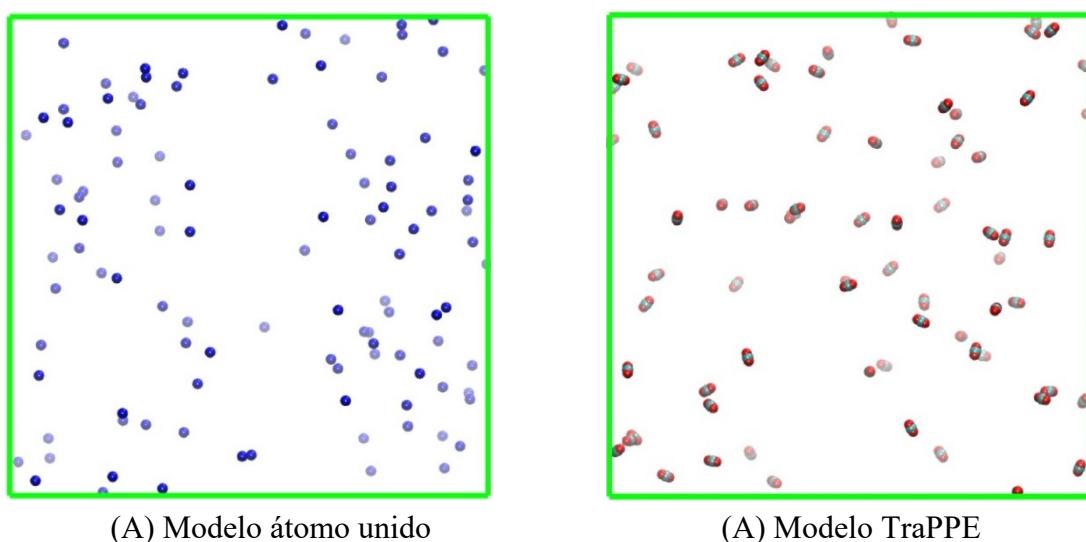


Figura 4.2. Representação molecular do sistema referente às simulações GCMC em fase gasosa de CO₂ utilizando os modelos: (A) de um único sítio (UA proposto por Iwai et al. 1997) e (B) de 3 sítios (TraPPE, proposto por Potoff e Siepmann, 2001).

A mesma eficiência obtida na descrição do comportamento do dióxido de carbono em fase gasosa, apresentada pelos modelos átomo unido e TraPPE na temperatura de 298 K foi observada em outras temperaturas.

A Figuras 4.3 apresenta a descrição do comportamento da fase gasosa utilizando os modelos de um sítio e 5 sítios, proposto por Martin e Siepmann (1998) e Chen e Siepmann (1999) para representar o metano na temperatura de 298 K. Uma das configurações acessíveis, a este sistema molecular (CH_4) referente às simulações GCMC, da etapa de produção, em fase gasosa, a temperatura de 298 K, e potencial químico (μ) de -35 kJ/mol, utilizando os modelos de um único sítio e de 5 sítios são apresentados na Figura 4.4. O estado configuracional representado, em cada tipo de modelo utilizado, se refere ao passo de número 7 milhões da etapa de produção.

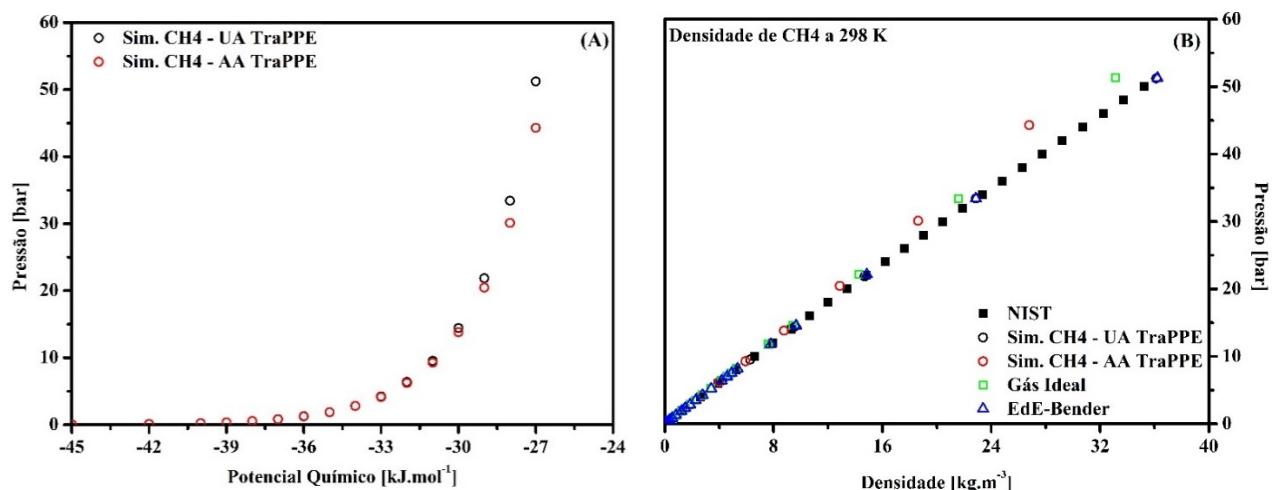


Figura 4.3. Comportamento da fase fluida do CH_4 . (A) Pressão versus potencial químico e (B) Pressão versus densidade.

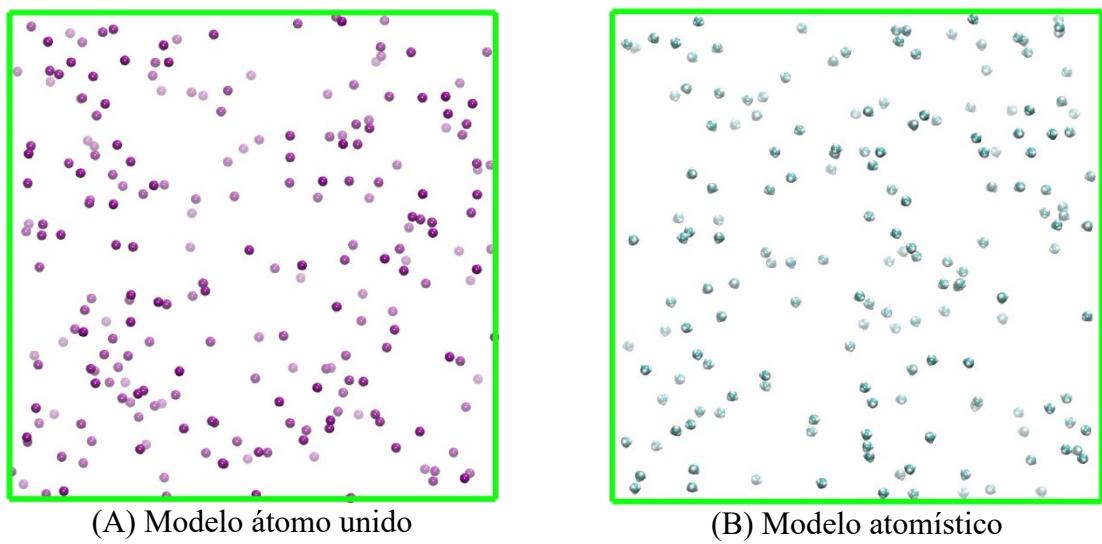


Figura 4.4. Representação da configuração, referente ao passo 7 milhões da etapa de produção, do metano a 298 K e μ de -35 kJ/mol, em fase gasosa, utilizando os modelos de um único sítio (A) e de 5 sítios (B).

O comportamento da fase gasosa, na temperatura de 298 K, predito pelos modelos de 2 e 3 sítios utilizados para descrever a molécula de nitrogênio é apresentado no Figura 4.5. Os resultados de pressão versus densidade são comparados com a equação de Bender e de gás ideal. Observa-se que ambos os modelos descrevem o comportamento do N₂ na fase gasosa.

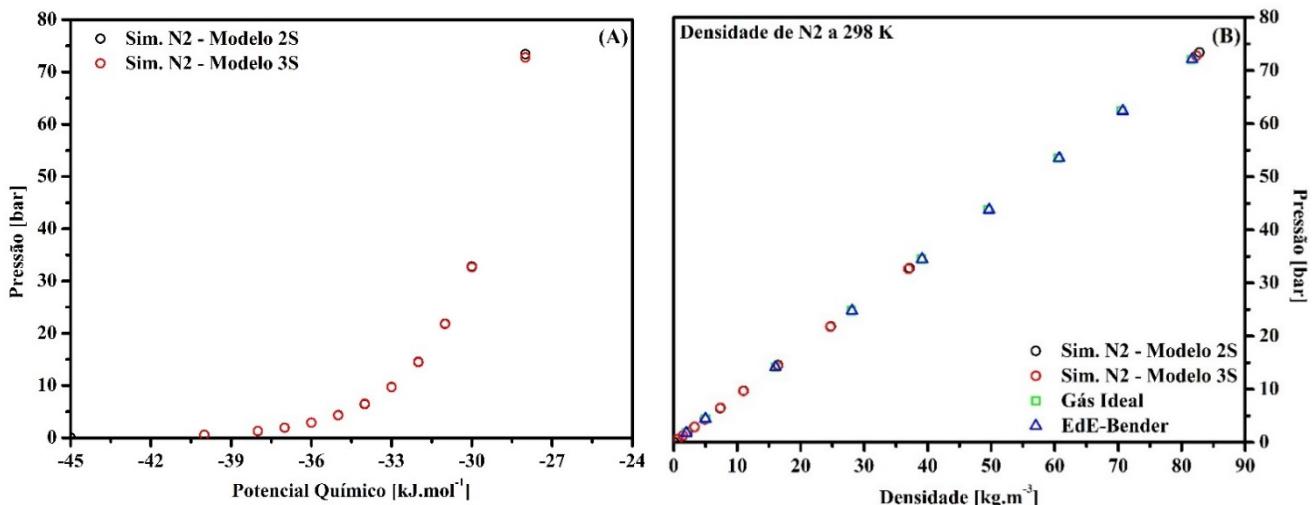


Figura 4.5. Comportamento da fase fluida do N₂. (A) Pressão versus potencial químico e (B) Pressão versus densidade.

A Figura 4.6 apresenta uma das configurações acessíveis do nitrogênio em fase gasosa a temperatura de 298 K, e potencial químico (μ) de -35 kJ/mol. O estado configuracional representado, descrito pelos modelos de 2 sítios (figura esquerda) e 3 sítios (figura direita), se refere ao passo de número 5 milhões da etapa de produção.

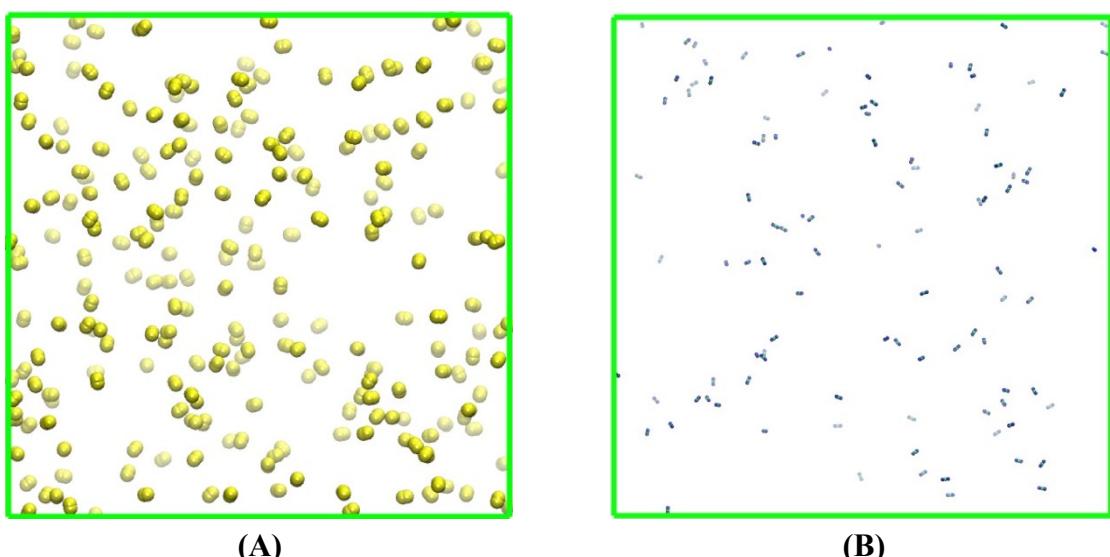


Figura 4.6. Representação da configuração, referente ao passo 5 milhões da etapa de produção, do nitrogênio a 298 K e μ de -35 kJ/mol, em fase gasosa, utilizando os modelos de (A) dois sítios e (B) de 3 sítios.

O desempenho dos modelos foi também avaliado na descrição do comportamento adsorptivo do dióxido de carbono, metano e nitrogênio em zeólita do tipo MFI. Apenas alguns resultados são apresentados neste capítulo. Os resultados, bem como uma discussão detalhada da avaliação completa dos modelos, em diversas condições de temperatura e outras zeólitas são apresentados no trabalho publicado cujo título é “Adsorption of CO₂, N₂, CH₄ and their mixtures on silicalite: a critical evaluation of force fields”, disponível no capítulo 8 Anexos. A Figura 4.7 apresenta a comparação dos modelos de um único sítio e de três sítios (TraPPE e EPM2) utilizados para descrever o dióxido de carbono em conjunto com os campos de força de June et al. (1990), Bai et al. (2013) e Vujic e Lyubartsen (2016) para descrever a zeólita MFI. Os resultados das simulações utilizando as diversas combinações de modelos são comparados aos dados experimentais reportados por Sun et al. (1998). Os resultados indicam que o modelo de um único sítio proposto por Iwai et al. (1997) para o CO₂, em conjunto com o campo de força de June et al. (1990) para a zeólita apresentou a melhor descrição do comportamento da

isoterma, quando comparado com outras combinações utilizando os modelos de três sítios (TraPPE e EPM2).

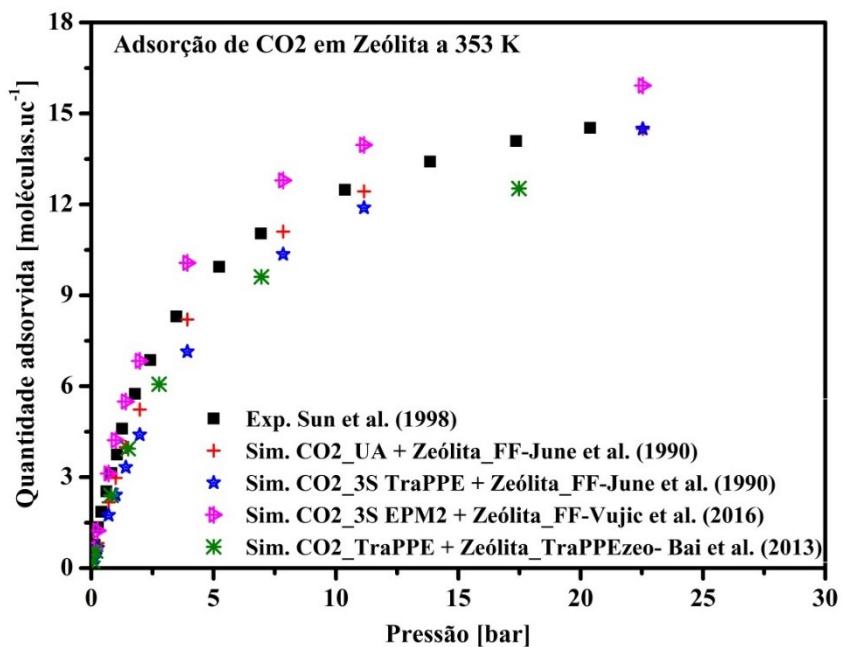


Figura 4.7. Isoterma de adsorção de CO₂ em MFI a 343 K: dados experimentais e simulação molecular.

A Figura 4.8 apresenta os resultados das simulações GCMC realizadas para descrever a adsorção de nitrogênio na temperatura de 313 K. Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais reportados por Li e Tezel (2008). Observa-se que todos os modelos subestimam a quantidade adsorvida, inclusive, a combinação de campos de força mais elaborados como a combinação do campo de força de Murthy et al. (1980) para o N₂ com o campo de força especialmente desenvolvido para representar a adsorção de N₂, CO₂, e O₂ em zeólitas, proposto por Vujíc e Lyubartsev (2016). Observa-se também que os modelos de N₂ de 2 e 3 sítios apresentam uma descrição similar, quando utilizando o campo de força de June et al. (1990) para a zeólita. Os resultados obtidos na comparação de diversos campos de força em relação à predição da adsorção de metano em zeólita do tipo MFI nas temperaturas de 277 K e 313 K são apresentados na Figura 4.9. Observa-se que o modelo de 1 sítio para o metano em combinação com o campo de força TraPPEzeo, proposto por Bai et al. (2013) apresenta uma melhor descrição das isotermas experimentais reportadas por Sun et al. (1998) e Li e Tezel (2007) comparadas com o uso do campo de força proposto por June et al. (1990).

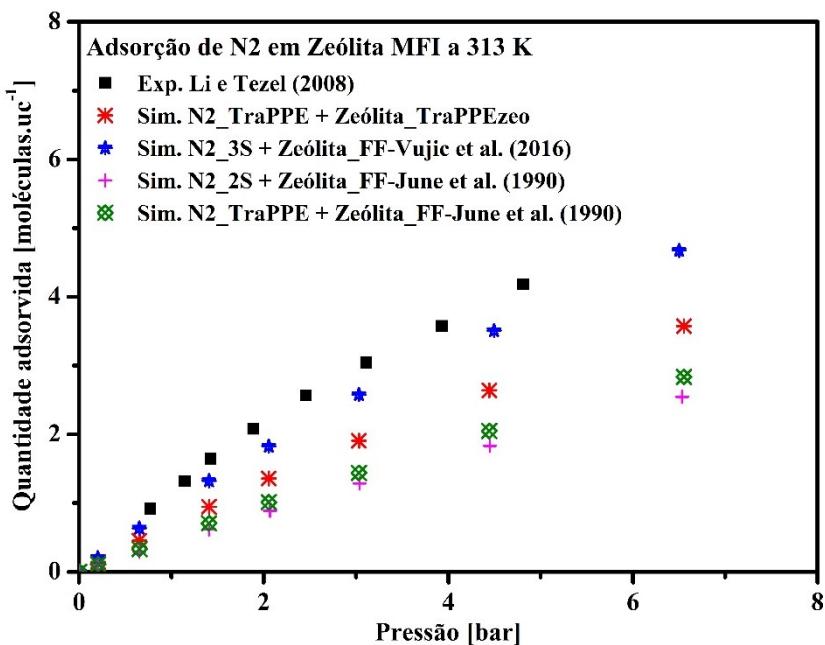


Figura 4.8. Isoterma de adsorção de N₂ em MFI a 313 K: dados experimentais e simulação molecular.

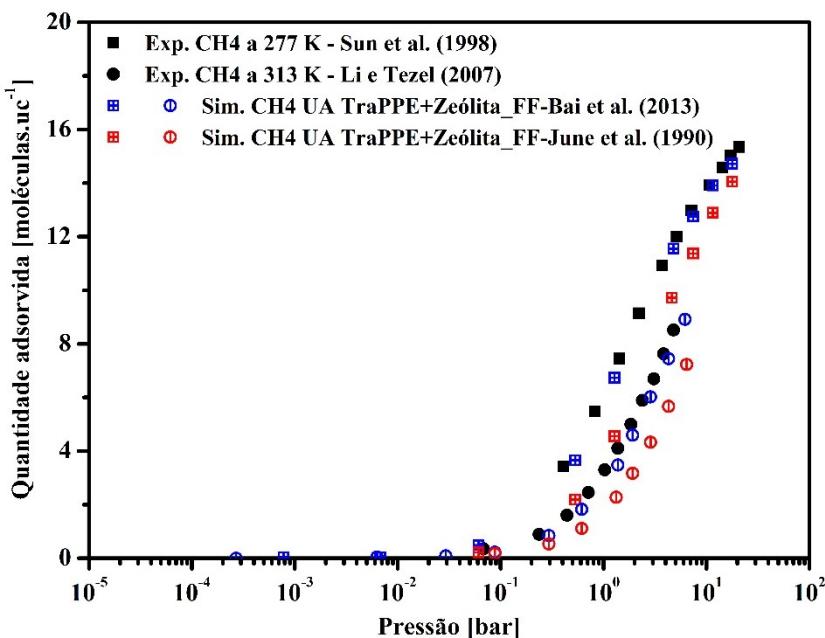


Figura 4.9. Isotermas de adsorção de metano em MFI: dados experimentais e simulados (GCMC) neste trabalho.

Assim, dado o desempenho dos modelos do tipo átomo unido para descrever o comportamento de CO₂ e CH₄ tanto na fase gasosa, quanto na adsorção em zeólitas, estes modelos foram selecionados para uso na avaliação do campo de força simplificado aqui

proposto para descrição da adsorção destes gases em estruturas organometálicas. O modelo de dois sítios, como descrito por Makrodimitris et al. (2001), foi utilizado para descrever a adsorção de nitrogênio no MOF's.

4.2. Estudos preliminares

Inicialmente, a partir dos dados da Tabela 3.4, diversos valores para os raios de *van der Waals* dos átomos constituintes das estruturas organometálicas estudadas neste trabalho, foram selecionados determinando-se os parâmetros do potencial de Lennard-Jones 12-6, segundo as Equações 62 a 65. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros de Lennard-Jones calculados pelas diversas combinações. Em seguida, avaliou-se o efeito do raio de *van de Waals* sobre a descrição das isotermas de CO₂ em diversos MOF's.

Tabela 4.1. Parâmetros de LJ obtidos a partir do método PAA com a correlação de Slater-Kirkwood. Referências foram citadas no capítulo da metodologia computacional.

Elemento	α_i	n_i	r_i°	Parâmetros de Lennard-Jones	
				σ [Å]	ϵ/k [K]
C	0,930	2,747	1,680	2,993	47,434
			1,700	3,029	44,183
			1,710	3,047	42,655
			1,770	3,154	34,682
			1,800	3,207	31,355
O	0,850	2,769	1,290	2,299	203,022
			1,400	2,495	124,255
			1,500	2,673	82,136
			1,510	2,690	78,926
			1,520	2,708	75,861
			1,580	2,815	60,136
H	0,420	0,713	1,100	1,960	93,079
			1,160	2,067	67,680
			1,170	2,084	64,283
			1,200	2,138	55,223
			1,660	2,958	7,881
Zr	3,250	4,000	2,380	4,247	46,258
Zn	2,300	2,000	2,160	3,849	34,848
Cu	2,110	1,580	1,900	3,385	58,752
			2,160	3,849	27,216
			2,300	4,098	18,671

4.2.1. Influência do r_i° na reprodução da adsorção de CO₂ em HKUST-1

4.2.1.1. Seleção do r_i° para os átomos de Cobre

Nesse tópico, avaliou-se a influência r_i° do Cu(II) na predição das isotermas de adsorção do CO₂ em HKUST-1. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros de Lennard-Jones utilizados nas três séries de simulações da adsorção de CO₂ em HKUST-1.

Tabela 4.2. Parâmetros de LJ obtidos a partir das correlações de Slater-Kirkwood. Referências foram citadas no capítulo da metodologia computacional.

Elemento	α_i	n_i	r_i°	Parâmetros de Lennard-Jones	
				σ [Å]	ε/k [K]
C	0,930	2,747	1,800	3,207	31,355
	0,850	2,769	1,580	2,815	60,136
			1,660	2,958	7,881
Cu	2,110	1,580	1,900	3,385	58,752
			2,160	3,849	27,216
			2,300	4,098	18,671

Conforme ilustrado pela Figura 4.10, as isotermas simuladas subestimaram o comportamento de adsorção para o intervalo de pressão até 8 bar nas três séries de simulações com r_i° (Cu) igual a 1,90 (Seleção 1), 2,16 (Seleção 2) e 2,30 Å (Seleção 3). Um comportamento similar foi observado no trabalho de Du et al. (2020). A subestimação da isoterma simulada até 8 bar é apontada pela difícil tarefa de representar as forças de dispersão atrativas entre o núcleo metálico insaturados e as moléculas de CO₂ à baixa cobertura (Grajciar et al., 2011). De acordo com Wang et al. (2020), a predição das interações entre a estrutura HKUST-1 e as moléculas de CO₂ é influenciada quando um campo de força generalista é utilizado, tendo em vista os três tipos de sítios de interação do HKUST-1. O trabalho de Rubes et al. (2013) destacou os sítios indicados por Wang et al. (2020), são eles: ocorre preferencialmente nos sítios metálicos coordenadamente insaturados Cu (II), em seguida, na janela da cavidade e por último, no centro da cavidade (Rubes et al., 2013).

Por outro lado, considerando a região de saturação da isoterma, as simulações foram capaz de prever o comportamento dos dados experimentais com maior precisão. Isso pode ser atribuído à maior quantidade de moléculas e à maior pressão que faz com que as moléculas de CO₂ interajam mais com o HKUST-1, compensando a generalização do modelo e impactando menos as interações intermoleculares.

Desse modo, os resultados da simulação indicam uma limitação da capacidade preditiva do método do potencial átomo-átomo para o HKUST-1, principalmente, para o intervalo de pressão até 8 bar que apresentam desvios significantes. A Figura 4.10 apresenta os resultados das simulações de Monte Carlo para as três seleções dos parâmetros LJ utilizados na obtenção do campo de força da estrutura HKUST-1 #1.

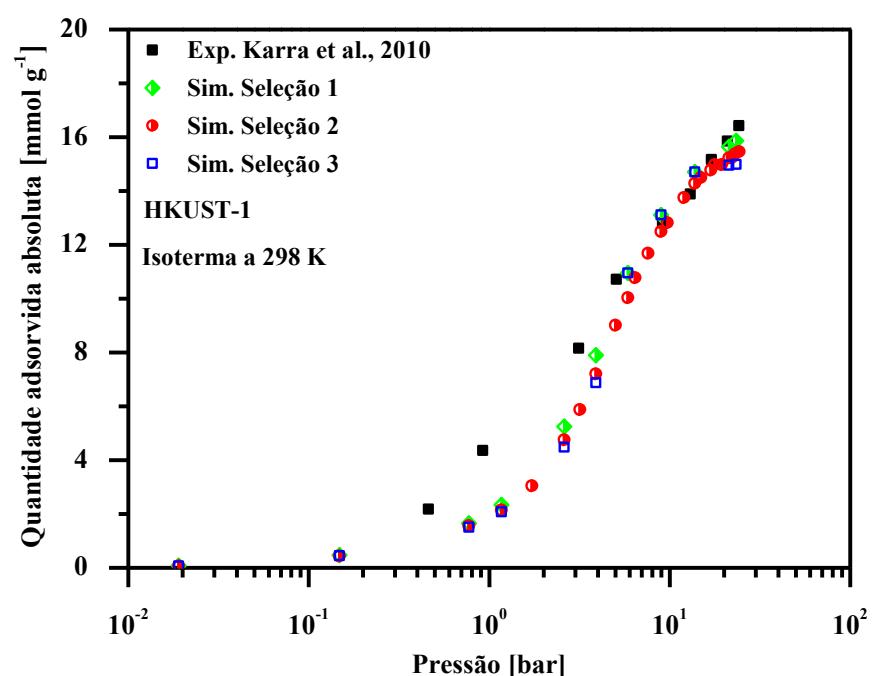


Figura 4.10. Isotermas simuladas de CO₂ a 298 K e os dados experimentais obtidos por Karra et al., 2010.

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros da correlação de Slater-Kirkwood, de Lennard-Jones e os desvios relativos médio calculados para cada uma das três séries de simulações com os r_i° do Cu(II). De acordo com o desvio relativo médio (DRM) calculado para cada série, as simulações moleculares que utilizaram a seleção 2, isto é, o r_i° igual a 2,16 Å apresentaram o menor valor de DRM em relação aos dados experimentais, em torno de 16%.

Tabela 4.3. Parâmetros utilizados na correlação de Kirkwood-Slater para obtenção parâmetros do potencial Lennard-Jones 12-6 (σ e ε) e os desvios relativos médios das simulações da adsorção de CO₂ em HKUST-1 #1.

Elemento	Nomeclatura Escolhida	Kirkwood-Slater			Lennard-Jones		Desvio Relativo Médio [%]
		r_i° [Å]	n_i	a_i [Å ³]	σ [Å]	ε/k [K]	
Cobre	Seleção 1	1,900	1,580	2,110	3,385	58,752	27,208
	Seleção 2	2,160	1,580	2,110	3,849	27,216	16,241
	Seleção 3	2,300	1,580	2,110	4,098	18,671	27,824

Com a definição do r_i° para o cobre baseado no menor valor de DRM, a etapa seguinte foi avaliar a influência dos parâmetros utilizados na obtenção do campo de força para os ligantes orgânicos.

4.2.1.2. Seleção do r_i° para os átomos dos ligantes

Neste tópico, um estudo similar foi aplicado para os elementos carbono, oxigênio e hidrogênio que constituem os ligantes orgânicos. Os valores apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5 representam os valores de máximo e mínimo dentro da variabilidade dos dados encontrados na literatura citada no capítulo da Metodologia Computacional. Inicialmente, esses valores foram utilizados na representação dos ligantes (BDC e BTC) das estruturas HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1, para posteriormente serem aplicados as demais estruturas.

Tabela 4.4. Parâmetros utilizados na correlação de Kirkwood-Slater e para obtenção parâmetros do potencial Lennard-Jones 12-6 para a representação energética dos ligantes orgânicos das estruturas HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1.

Seleção	Elemento	Kirkwood-Slater			Lennard-Jones	
		r_i° [Å]	n_i	a_i [Å ³]	σ [Å]	ε/k [K]
Ligante Orgânico (Valores máximos)	O	1,290	2,769	0,850	2,299	203,022
	C	1,680	2,747	0,930	2,993	47,434
	H	1,100	0,713	0,420	1,960	93,079
IRMOF-1	Zn	3,250	4,000	2,380	4,247	46,258
UiO-66	Zr	2,300	2,000	2,160	3,849	34,848
HKUST-1	Cu	2,160	1,580	2,110	3,849	27,216

Tabela 4.5. Parâmetros do tipo Lennard-Jones com os valores mínimos para a representação energética dos ligantes orgânicos das estruturas HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1.

Seleção	Elemento	Kirkwood-Slater			Lennard-Jones	
		r_i° [Å]	n_i	α_i [Å ³]	σ [Å]	ϵ/k [K]
Ligante Orgânico (Valores mínimos)	O	1,580	2,769	0,850	2,815	60,136
	C	1,800	2,747	0,930	3,207	31,355
	H	1,660	0,713	0,420	2,958	7,881
IRMOF-1	Zn	3,250	4,000	2,380	4,247	46,258
UiO-66	Zr	2,300	2,000	2,160	3,849	34,848
HKUST-1	Cu	2,160	1,580	2,110	3,849	27,216

As simulações de Monte Carlo demonstraram que as isotermas de adsorção simuladas são impactadas para todas as estruturas (UiO-66, HKUST-1 e IRMOF-1), como pode ser observado na Figura 4.11. Essa influência nas isotermas simuladas foi causada pela intensificação das interações dos elementos (C, H, O), principalmente, porque os elementos que constituem os ligantes orgânicos apresentam-se em grande quantidade. Além disso, observou-se uma melhora na representação da isoterma de adsorção até 8 bar para as séries de simulações dos “Casos 1, 2 e 3” em comparação os resultados obtidos no tópico anterior. No entanto, para a região de saturação, as simulações superestimaram os dados experimentais obtidos por Karra et al. (2010). A Figura 4.11 apresenta as isotermas simuladas de CO₂ em HKUST-1 #1 a 298 K para diferentes r_{vdW} dos elementos O, C, H e limite superior (“Casos 1, 2, 3 e 4”, respectivamente).

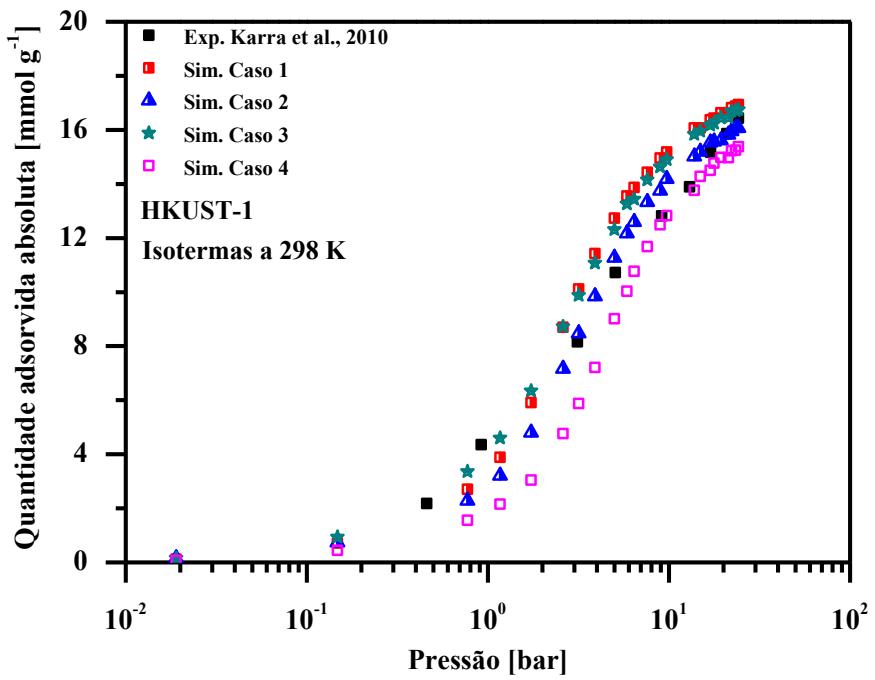


Figura 4.11. Isotermas experimental e simuladas de CO₂ a 298 K.

Conforme a Tabela 4.6, a isoterma simulada que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi o “Caso 3” com desvio relativo médio de 9,727% predizendo melhor o comportamento dos dados experimentais do que as séries de simulação com o r_i° modificado dos elementos O e C (“Casos 1 e 2”, respectivamente). No entanto, busca-se uma representação energética que apresente razoavelmente todos os adsorventes selecionados e não somente alguns. Para tanto, os resultados das simulações para as estruturas UiO-66 e IRMOF-1 foram avaliados visando encontrar um ponto de representação intermediário entre as estruturas estudadas até então.

As simulações de Monte Carlo com os valores dos parâmetros do “Caso 4” para o HKUST-1 #1 apresentaram a melhor acurácia com desvio relativo médio de 2,90% para a região de saturação (8,96 a 24,26 bar). As Figuras 4.12 e 4.13 mostram também a considerável influência do *radii van der Waals* na capacidade preditiva da adsorção de CO₂ em UiO-66 e IRMOF-1 para todo o intervalo de pressão, com destaque para a região de saturação. Diferentemente do HKUST-1 #1, as estruturas UiO-66 e IRMOF-1 não possuem sítios metálicos coordenadamente insaturados, consequentemente, as interações entre os sítios metálicos e a molécula de CO₂ são menos complexas (Yang e Zhong, 2006). As simulações de Monte Carlo utilizando os valores do “Caso 4” dos parâmetros r_i° predizem razoavelmente o comportamento das isotermas de adsorção experimentais nos UiO-66 e IRMOF-1.

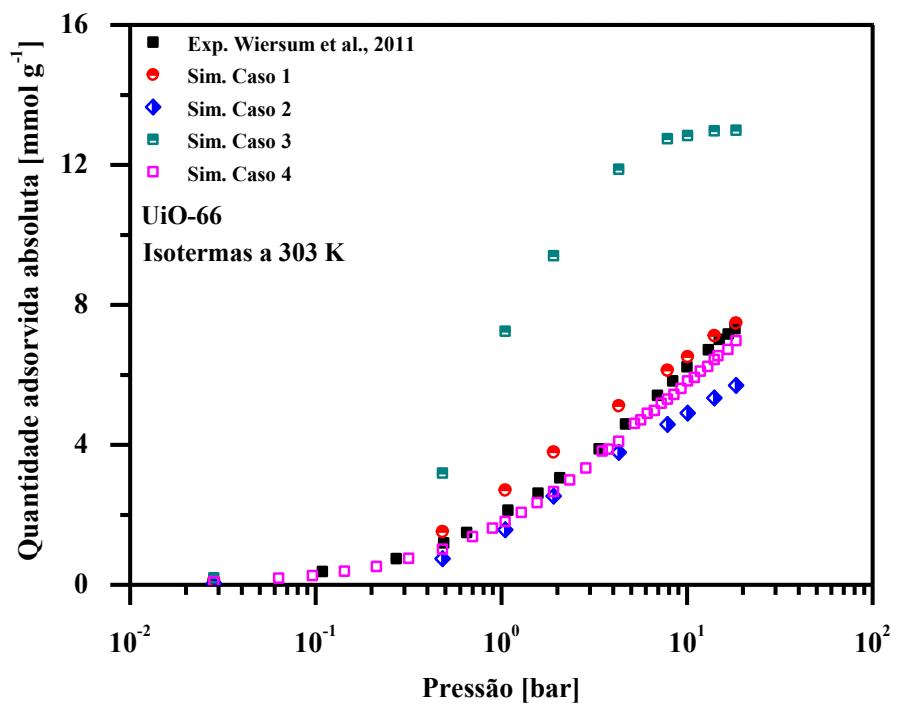


Figura 4.12. Isotermas simuladas de CO₂ em UiO-66 a 303 K e os dados experimentais obtidos por Wiersum et al. (2011).

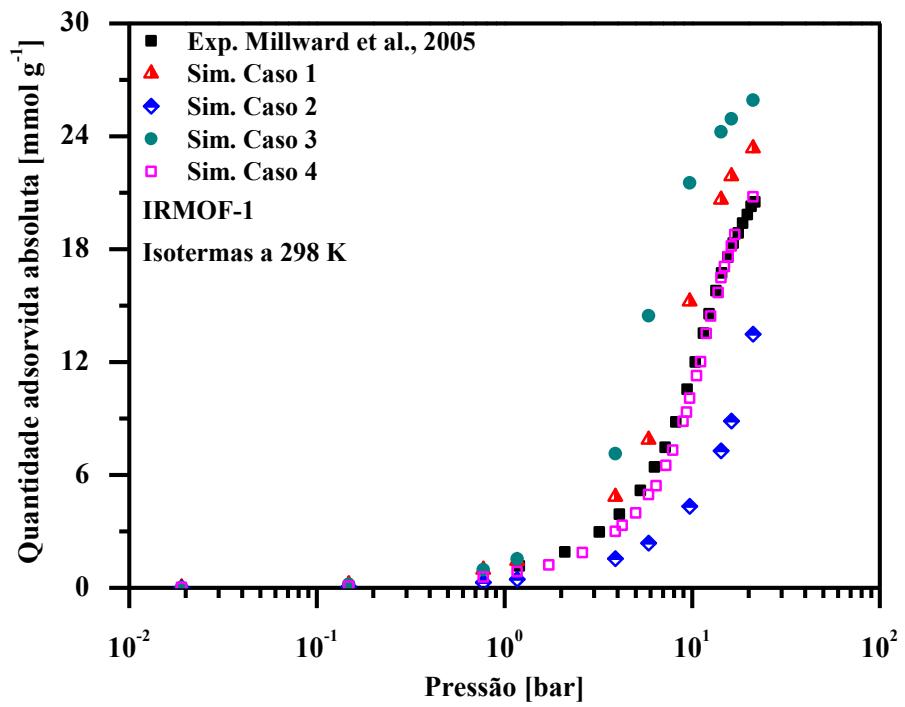


Figura 4.13. Isotermas simuladas de CO₂ em IRMOF-1 a 298 K e os dados experimentais obtidos por Millward et al. (2005).

As isotermas simuladas para os “Caso 1” ($r_i^{\circ}(\text{O})$ -1,29 Å) e “Caso 3” ($r_i^{\circ}(\text{H})$ -1,10 Å) superestimaram a capacidade de adsorção de CO₂ para os materiais HKUST-1, UiO-66 e IRMOF-1. A superestimação indica que a representação das interações entre o oxigênio da molécula de CO₂ e os átomos de hidrogênio do anel aromático foram distorcidas e também, as interações entre a molécula de CO₂ e o grupo carboxílico do núcleo metálico, cujo mecanismo de adsorção do CO₂ em IRMOF-1 foi estudado no trabalho de Liu et al. (2012).

A simulação de CO₂ em HKUST-1 apresentou melhor ajuste para o “Caso 3” para o hidrogênio, por outro lado, de acordo com os desvios relativos médio apresentados na Tabela 4.6, as simulações do “Caso 4” para UiO-66 e IRMOF-1 apresentaram os menores desvios e ordem de grandeza similar, 11,807% e 13,979%, respectivamente.

Tabela 4.6. Desvio relativo médio entre as isotermas de CO₂ experimentais e simuladas.

Sim.	Elemento	r_i° [Å]	σ [Å]	ϵ/k [K]	Desvio Relativo Médio [%]			Média [%]
					HKUST-1	UiO-66	IRMOF-1	
Caso 1: $r_i^{\circ}(\text{O})$ diferente	C	1,800	3,207	31,355				
	O	1,290	2,229	203,022				
	H	1,660	2,958	7,881		15,395	16,804	33,223
	Zn	2,160	3,849	34,848				21,807
	Zr	2,380	4,247	46,258				
Caso 2: $r_i^{\circ}(\text{C})$ diferente	Cu	2,160	3,849	27,216				
	C	1,680	2,993	47,434				
	O	1,580	2,815	60,136				
	H	1,660	2,958	7,881		9,727	25,097	59,100
	Zn	2,160	3,849	34,848				31,308
Caso 3: $r_i^{\circ}(\text{H})$ diferente	Zr	2,380	4,247	46,258				
	Cu	2,160	3,849	27,216				
	C	1,800	3,207	31,355				
	O	1,580	2,815	60,136				
	H	1,100	1,960	93,079		12,278	146,199	61,895
Caso 4: r_i° Limite superior	Zn	2,160	3,849	34,848				73,457
	Zr	2,380	4,247	46,258				
	Cu	2,160	3,849	27,216				
	C	1,800	3,207	31,355				
	O	1,580	2,815	60,136				
	H	1,660	2,958	7,881		13,936	11,807	13,979
	Zn	2,160	3,849	34,848				13,241
	Zr	2,380	4,247	46,258				
	Cu	2,160	3,849	27,216				

Portanto, baseando-se na média dos desvios relativos médios (DRM) das isoterma de adsorção de CO₂ simuladas para as estruturas UiO-66, HKUST-1 e IRMOF-1, os parâmetros de LJ 12-6 dos átomos não ligados foram definidos para cada elemento na Tabela 4.7. Esses parâmetros foram empregados na representação energética das estruturas UiO-67, DUT-52, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11 e IRMOF-16.

Tabela 4.7. Parâmetros do tipo Lennard-Jones 12-6 utilizados na representação energética das estruturas organometálicas.

Elemento	Parâmetros de Lennard-Jones	
	σ [Å]	ϵ/k [K]
Oxigênio	2,815	60,136
Carbono	3,207	31,355
Hidrogênio	2,958	7,881
Zircônio	4,247	46,258
Zinco	3,849	34,848
Cobre	3,849	27,216

4.2.2. Avaliação do efeito da informação estrutural do HKUST-1

As estruturas denominadas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2 foram utilizadas nas simulações de Monte Carlo e os resultados foram comparados com as isoterma experimentais (Karra et al., 2010 e Yoon et al., 2015) e simuladas (Xue et al., 2009 e Gutiérrez-Sevillano et al., 2011). Como observado na Figura 4.14, a capacidade de adsorção de CO₂ em HKUST-1 foi subestimada para pressões até 8 bar em ambas estruturas (HKUST-1 #1 e #2). Como comentado anteriormente, a complexa configuração estrutural do HKUST-1 com possíveis defeitos estruturais podem levar a divergência entre as isoterma experimentais e simuladas, como apontado nos trabalhos de Yang e Zhong (2006), Xue et al. (2009) e Gutiérrez-Sevillano et al. (2011).

As metodologias computacionais de Xue et al. (2009) e Gutiérrez-Sevillano et al. (2011) alteraram a representação estrutural do arquivo original do HKUST-1 (Chui et al., 1999) com a remoção dos átomos de oxigênio fracamente ligados que correspondem às moléculas de H₂O. A representação energética foi reproduzida em termos do potencial de Lennard-Jones e

otimização das cargas eletrostáticas. No entanto, mesmo apresentando uma razoável predição à baixa cobertura (até 2,5 bar), as simulações não foram capazes de prever o comportamento dos dados experimentais para pressões maiores. A Figura 4.14 apresenta isotermas de adsorção absoluta de CO₂ em HKUST-1. As isotermas foram convertidas para quantidade adsorvida absoluta utilizando o volume de poros de 0,82 cm³g⁻¹ (Liu et al., 2007).

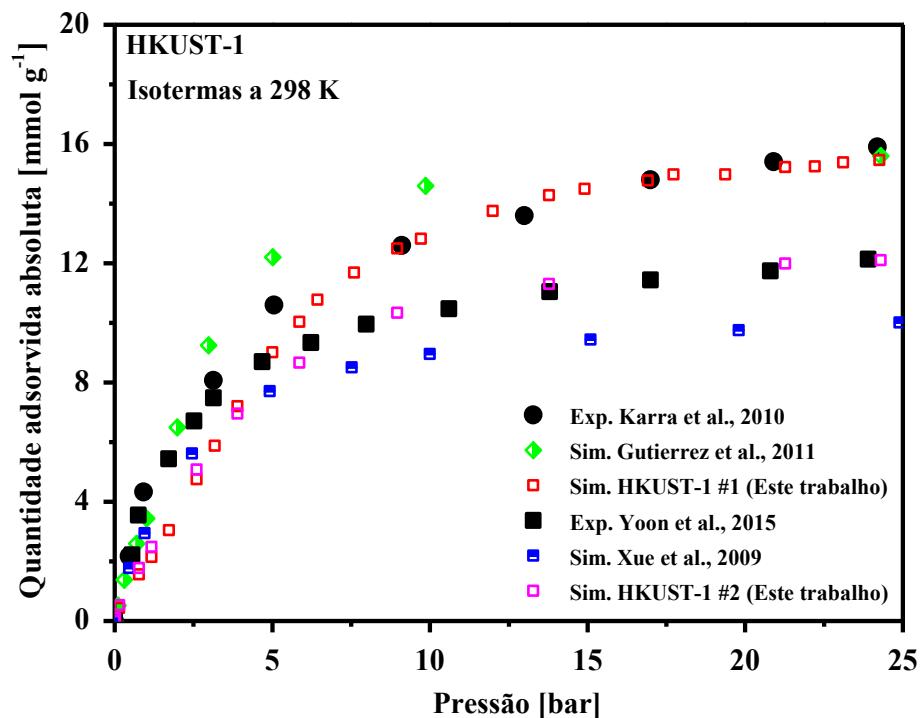


Figura 4.14. Isotermas simuladas de CO₂ em HKUST-1 a 298 K.

Verificou-se que as séries de simulações de Monte Carlo utilizando as estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2 demonstraram interessantes resultados tendo em vista a simplicidade do método do potencial átomo-átomo em representar as interações (dispersão-atrativa e repulsão) e o aparato computacional utilizado.

Os resultados obtidos por meio do *PoreBlazer* v.3.0.2 para os arquivos HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2 demonstraram valores discrepantes para a área superficial específica acessível. Segundo o trabalho de Chui et al. (1999), a baixa área superficial específica acessível pode ser atribuída à presença dos átomos de oxigênio que são fracamente ligados ao sítio metálico na estrutura HKUST-1 #2.

A Tabela 4.8 apresenta os valores das informações estruturais obtidas através *PoreBlazer* v. 3.0.2, e a Figura 4.15 apresenta a distribuição do tamanho de poros geométricos com picos bem definidos para as duas versões resultantes da estrutura cristalina do HKUST-1.

Tabela 4.8. Densidade do cristal, área superficial específica acessível, volume de poros, pico característico PSD e diâmetro máximo das estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2.

Estrutura	ρ_{cristal}	Área S. Específica	Volume de poros	Pico PSD	D_{\max}
	[g cm ⁻³]	[m ² g ⁻¹]	[cm ³ g ⁻¹]	[Å]	[Å]
HKUST-1 #1	0,879	2173,11	1,090	24,55	33,37
HKUST-1 #2	0,953	868,05	0,996	21,84	29,67

Na Figura 4.15, a distribuição do tamanho dos poros indica que as duas estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2 apresentam uma forma bem definida com poros em torno de 29,68 Å e 33,67 Å, respectivamente. Isso indica que a representação estrutural dos dois tipos de HKUST-1 não apresentam defeito estrutural ou de ativação, o que nem sempre ocorre na prática (Gutiérrez-Sevillano et al., 2011; Yoon et al., 2015). É importante ressaltar que as propriedades adsorptivas estão diretamente associadas à propriedades como esta, e devido sua variabilidade, a literatura apresenta isotermas experimentais diferentes para condições de pressão e temperatura similares (Gutiérrez-Sevillano et al., 2011; Yoon et al., 2015).

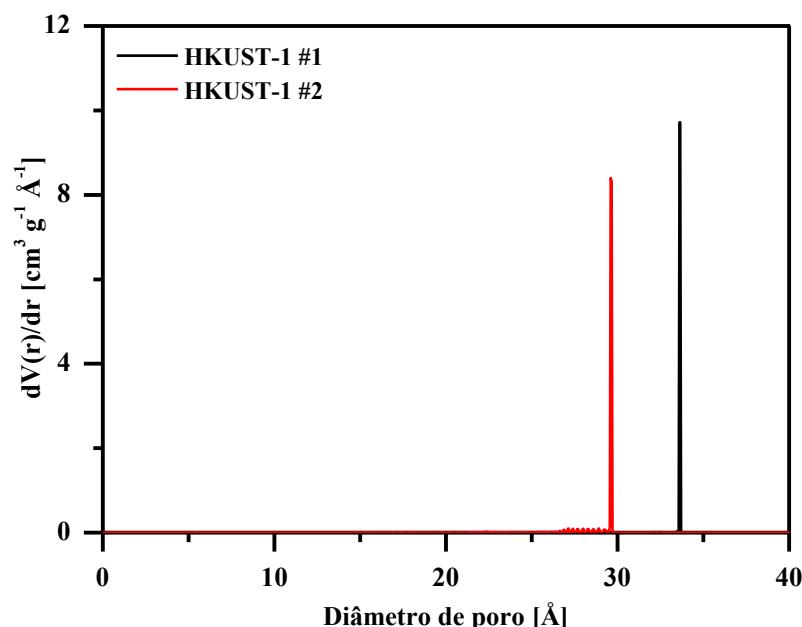


Figura 4.15. Distribuição do tamanho de poros geométricos em função do diâmetro de poro das estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2.

A Figura 4.16 exibe a representação molecular das estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2 com abertura da maior cavidade de 11,31 e 8,22 Å, respectivamente. Além disso, observa-se que a diferença estrutural das estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2 está diretamente associada ao volume de poros e área superficial específica, corroborando com os resultados apresentados na Tabela 4.9.

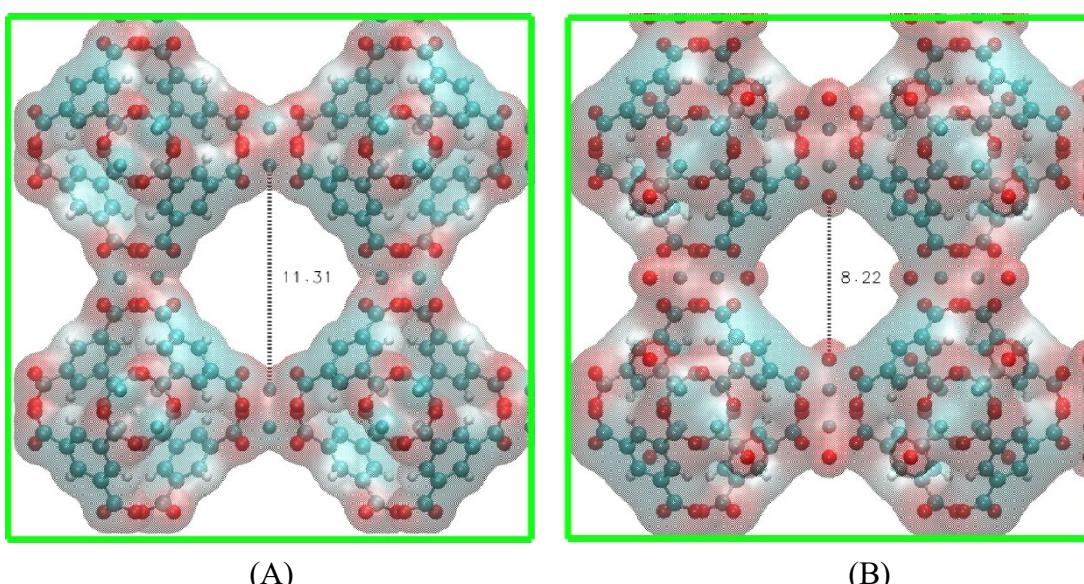


Figura 4.16. Representação molecular das estruturas HKUST-1 #1 (A) e HKUST-1 #2 (B) obtidas no software VMD 1.9.3 com estilo VDW. Os átomos de oxigênio, hidrogênio, carbono e cobre são representados em vermelho, branco, azul claro e cinza claro, respectivamente.

De acordo com a Tabela 4.9, os valores de área superficial específica e volume de poros estimados são significativamente diferentes dos dados reportados nos trabalhos de Klimankow et al. (2010) e Yoon et al. (2015). Destaca-se a área superficial específica do HKUST-1 #1 que é o dobro dos dados experimentais de Yoon et al. (2015). Apesar da diferença entre os valores de volume de poros do HKUST-1 #2 e dos dados experimentais de Yoon et al. (2015), a simulação molecular de Monte Carlo para a adsorção de CO₂ a 298 K reproduziu, com razoável acordo, a isoterma experimental.

Tabela 4.9. Propriedades texturais obtidas através do *PoreBlazer* das estruturas HKUST-1 #1 e HKUST-1 #2.

Referências	a=b=c	Área Superficial	Volume de poros
	[Å]	[m ² g ⁻¹]	[cm ³ g ⁻¹]
HKUST-1 #1	26,3430	2173,11	1,090
HKUST-1 #2	26,3015	868,05	0,996
Exp. Klimankow et al., 2010	-	1836,00	-
Exp. Yoon et al., 2015	-	1111,80	0,570

4.2.3. Ganho do tempo computacional (UiO-66)

Um estudo computacional buscando avaliar o tempo gasto e a acurácia com a simulação de Monte Carlo para as metodologias do trabalho de Granato et al. (2014) e do potencial átomo-átomo foi realizado. As simulações foram conduzidas na condição de potencial químico -34,46 kJ mol⁻¹ (~14,9 bar) e temperatura de 303 K para a adsorção de CO₂ em UiO-66. O resultado da simulação utilizando o método do potencial átomo-átomo apresentou uma redução no tempo de 59% em relação a simulação com o campo de força fornecido no trabalho de Granato et al. (2014). Por outro lado, a metodologia computacional deste trabalho apresentou o desvio relativo em torno de 6,97% frente ao valor de 1,85% obtido por do Granato et al. (2014). De acordo com a Tabela 4.10, a comparação das metodologias apresenta interessantes resultados de modo que a simplificação da representação energética do UiO-66 não penalizou consideravelmente a capacidade preditiva das simulações e reduziu substancialmente (~41%) o tempo computacional para a condição experimental simulada.

Tabela 4.10. Tempo computacional e a acurácia das simulações de Monte Carlo.

Campo de força	ETAPAS			Acurácia [%]
	Equilíbrio [min]	Produção [min]	Total [min]	
Potencial PAA	355	354	709	6,97
Granato et al. (2014)	792	941	1733	1,85

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam o resultado das simulações realizadas neste tópico. Pode-se observar que o posicionamento das moléculas de CO₂ em ambas simulações são

similares, tendo em vista que as moléculas de CO₂ encontram-se, principalmente, próximas dos sítios de adsortivos presentes nos ligantes orgânicos. Isso acontece devido à maior quantidade de átomos de carbono presentes na estrutura, fazendo com que as interações entre os ligantes orgânicos e as moléculas de CO₂ sejam, quantitativamente, maiores do que nos núcleos metálicos do UiO-66.

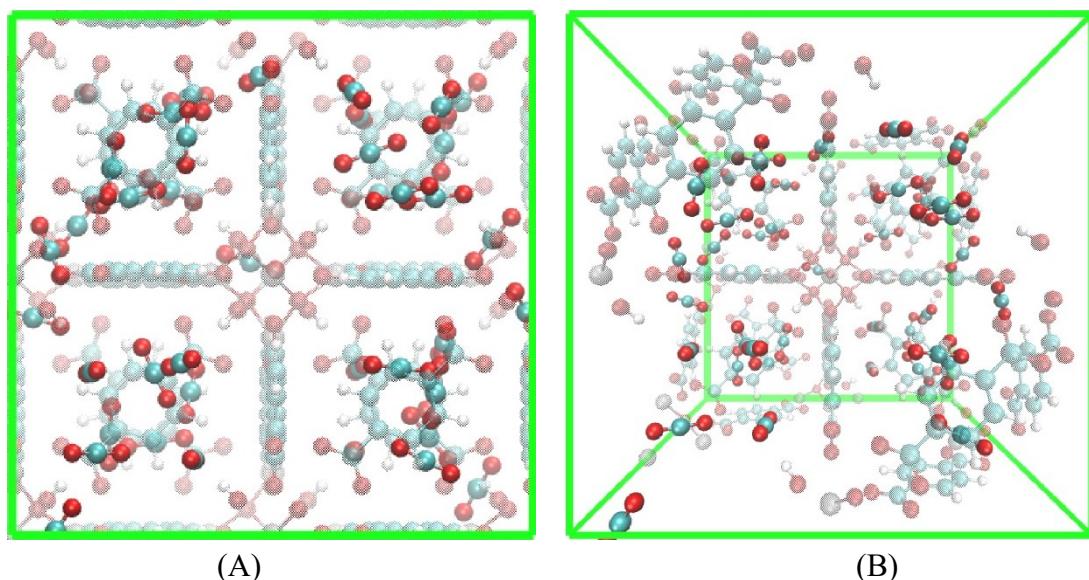


Figura 4.17. Representações moleculares ortográfica (A) e perspectiva (B) do sistema de adsorção de CO₂ na estrutura UiO-66 para o campo de força de Granato et al. (2014). As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. Os átomos de oxigênio, hidrogênio, carbono e zircônio são representados em vermelho, branco, azul claro e cinza, respectivamente.

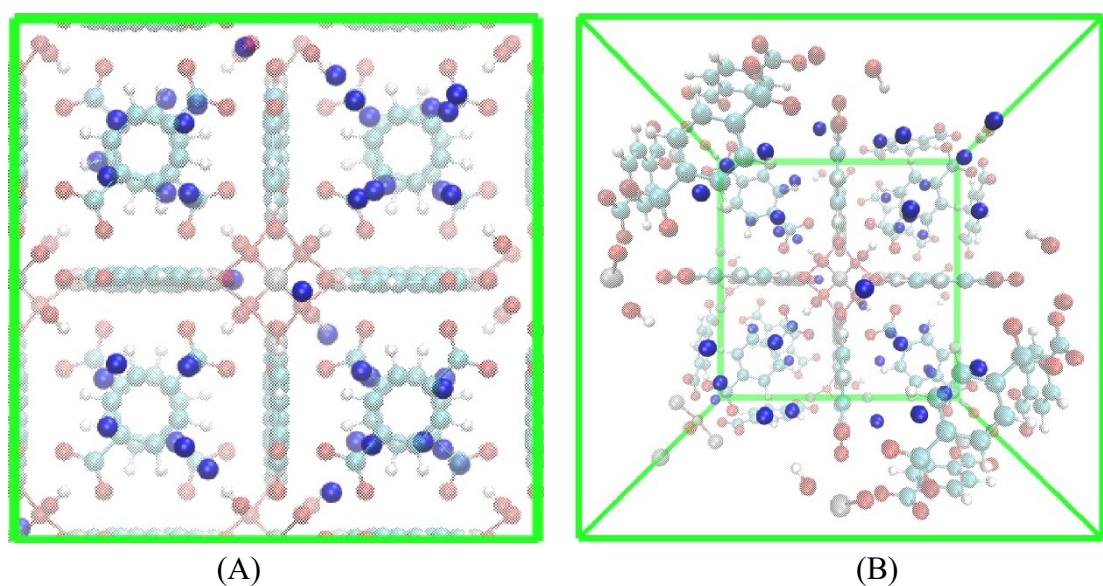


Figura 4.18. Representações moleculares ortográfica (A) e perspectiva (B) do sistema de adsorção de CO₂ na estrutura UiO-66 obtida do procedimento proposto nesta tese. As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. Os átomos de oxigênio, hidrogênio, carbono e zircônio são representados em vermelho, branco, azul claro e cinza, respectivamente. As moléculas de CO₂ são representadas pelas esferas em azul escuro.

4.3. Predição de isotermas de CO₂

As simulações de Monte Carlo das isotermas de CO₂ foram agrupadas de acordo com as estruturas com o mesmo tipo de ligante orgânico. Dessa forma, os resultados estão dispostos na seguinte forma: UiO-66 e IRMOF-1; UiO-67, IRMOF-9 e IRMOF-10; IRMOF-8 e DUT-52; IRMOF-11 e IRMOF-16.

4.3.1. Ligante orgânico BDC: UiO-66 e IRMOF-1

4.3.1.1. UiO-66

De acordo com a Figura 4.19, observa-se que as isotermas experimentais de CO₂ em UiO-66, reportadas por Wiersum et al. (2011) e Luu et al. (2015) a 303K e por Cavka et al. (2014) apresentam grandes desvios entre si. Estas diferenças podem estar associadas a diversos fatores entre eles: a ativação incompleta, a presença de óxidos de zircônio residuais e os defeitos estruturais (Yang et al., 2012; Wu et al., 2013). No entanto, observa-se que a quantidade de CO₂ adsorvida predita, a 303 K, com o campo de força proposto está entre os valores reportados por Wiersum et al. (2011) e por Luu et al. (2015), em todo o intervalo de pressão. Já a isoterma simulada, com campo de força ajustado por Yang et al. (2012), apesar de ser uma representação energética mais robusta visando a melhor representação das cargas dos sítios de adsorção no UiO-66 e o momento quadrupolar do CO₂, superestimou a quantidade adsorvida, para pressões até 10 bar.

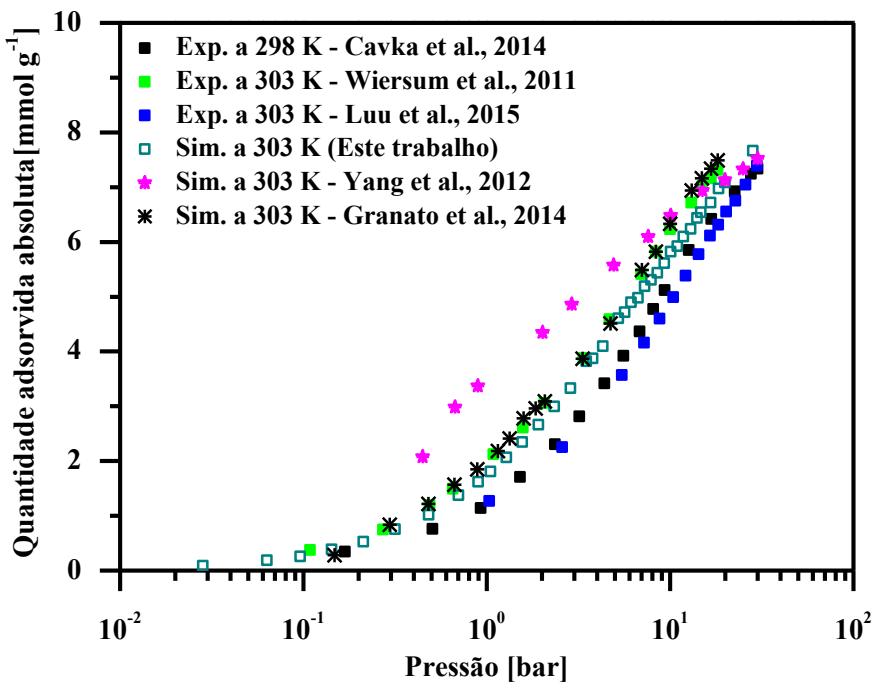


Figura 4.19. Isotermas de adsorção experimentais e simuladas de CO₂ em UiO-66 a 298 K e 303 K.

A Figura 4.20 apresenta os resultados das simulações em duas situações de pressão (1,56 bar e 28,25 bar), em que ambas situações demonstram que as interações predominantes das moléculas de CO₂ dão-se no ligante orgânico BDC.

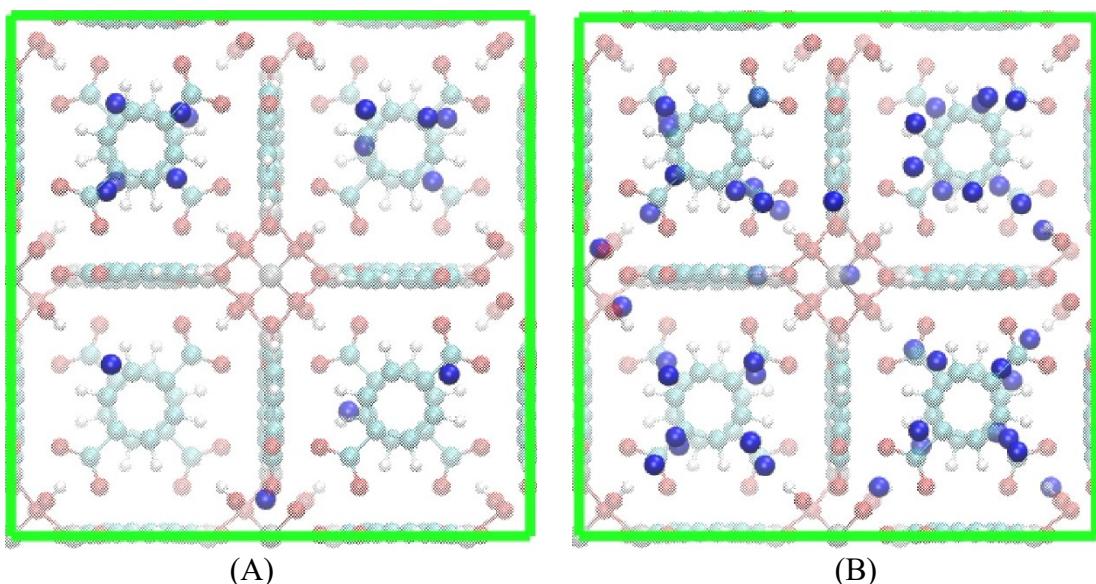


Figura 4.20. Representações moleculares das simulações com potencial químico de -40 kJ/mol (A: 1,56 bar) e -33 kJ/mol (B: 28,25 bar). As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3

com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam respectivamente os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zircônio.

A Tabela 4.11 apresenta a representação energética de cada tipo de átomo da estrutura UiO-66 obtidas nessa tese e no trabalho de Yang et al. (2012). Observa-se que Yang et al. (2012) detalham a interação intermolecular de cada átomo, em outras palavras, o mesmo tipo de átomo apresenta diferentes parâmetros de Lennard-Jones e de cargas parciais. Granato et al. (2014) também ajustaram os parâmetros da representação energética de forma a isoterma simulada predizer os dados experimentais de Wiersum et al. (2011).

Tabela 4.11. Representações energéticas da estrutura UiO-66 obtidas nessa tese e no trabalho de Yang et al. (2012)*.

Átomo	Método PAA		Carga (e)	Dreiding*		UFF*		Carga* (e)
	σ [Å]	ϵ/k [K]		σ [Å]	ϵ/k [K]	σ [Å]	ϵ/k [K]	
C1	3,207	31,355	0,000	3,473	47,859	3,431	52,841	0,625
C2	3,207	31,355	0,000	3,473	47,859	3,431	52,841	-0,002
C3	3,207	31,355	0,000	3,473	47,859	3,431	52,841	-0,121
O1	2,815	60,136	0,000	3,033	48,161	3,118	30,195	-0,582
O2	2,815	60,136	0,000	3,033	48,161	3,118	30,195	-1,179
O3	2,815	60,136	0,000	3,033	48,161	3,118	30,195	-0,741
H1	2,958	7,881	0,000	2,846	7,649	2,571	22,143	0,127
H2	2,958	7,881	0,000	2,846	7,649	2,571	22,143	0,495
Zr	4,247	46,258	0,000	2,783	34,724	2,783	34,724	2,008

4.3.1.2. IRMOF-1

As isotermas de adsorção experimentais de CO₂ em IRMOF-1 encontradas na literatura (Millward et al., 2005, Walton et al., 2008 e Kloutse et al., 2018) apresentaram comportamento similar para todo o intervalo de pressão estudado. A simulação de Monte Carlo conduzida neste trabalho subestimou os dados experimentais com o maior desvio relativo médio para pressões até 9,71 bar. No entanto, a isoterma simulada traçou a tendência dos dados experimentais com razoável precisão, principalmente, na região de 9,71 a 24,38 bar. O desvio relativo médio entre os dados simulados e experimentais para todo o intervalo de pressão foi 0,49%. Segundo a

literatura, à baixa cobertura, o desvio entre os dados experimentais e simulados pode ser associado a má representação das interações entre CO₂ e IRMOF-1 que são intensificadas pelo pequeno tamanho das cavidades (Bae et al., 2008). As considerações das metodologias são reportadas nos trabalhos de Yang et al. (2008) e Gutiérrez-Sevillano et al. (2011). Na Figura 4.21, as isotermas de adsorção que encontravam-se em excesso foram convertidas em absoluta utilizando a relação de conversão de Myers e Monson (2002) e, utilizou-se o volume de poros do IRMOF-1 de 1,315 cm³g⁻¹ encontrado no trabalho de Walton et al. (2008).

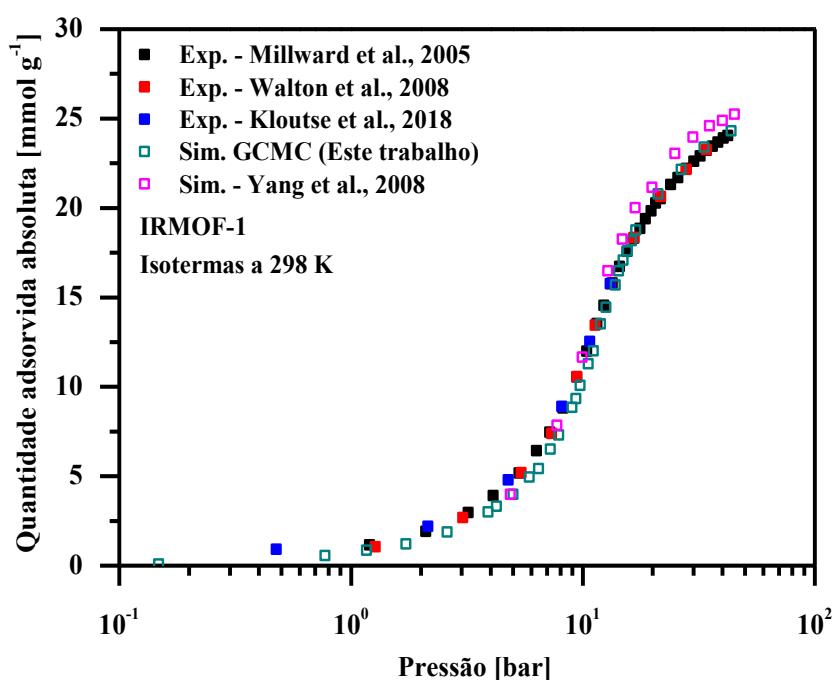


Figura 4.21. Isotermas experimentais e simuladas de adsorção de CO₂ em IRMOF-1 a 298 K.

A Figura 4.22 apresenta uma visão ortográfica dos resultados das simulações à baixa pressão (~1,17 bar) com potencial químico correspondente de -40 kJ/mol e, à alta pressão (~13,78 bar) com potencial de -34 kJ/mol. Observa-se que as moléculas de CO₂ estão dispostas, principalmente, ao redor dos ligantes orgânicos e na região entre os ligantes.

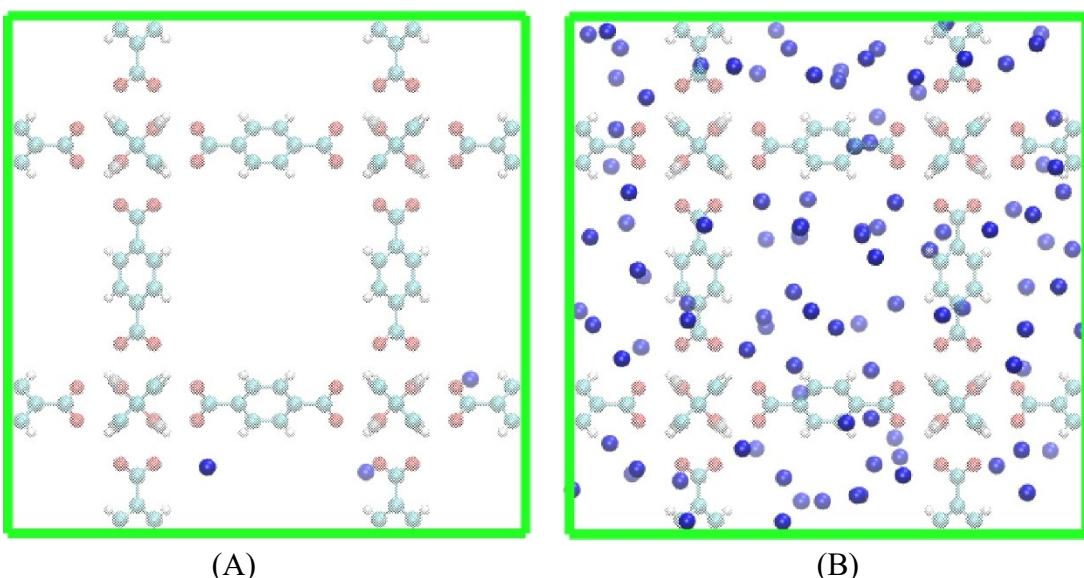


Figura 4.22. Representação molecular dos resultados dos potenciais químicos a -40 kJ/mol (A: ~1,17 bar) e -34 kJ/mol (B: ~13,78 bar) da adsorção de CO₂ (azul escuro) em IRMOF-1 a 298 K. Pressão baixa (esquerda) e pressão alta (direita). As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

Para melhor reproduzir os dados experimentais da adsorção de CO₂ em IRMOF-1, o trabalho de Yang et al. (2008) refinou uma parte dos parâmetros de Lennard-Jones, visto que o campo de força utilizado (OPLS-AA) foi desenvolvido para simulação de líquidos. A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros de Lennard-Jones utilizados e a contribuição eletrostática de cada átomo.

Tabela 4.12. Representações energéticas do IRMOF-1 obtidas nessa tese e no trabalho de Yang et al., 2008.

Átomo	Método PAA			Yang et al. (2008)		
	σ [Å]	ϵ/k [K]	Carga [e]	σ [Å]	ϵ/k [K]	Carga [e]
O	2,815	60,136	0,000	2,96	63,41	-1,846 -0,724
C _{carboxila}	3,207	31,355	0,000	3,75	52,84	0,667
C _{benzeno}	3,207	31,355	0,000	3,55	28,18	-0,132
H _{benzeno}	2,958	7,881	0,000	2,42	15,10	0,140
Zn	3,849	34,848	0,000	2,46	62,40	1,501

Quando comparado com a simulação de Yang et al. (2008), os resultados obtidos mostraram uma excelente predição do comportamento dos dados experimentais, uma vez que as representações energéticas foram simplificadas para a estrutura IRMOF-1 e a molécula de CO₂.

4.3.2. Ligante orgânico BFDC: UiO-67, IRMOF-9 e IRMOF-10

4.3.2.1. UiO-67

Os resultados da simulação de Monte Carlo para a adsorção de CO₂ em UiO-67 subestimaram os dados experimentais para pressões até 30 bar. Diferentemente do UiO-66, a estrutura UiO-67 apresenta um anel aromático adicional no ligante, que proporciona a coordenação de moléculas de CO₂. Além disso, segundo o trabalho de Zheng et al. (2009), as contribuições eletrostáticas apresentam maior influência à baixa cobertura, e o efeito é reduzido com o aumento de pressão. Deste modo, a especificidade da representação energética do UiO-67 pelo método PAA subestimou as interações da adsorção no ligante BFDC e nos sítios metálicos (Liu et al., 2012). Ainda de acordo com Zheng et al. (2009) e a Figura 4.23, espera-se que os resultados da simulação de Monte Carlo sejam capaz de predizer o comportamento dos dados experimentais a pressões maiores em que o efeito eletrostático é menos acentuado.

Apesar de estimar as cargas parciais atômicas pelo método DFT e otimizar a estrutura UiO-67, os resultados obtidos no trabalho de Yang et al. (2012) apresentaram uma tendência de superestimar a capacidade de adsorção a 303 K para todo o intervalo de pressão estudado. A Figura 4.23 exibe a comparação dos resultados obtidos nesta tese com dados experimentais e simulados da literatura (Yang et al., 2012; Cavka et al., 2014 e Øien-Ødegaard et al., 2016). Não foi preciso converter as isotermas, pois os dados experimentais já foram fornecidos em quantidade adsorvida absoluta.

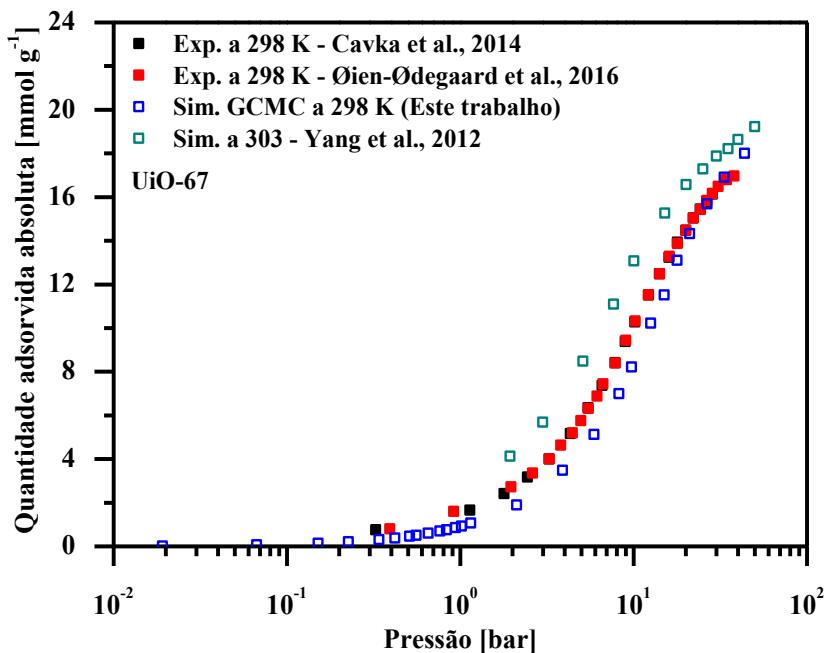


Figura 4.23. Isotermas experimentais e simuladas de adsorção de CO₂ em UiO-67 a 298 K.

A Figura 4.24 apresenta os resultados das simulações para os potenciais químicos -40 e -33 kJ/mol. Como observado nas estruturas anteriores, as moléculas de CO₂ concentram-se significativamente na região dos ligantes orgânicos. As interações dos sítios adsorvidos nos ligantes orgânicos são incrementadas em comparação com as estruturas IRMOF-1 e UiO-66, pela presença do segundo anel aromático.

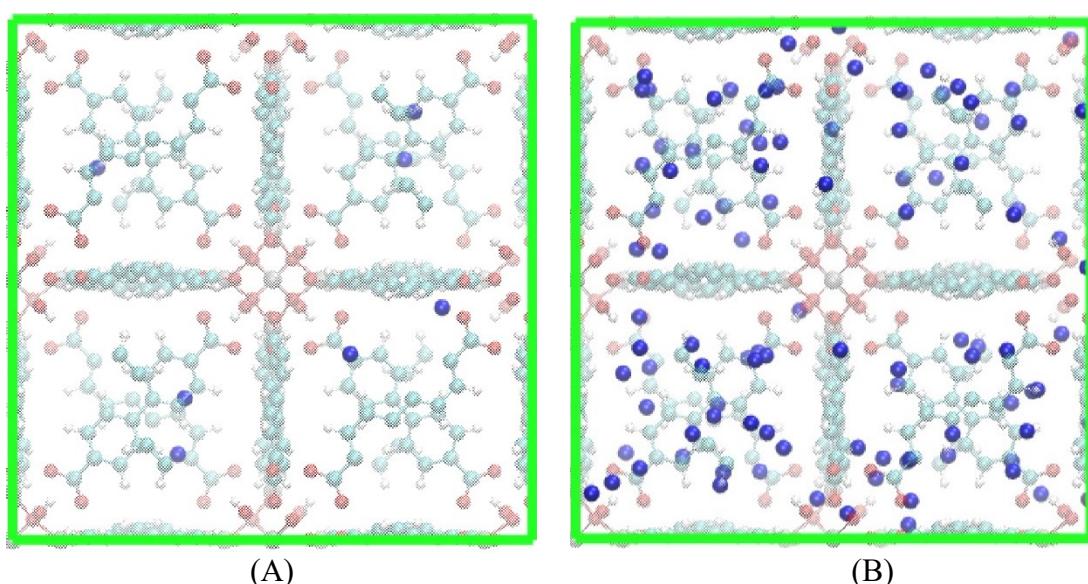


Figura 4.24. Representação molecular de um dos estados acessíveis ao sistema, obtido na etapa de produção da simulação GCMC da adsorção CO₂ (azul escuro) em UiO-67 nos potenciais

químicos -40 kJ/mol (A: 1,15 bar) e -33 kJ/mol (B: 21,09 bar), ambos a 298 K. As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zircônio, respectivamente.

O detalhamento da representação energética do UiO-67 utilizada nas simulações de Yang et al. (2012) está apresentado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Representações energéticas do UiO-67 obtidas nessa tese e no trabalho de Yang et al. (2012)*.

Átomo	Método PAA			Dreiding*		UFF*		Carga* (e)
	σ [Å]	ϵ/k [K]	Carga (e)	σ [Å]	ϵ/k [K]	σ [Å]	ϵ/k [K]	
C1	3,207	31,355	0,000	3,473	47,859	3,431	52,841	0,678
C2	3,207	31,355	0,000	3,473	47,859	3,431	52,841	-0,011
C3	3,207	31,355	0,000	3,473	47,859	3,431	52,841	-0,134
C4	3,207	31,355	0,000	3,473	47,859	3,431	52,841	-0,138
C5	3,207	31,355	0,000	3,473	47,859	3,431	52,841	0,072
O1	2,815	60,136	0,000	3,033	48,161	3,118	30,195	-0,610
O2	2,815	60,136	0,000	3,033	48,161	3,118	30,195	-0,990
O3	2,815	60,136	0,000	3,033	48,161	3,118	30,195	-0,723
H1	2,958	7,881	0,000	2,846	7,649	2,571	22,143	0,135
H2	2,958	7,881	0,000	2,846	7,649	2,571	22,143	0,450
H3	2,958	7,881	0,000	2,846	7,649	2,571	22,143	0,119
Zr	4,247	46,258	0,000	2,783	34,724	2,783	34,724	1,876

4.3.2.2. IRMOF-9

A simulação molecular de Monte Carlo foi conduzida de acordo com as condições encontradas na literatura. Dados experimentais de adsorção de CO₂ em IRMOF-9 não foram encontrados. Segundo o trabalho de Han et al. (2013), estruturas interpenetradas podem ser utilizadas em processos de captura de CO₂ em razão da criação de novos sítios de adsorção e da intensificação das interações eletrostáticas à baixa pressão. Portanto, a isoterma de adsorção simulada foi comparada com os dados simulados obtidos pelos trabalhos de Xu et al. (2010) e

Han et al. (2013). Han e colaboradores (2013) utilizaram o campo de força Dreiding para otimizar as posições atômica da estrutura.

No geral, os resultados obtidos pelas simulações de Monte Carlo demonstraram uma razoável tendência das isotermas simuladas da literatura, com desvios maiores quando comparado com os dados obtidos por Xu et al. (2010), como observado na Figura 4.25. É importante destacar que os dois trabalhos consultados realizaram uma etapa de estimativa das cargas parciais atômicas, o que possibilita uma melhor representação das interações eletrostáticas, tendo em vista a sua contribuição para a adsorção de CO₂ ser mais pronunciada em estruturas interpenetradas à baixa pressão (Yang et al., 2009; Han et al., 2013). Além disso, a complexidade da representação energética acontece também devido o efeito de confinamento nos poros menores (Yang et al., 2009). Portanto, a representação energética a partir do método PAA apresentou uma reprodução razoável das interações de *van der Waals*, tendo em vista a generalização dos parâmetros do tipo Lennard-Jones para cada elemento e a complexidade estrutural do IRMOF-9. A Figura 4.25 apresenta a comparação entre os dados simulados obtidos nesta tese e na literatura. Todas as isotermas simuladas apresentam quantidade adsorvida absoluta.

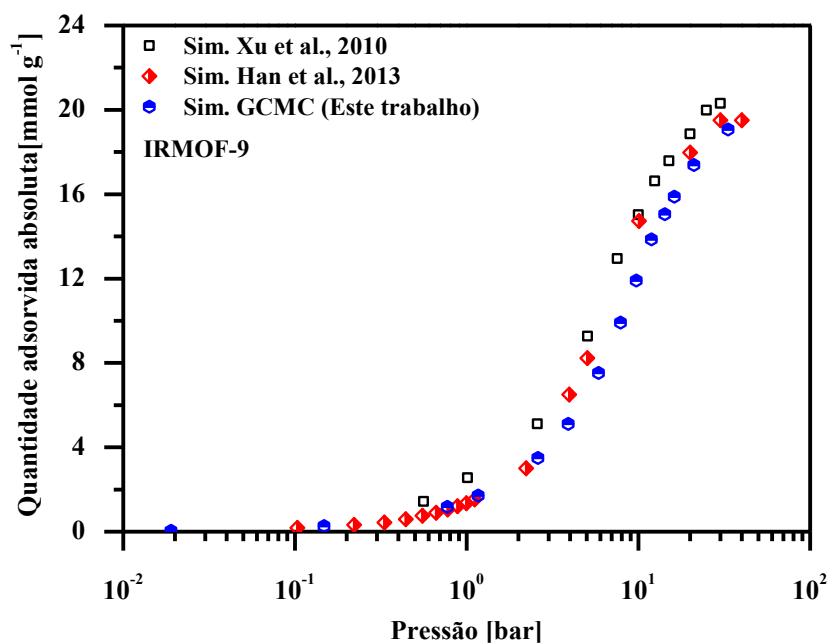


Figura 4.25. Isoterma simulada de adsorção de CO₂ em IRMOF-9 a 298 K.

A Figura 4.26 apresenta os resultados das simulações da adsorção de CO₂ em IRMOF-9 para os potenciais -40 e -36 kJ/mol. Observa-se uma presença maior da quantidade de moléculas de

CO_2 na região dos núcleos metálicos, principalmente associado a concatenação do IRMOF-9 que propicia interações mais fortes nessa região.

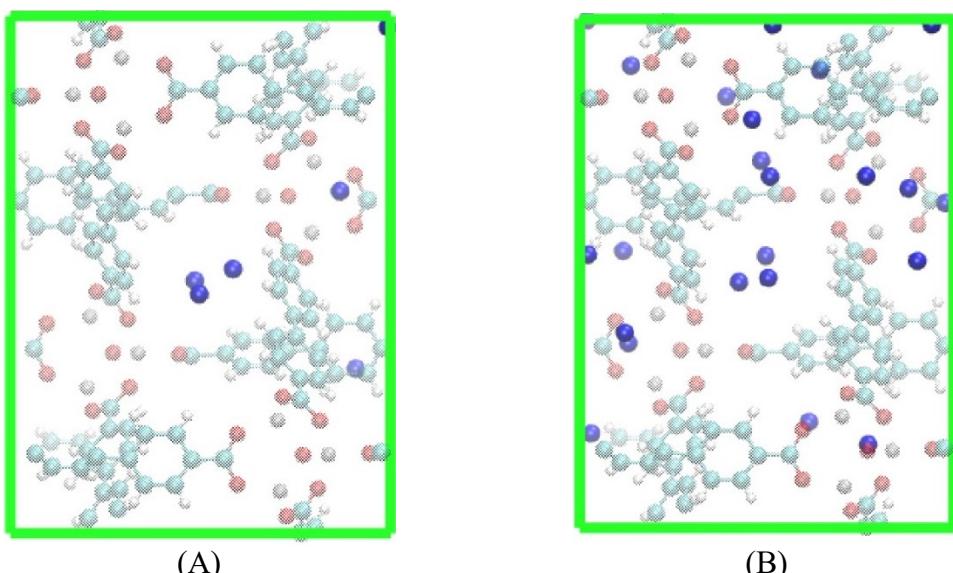


Figura 4.26. Representações moleculares do sistema IRMOF-9 e CO₂ para os potenciais químicos: (A) -40 kJ/mol (~1,167 bar); (B) -36 kJ/mol (~5,861 bar), ambos a 298 K. As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

4.3.2.3. IRMOF-10

A simulação molecular de Monte Carlo foi realizada para a adsorção de CO₂ em IRMOF-10 a 298 K. Devido a ausência de dados experimentais, os resultados foram comparados com os dados simulados obtidos nos trabalhos de Yang et al. (2008), Xu et al. (2010) e Stergiannakos et al. (2015). Assim como observado para o IRMOF-9, a isoterma de adsorção de CO₂ em IRMOF-10 apresentou maiores desvios quando comparado com os dados de Xu et al. (2010), principalmente, para as pressões acima de 10 bar. Deste modo, a obtenção de isotermas experimentais de CO₂ é fundamental para a validação dos dados obtidos a partir da simulação molecular e compreensão das interações entre o CO₂ e os sítios de adsorção.

A Figura 4.27 apresenta a comparação das isotermas simuladas obtidas a partir da simulação de Monte Carlo nesta tese e na literatura (Yang et al., 2008; Xu et al., 2010; Stergiannakos et al., 2015). Todas as isotermas simuladas apresentam quantidade adsorvida absoluta.

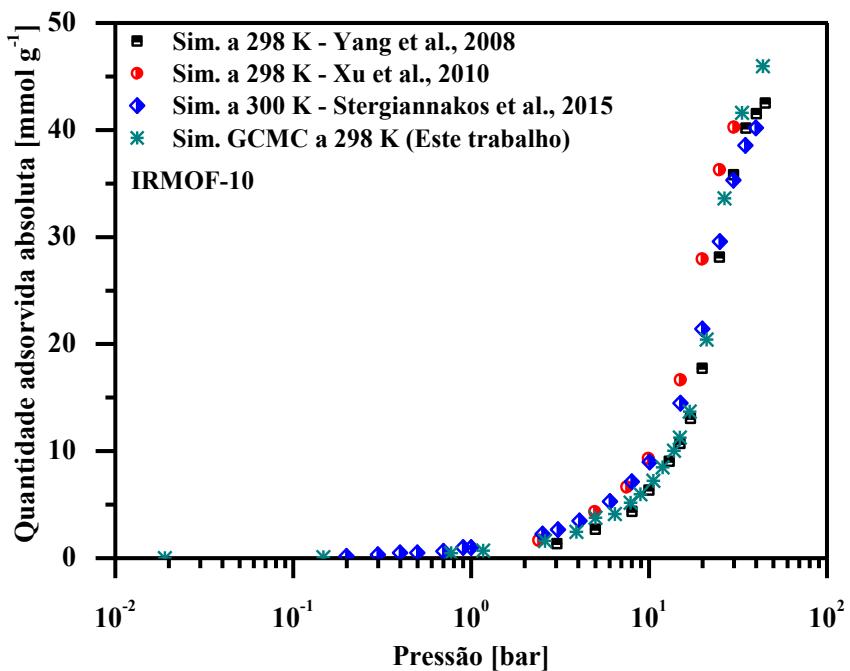


Figura 4.27. Isotermas simuladas de adsorção de CO₂ em IRMOF-10 a 298 K.

A Figura 4.28 apresenta duas situações da simulação da adsorção de CO₂ em IRMOF-10 para os potenciais químicos -40 e -35 kJ/mol. Observa-se que as moléculas de CO₂ estão dispostas próximas dos ligantes orgânicos, por outro lado, na cavidade central, há poucas moléculas de CO₂.

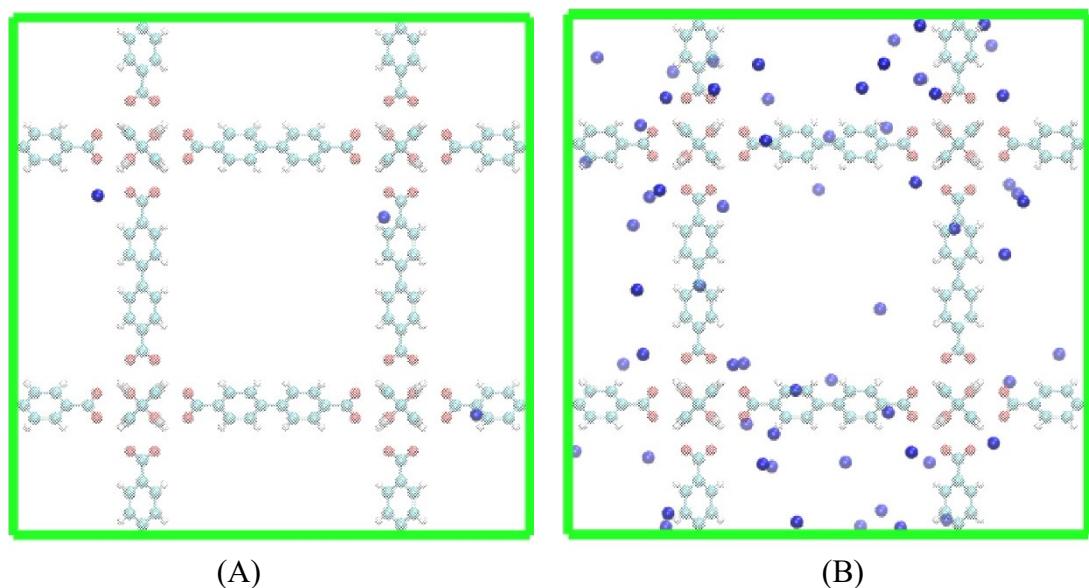


Figura 4.28. Representações moleculares do sistema IRMOF-10 e CO₂ para os potenciais químicos -40 kJ/mol (A: ~1,167 bar) e -35 kJ/mol (B: 8,959 bar) a 298 K, respectivamente. As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul

claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

Observou-se uma razoável predição da tendência das isotermas de CO₂ simuladas (método PAA), em razão do IRMOF-10 apresentar uma estrutura com interações menos complexas comparado ao IRMOF-9, tendo em vista o efeito da contribuição eletrostática entre a molécula de CO₂ e o IRMOF-10, ser mais fraco e ter poros maiores em sua estrutura (Yang et al., 2009). Mais informações sobre a representação energética utilizada no trabalho de Yang e colaboradores (2008) são encontradas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Representações energéticas do IRMOF-10 obtidas nesta tese e no trabalho de Yang et al. (2008).

Átomo	Método PAA			Yang et al. (2008)		
	σ (Å)	ϵ/k (K)	Carga (e)	σ (Å)	ϵ/k (K)	Carga (e)
O	2,815	60,136	0,000	2,96	63,41	-1,950 -0,799
C _{carboxila}	3,207	31,355	0,000	3,75	52,84	0,805 0,114
C _{benzeno}	3,207	31,355	0,000	3,55	31,00	-0,307 0,176 -0,204
C _{alcano}	3,207	31,355	0,000	3,50	26,57	0,004
H _{benzeno}	2,958	7,881	0,000	2,42	15,10	0,127 0,187
Zn	3,849	34,848	0,000	2,46	62,40	1,563

4.3.3. Ligante orgânico NDC: IRMOF-8 e DUT-52

4.3.3.1. IRMOF-8

O IRMOF-8 é uma estrutura poliaromática, cujo grupo naftaleno apresenta a energia de ligação mais intensa quando comparada com o grupo benzeno do IRMOF-10 (Han et al., 2013). Em função de diferentes técnicas de preparação e remoção do solvente, a síntese do IRMOF-8 pode gerar estruturas não interpenetradas e interpenetradas (Yao et al. 2012; Feldblyum et al, 2012 e Pillai et al. 2015). A Figura 4.29 apresenta as estruturas não interpenetradas e interpenetradas utilizadas neste estudo, cuja referência foi apresentada na Tabela 3.1.

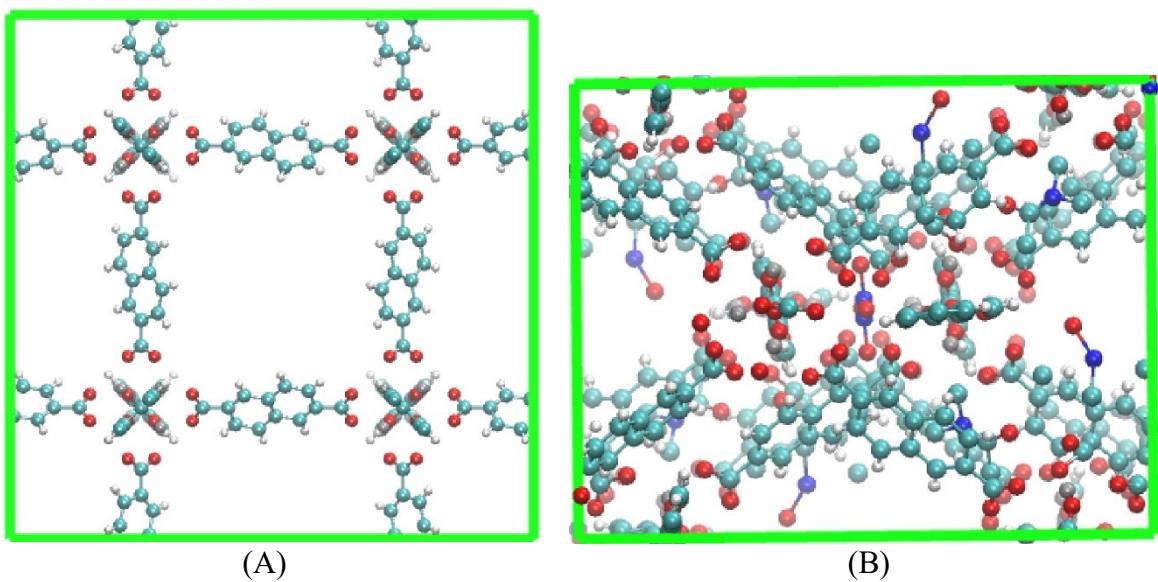


Figura 4.29. Representação molecular das estruturas não interpenetradas (A) e interpenetradas (B) de IRMOF-8. As figuras foram concebidas no software VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

Dados experimentais da adsorção de dióxido de carbono em IRMOF-8 foram determinados por Orefuwa et al. (2013) e Pillai et al. (2015). No entanto, anteriormente à publicação destes dados, resultados de simulação utilizando a estrutura não interpenetrada foram reportados por Yang et al. (2008), Xu et al. (2010) e Hicks et al. (2012). A interpenetração da estrutura modifica consideravelmente a capacidade adsorptiva do MOF. Neste trabalho, o campo de força proposto é utilizado para descrever a isoterma de adsorção de CO₂ em IRMOF-8 a 298 K, em ambas as estruturas (interpenetrada e não interpenetrada). Os resultados obtidos, utilizando a estrutura não interpenetrada são apresentados na Figura 4.30 em comparação com dados de simulação previamente reportados.

A isoterma simulada de CO₂ em IRMOF-8 (método PAA) apresentou uma capacidade de adsorção similar ao reportado pela literatura (Yang et al., 2008; Hicks et al., 2012), apontando um aumento abrupto da adsorção para o intervalo de 10 a 40 bar. Além disso, a semelhança dos resultados obtidos indica que as representações energéticas do IRMOF-8 e CO₂ desta tese foram capazes de reproduzir as interações eletrostáticas locais geradas pela transferência de carga no anel aromático (Liu et al., 2012).

Os trabalhos de Hicks et al. (2012) e Xu et al. (2010) não disponibilizaram os dados utilizados do campo de força em suas respectivas simulações. Como observado para as

estruturas IRMOF-9 e IRMOF-10, a isoterma simulada de CO₂ obtida no trabalho de Xu et al. (2010) apresenta uma tendência comum de superestimação e, observou-se na Figura 4.30 que a capacidade de adsorção simulada foi a única com os maiores desvios quando comparada com os dados simulados de Yang et al. (2008), Hicks et al. (2012) e os dados desta tese.

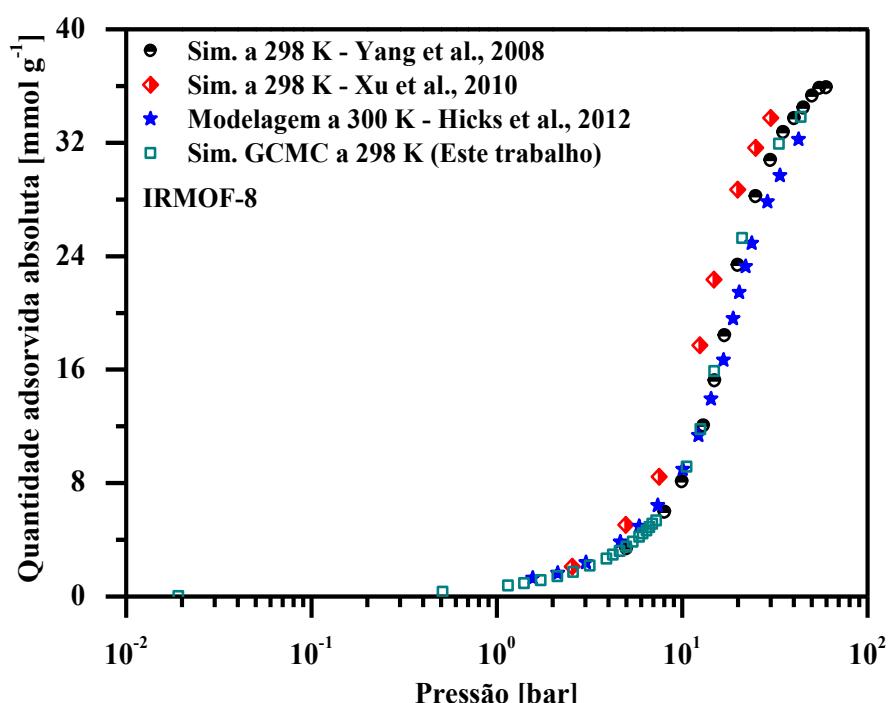


Figura 4.30. Isotermas simuladas de adsorção de CO₂ em IRMOF-8 não interpenetrada a 298 K e 300 K.

A Figura 4.31 apresenta os resultados das simulações de IRMOF-8 e CO₂ para os potenciais químicos -40 e -35 kJ/mol. Assim como observado nas estruturas analisadas nos tópicos anteriores, a maior parte das moléculas de CO₂ estão próximas dos ligantes orgânicos. A representação energética utilizada no trabalho de Yang e colaboradores (2008) para representar a estrutura IRMOF-8 não interpenetrada são apresentados na Tabela 4.15.

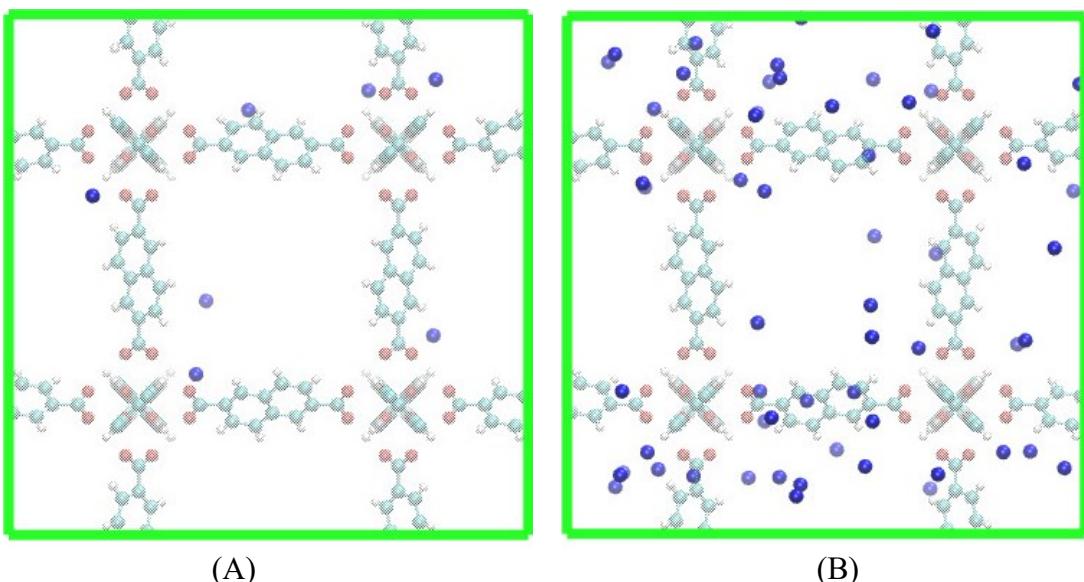


Figura 4.31. Representações estruturais do sistema IRMOF-8 não interpenetrado e CO₂ (azul escuro) para os potenciais químicos -40 kJ/mol (A: ~1,167 bar) e -35 kJ/mol (B: ~8,959 bar), respectivamente. As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

Tabela 4.15. Dados da representação energética do IRMOF-8 obtidos no trabalho de Yang et al. (2008).

Átomo	Método PAA			Yang et al. (2008)		
	σ [Å]	ε/k [K]	Carga [e]	σ [Å]	ε/k [K]	Carga [e]
O	2,815	60,136	0,000	2,96	63,41	-1,950 -0,799
C _{carboxila}	3,207	31,355	0,000	3,75	52,84	0,805 0,114
C _{benzeno}	3,207	31,355	0,000	3,55	31,00	-0,307 0,176 -0,204
C _{alcano}	3,207	31,355	0,000	3,50	26,57	0,004
H _{benzeno}	2,958	7,881	0,000	2,42	15,10	0,127 0,187
Zn	3,849	34,848	0,000	2,46	62,40	1,563

A Figura 4.32 apresenta os resultados obtidos neste trabalho, utilizando o campo de força simplificado proposto, na estrutura interpenetrada, em conjunto com os dados experimentais e de simulação utilizando a estrutura interpenetrada. Observando as Figuras 4.30 e 4.32 é possível verificar a grande discrepância entre os dados experimentais e de simulação utilizando a

estrutura não interpenetrada e diferentes campos de força. No entanto, os dados simulados utilizando a estrutura interpenetrada, reportada por Perry et al. (2012) com os campos de força proposto por Pillai et al. (2015) e neste trabalho, apresentam uma boa concordância com os dados experimentais reportados por Orefuwa et al. (2013) e Pillai et al. (2015). Os resultados das simulações indicam que as interações entre CO₂ e IRMOF-8 interpenetrada foram melhor representadas se comparadas com a isoterma simulada obtida por Pillai et al. 2015. Por outro lado, observa-se maiores desvios dos dados simulados para pressões superiores a 10 bar, região em que as interações entre as moléculas de CO₂ são predominantes.

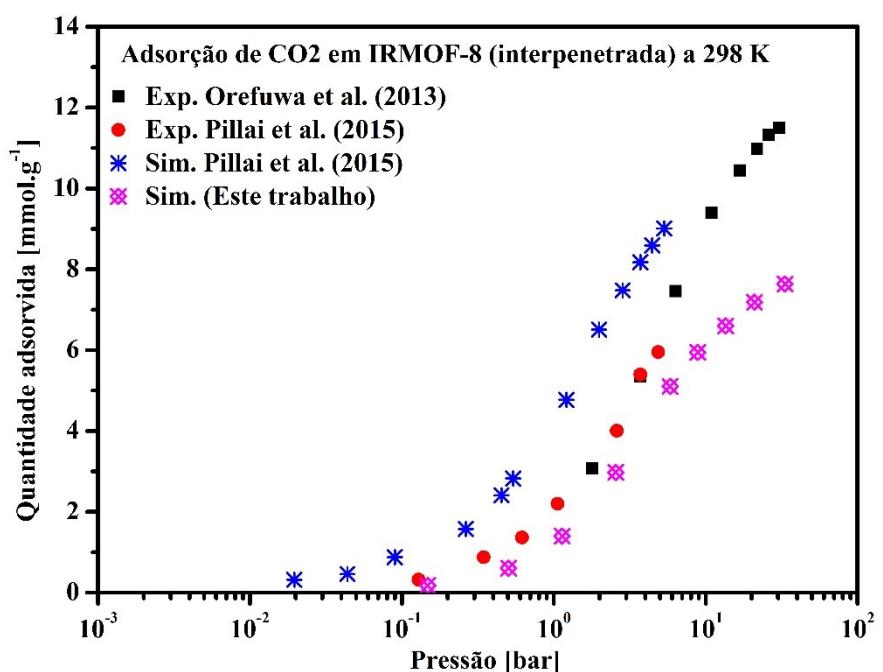


Figura 4.32. Isotermas simuladas de adsorção de CO₂ em IRMOF-8 interpenetrada a 298 K.

É importante ressaltar que Pillai et al. (2015) utilizaram o campo de força DREIDING para descrever as interações de *van der Waals* e adicionaram pontos de carga aos átomos da estrutura, usando o método REPEAT. A Tabela 4.16 apresenta os átomos utilizados na descrição da estrutura, com os parâmetros energéticos propostos por Pillai et al. (2015).

Tabela 4.16. Parâmetros energéticos propostos por Pillai et al. (2015) e nesta tese para a estrutura IRMOF-8 interpenetrada.

Átomo	Método PAA - Este trabalho			Dreiding - Pillai et al. (2015)		
	σ [Å]	ϵ/k [K]	Carga [e]	σ [Å]	ϵ/k [K]	Carga [e]
C1	3,207	31,355	0,000	3,470	47,860	0,699
C2	3,207	31,355	0,000	3,470	47,860	0,147
C3	3,207	31,355	0,000	3,470	47,860	-0,225
C4	3,207	31,355	0,000	3,470	47,860	-0,205
C5	3,207	31,355	0,000	3,470	47,860	0,183
O1	2,815	60,136	0,000	3,030	48,160	-1,470
O2	2,815	60,136	0,000	3,030	48,160	-0,721
H	2,958	7,881	0,000	2,850	7,650	0,139
Zn	3,849	34,848	0,000	4,050	27,680	1,343

A Figura 4.33 apresenta os resultados das simulações de IRMOF-8 e CO₂ para o potencial químico -38 kJ/mol.

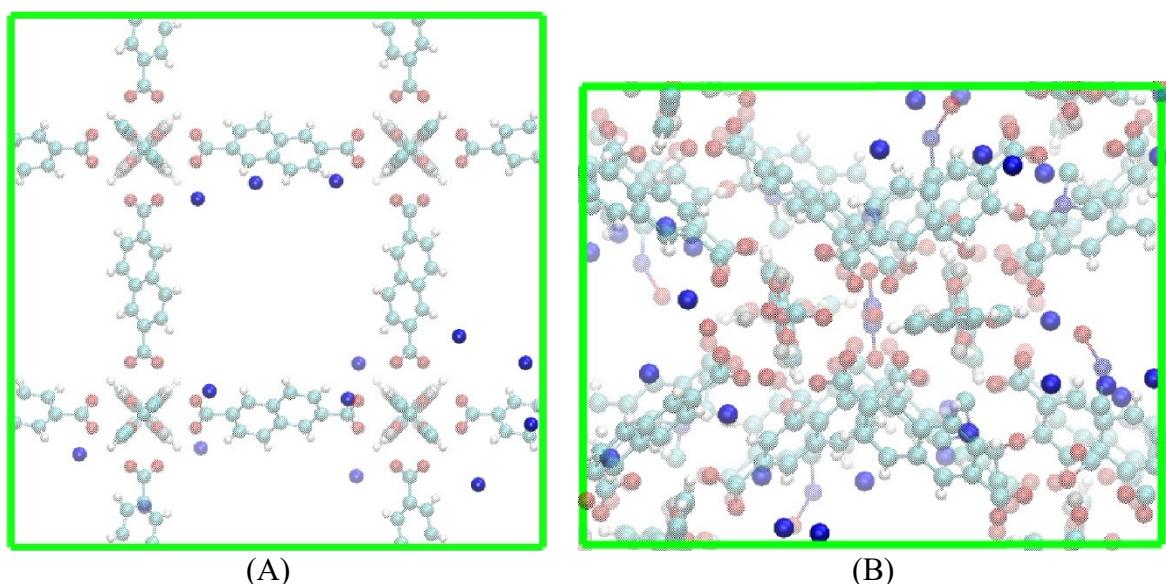


Figura 4.33. Representações estruturais do sistema IRMOF-8 não interpenetrado (A) e interpenetrado (B) com moléculas de CO₂ (azul escuro) para os potenciais químicos -38 kJ/mol. As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

4.3.3.2. DUT-52

O adsorvente DUT-52 é uma estrutura isoreticular do UiO-66 que foi sintetizada em 2013 (Bon et al., 2013), e dentre os materiais da família Zr-MOF, é o que apresenta poucos dados experimentais e nenhum dado simulado visando à captura de CO₂. O trabalho de Cavka et al. (2014) apresentou as primeiras isotermas experimentais de CO₂ e CH₄ em DUT-52 a 298, 313 e 343 K.

Por apresentar algumas semelhanças estruturais com UiO-66, utilizou-se a representação energética do UiO-66 apresentada no trabalho de Granato et al. (2014) visando avaliar a transferibilidade do campo de força. Além disso, o mesmo procedimento foi conduzido com a representação energética do UiO-66 obtida pela do método PAA.

Os resultados obtidos nas séries de simulações dessa tese superestimaram a capacidade de adsorção dos dados experimentais. Aplicando-se uma similar metodologia para a representação de Granato et al. (2014), observou-se a especificidade dos parâmetros de Lennard-Jones para UiO-66 que apresenta semelhanças estruturais com o DUT-52. Os resultados da simulação de MC (método PAA) apresentaram uma aproximada tendência da isoterma de adsorção até 1 bar, com desvios significativos para o restante do intervalo, indicando a reprodução superestimada das interações de *van der Waals* para os ligantes orgânicos. A Figura 4.34 mostra a comparação das isotermas experimentais e simuladas de adsorção de CO₂ em DUT-52 a 298 K. Não foi necessário converter as isotermas de adsorção, pois elas já encontravam-se em quantidade adsorvida absoluta.

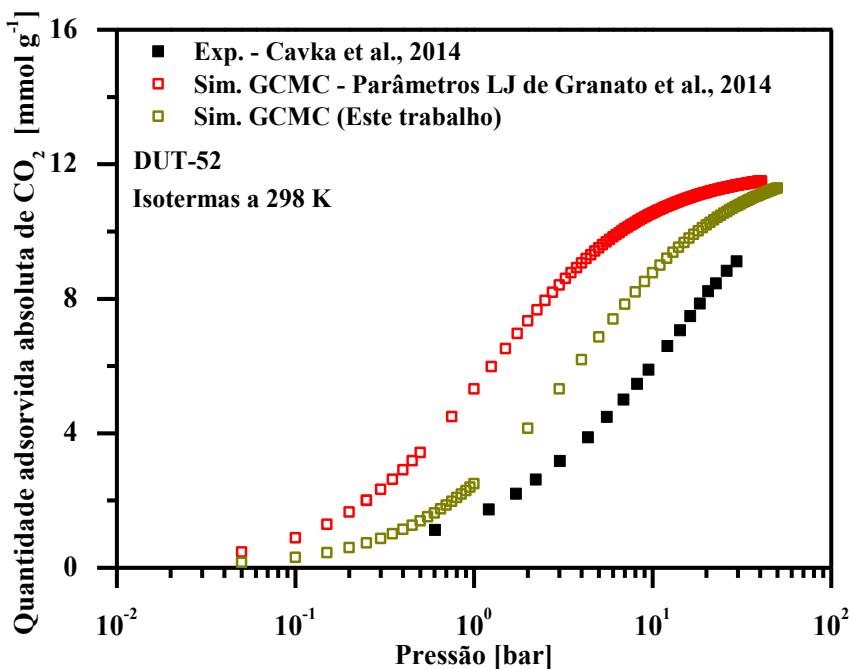


Figura 4.34. Isotermas experimental (Cavka et al., 2014) e simuladas de adsorção de CO₂ em DUT-52 a 298 K (quantidade adsorvida absoluta).

Portanto, é necessário realizar um estudo mais detalhado sobre as interações de *van der Waals* entre CO₂ e o DUT-52, sobretudo, dos sítios de adsorção localizados nos ligantes orgânicos. As Figuras 4.35 e 4.36 mostram a representação do sistema DUT-52 e CO₂ dos potenciais químicos -40 kJ/mol e -32 kJ/mol para o método PAA e campo de força de Granato et al. (2014).

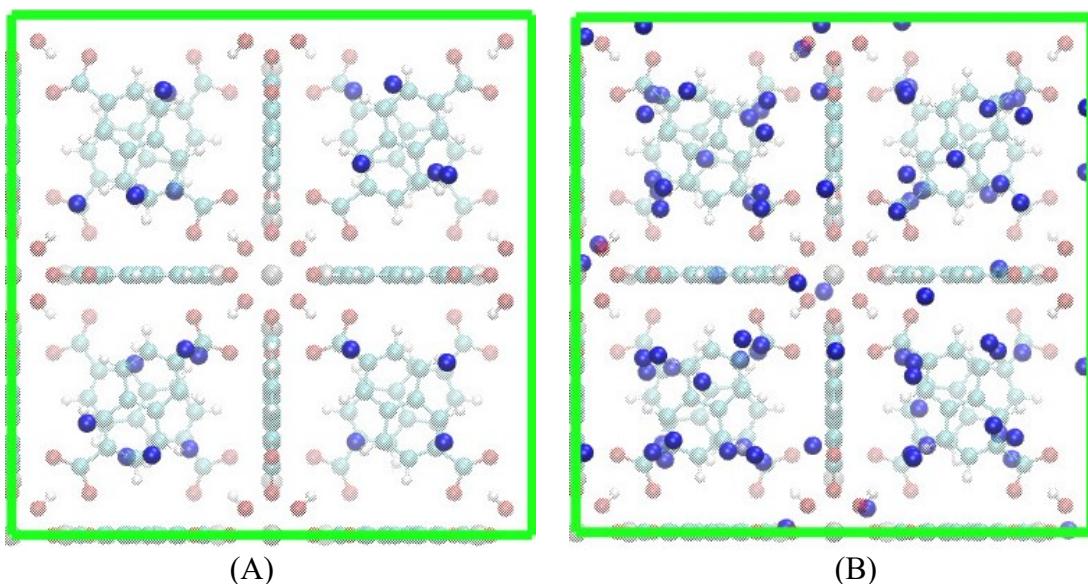


Figura 4.35. Resultados da simulação dos potenciais de -40 kJ/mol (A: ~1,167 bar) e -32 kJ/mol (B: ~33,34 bar) utilizando o método PAA. As figuras foram concebidas no software VMD 1.9.3

com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zircônio, respectivamente.

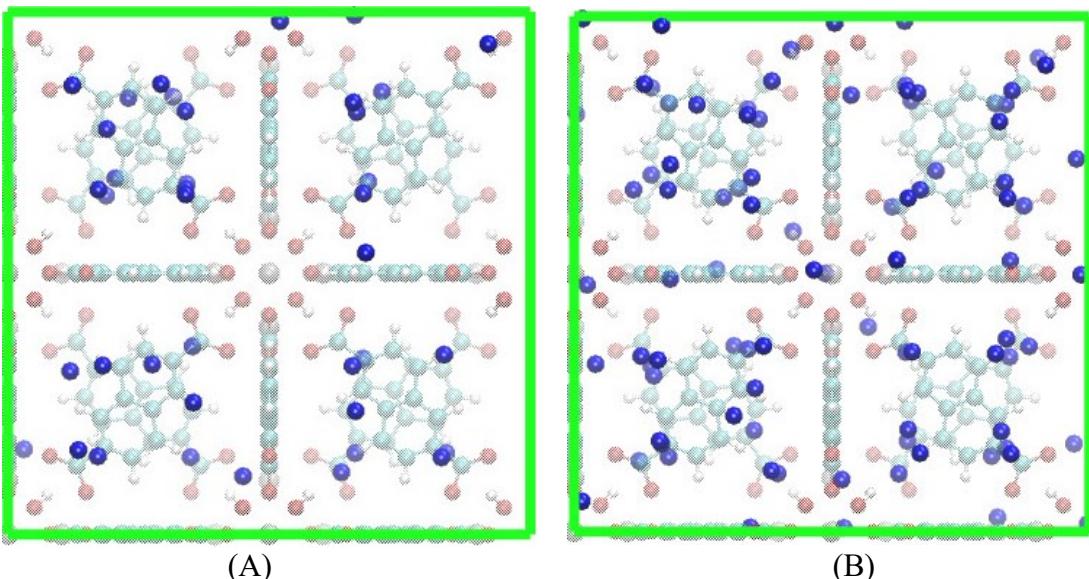


Figura 4.36. Resultados da simulação dos potenciais de -40 kJ/mol (A: ~1,167 bar) e -32 kJ/mol (B: ~33,34 bar) utilizando o campo de força proposto de Granato et al. (2014). As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

4.3.4. Ligantes orgânicos HPDC e TPDC: IRMOF-11 e IRMOF-16

4.3.4.1. IRMOF-11

A estrutura IRMOF-11 apresenta uma estrutura duplamente interpenetrada, contendo a similar topologia dos demais membros da família dos IRMOF (Eddaoudi et al., 2002). A simulação molecular de Monte Carlo foi comparada com os dados experimentais e simulados de Millward et al. (2005) e Yang et al. (2008), respectivamente. As isotermas simuladas de CO₂ em IRMOF-11 a 298 K obtidas nesta tese e por Yang et al. (2008) foram capazes de reproduzir com precisão a capacidade de adsorção experimental para o intervalo de pressão até 30 bar. Para ajustar a isoterma simulada aos dados experimentais, os parâmetros de energia dos elementos oxigênio e carbono foram refinados por Yang et al. (2008). Portanto, evidenciando a especificidade da representação energética empregada no trabalho de Yang et al. (2008). Diferentemente dos resultados obtidos para a outra estrutura interpenetrada, o IRMOF-9, os

dados experimentais disponibilizados no trabalho de Millward et al. (2005) validaram a isoterma simulada (método PAA), de modo a indicar uma adequada capacidade preditiva, principalmente, das interações intensificadas entre CO₂ e o IRMOF-11 que ocorrem em estruturas interpenetradas à baixa cobertura (Han et al., 2013). A Figura 4.37 apresenta a comparação das isotermas experimentais (Millward et al., 2005) e simuladas (nesta tese e Yang et al., 2008) de adsorção de CO₂ em IRMOF-11 a 298 K.

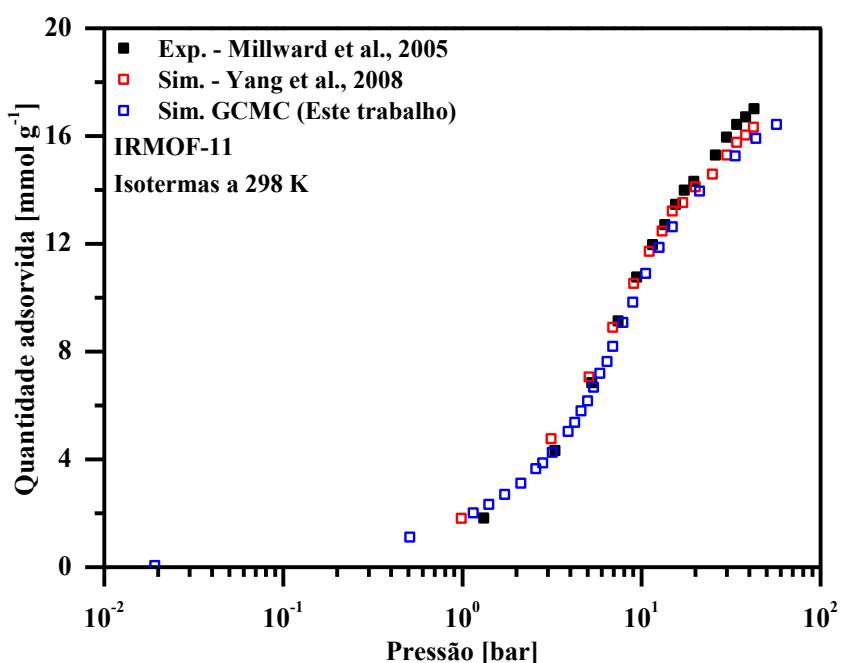


Figura 4.37. Isotermas experimental (Millward et al., 2005) e simuladas de adsorção de CO₂ em IRMOF-11 a 298 K.

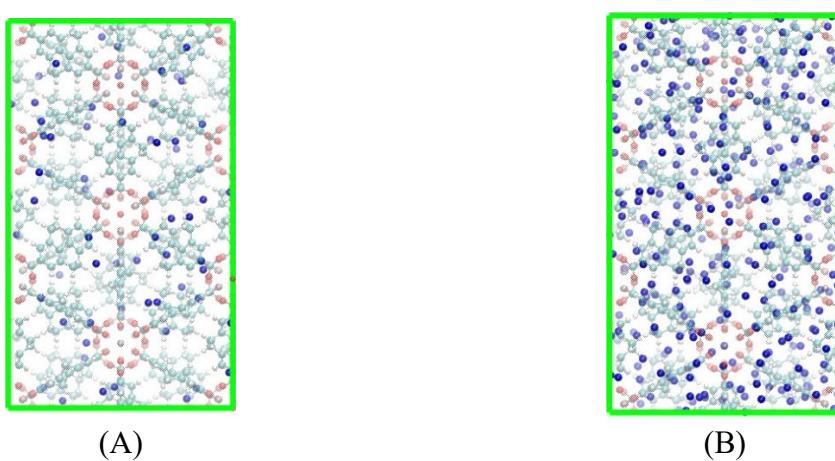


Figura 4.38. Representações moleculares do sistema IRMOF-11 e CO₂ para os potenciais químicos -40 kJ/mol (A) e -35 kJ/mol (B), ambos a 298 K. As figuras foram concebidas no

software VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

A Tabela 4.17 detalha a representação energética utilizada para o IRMOF-11.

Tabela 4.17. Representações energéticas do IRMOF-11 obtidas nesta tese e no trabalho de Yang et al. (2008).

Átomo	Método PAA			Yang et al. (2008)		
	σ [Å]	ϵ/k [K]	Carga [e]	σ [Å]	ϵ/k [K]	Carga [e]
O	2,815	60,136	0,000	2,96	63,41	-1,950 -0,799
C_{carboxila}	3,207	31,355	0,000	3,75	52,84	0,805 0,114
C_{benzeno}	3,207	31,355	0,000	3,55	31,00	-0,307 0,176 -0,204
C_{alcano}	3,207	31,355	0,000	3,50	26,57	0,004
H_{benzeno}	2,958	7,881	0,000	2,42	15,10	0,127 0,187
Zn	3,849	34,848	0,000	2,46	62,40	1,563

4.3.4.2. IRMOF-16

Dados experimentais da adsorção de CO₂ em IRMOF-16 não foram encontrados na literatura, provavelmente devido ao fato de que o ligante TFDC proporcionar a formação de grandes cavidades, e consequentemente, a geração de fracas interações entre as moléculas de CO₂ e a superfície do IRMOF-16 (Yang et al., 2008). Então, os resultados da simulação de Monte Carlo obtidos nesta tese foram comparados com os dados simulados de Yang et al. (2008). A isoterma de adsorção simulada (método PAA) reproduziu com precisão os dados simulados obtidos por Yang et al. (2008).

Os resultados das simulações de Monte Carlo obtidos para as diferentes estruturas organometálicas apresentaram excelente acordo com os dados simulados do trabalho de Yang et al. (2008). Esses resultados são interessantes, haja vista que a metodologia computacional abordada utilizou os parâmetros do tipo Lennard-Jones obtidos pelo método do potencial

átomo-átomo sem qualquer etapa adicional de refinamento ou mesmo de inclusão de cargas parciais atômicas.

A Figura 4.39 apresenta as isotermas simuladas (obtida nessa tese e reportada por Yang et al. 2008) de adsorção de CO₂ em IRMOF-16 a 298 K.

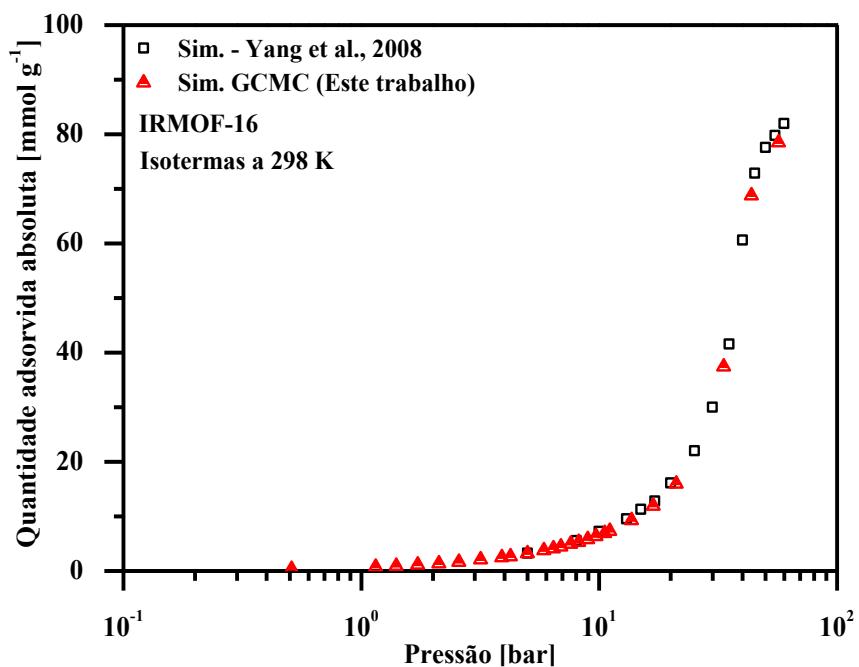


Figura 4.39. Isotermas simuladas de adsorção de CO₂ em IRMOF-16 a 298 K.

Assim como nas estruturas anteriores, a Figura 4.40 apresenta os resultados das simulações moleculares obtidas para os potenciais químicos -40 e -35 kJ/mol.

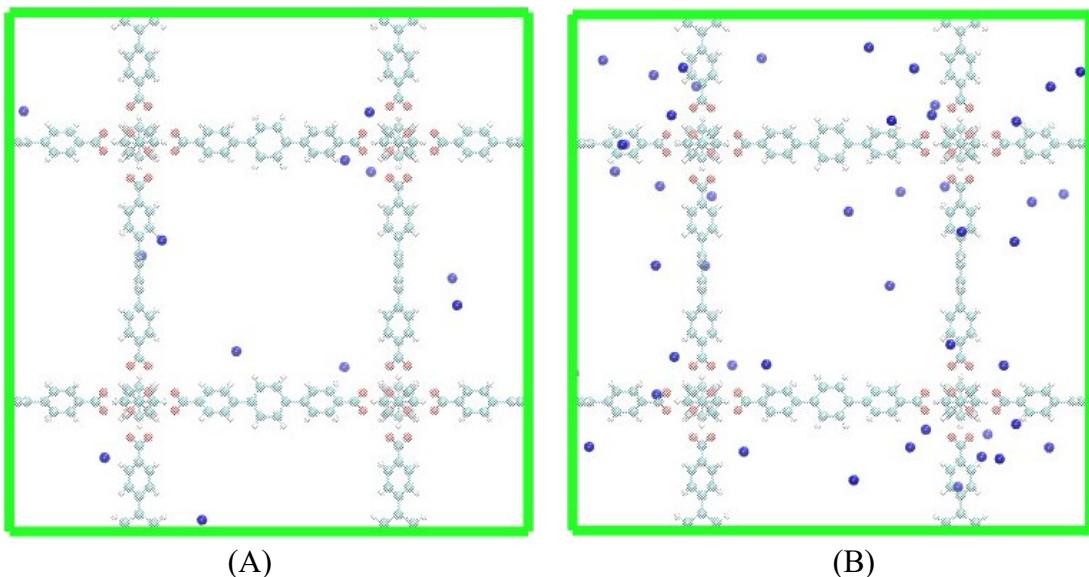


Figura 4.40. Representação molecular do sistema IRMOF-16 e CO_2 para os potenciais químicos -40 kJ/mol (A) e -35 kJ/mol (B), ambos a 298 K. As figuras foram concebidas no software VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

A Tabela 4.18 detalha a representação energética utilizada para o IRMOF-16.

Tabela 4.18. Representações energéticas do IRMOF-16 obtidas nesta tese e no trabalho de Yang et al. (2008).

Átomo	Método PAA			Yang et al. (2008)		
	σ (\AA)	ϵ/k (K)	Carga (e)	σ (\AA)	ϵ/k (K)	Carga (e)
O	2,815	60,136	0,000	2,96	63,41	-1,996 -0,917
C _{carboxila}	3,207	31,355	0,000	3,75	52,84	0,986
C _{benzeno}	3,207	31,355	0,000	3,55	31,00	-0,095 -0,064 0,032 0,115
H _{benzeno}	2,958	7,881	0,000	2,42	15,10	0,101 0,104
Zn	3,849	34,848	0,000	2,46	62,40	1,760

4.4. Transferibilidade da metodologia computacional para CH₄ e N₂

A transferibilidade dos potenciais obtidos usando o método átomo-átomo foi verificada a partir das simulações de Monte Carlo, em que as isotermas de adsorção para componentes puros (CH₄ e N₂) em UiO-66, UiO-67, IRMOF-1, DUT-52 e HKUST-1 foram obtidas e comparadas com os dados experimentais disponíveis na literatura.

4.4.1. UiO-66

No geral, as simulações de MC indicaram a tendência das isotermas de adsorção dos CO₂, CH₄ e N₂ em UiO-66 para diferentes temperaturas (273, 298 e 303 K). Interessante ressaltar que os dados experimentais foram obtidos a partir de diferentes trabalhos (Wiersum et al., 2011, Abid et al., 2012 e Cmarik et al., 2012), de modo que as amostras do UiO-66 podem não apresentar as mesmas características ou defeitos estruturais que influenciam diretamente no comportamento da isoterma de adsorção. A Figura 4.41 apresenta a comparação entre as isotermas de adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ em UiO-66 para diferentes temperaturas.

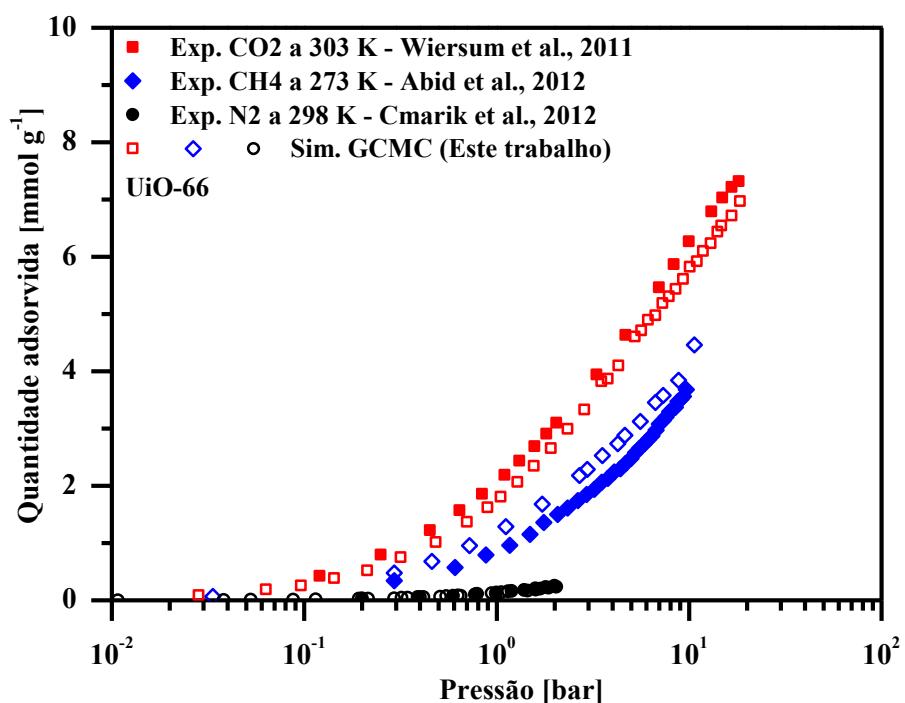


Figura 4.41. Isotermas experimentais e simuladas de adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ em UiO-66 a 303 K, 273 K e 298 K, respectivamente.

4.4.2. UiO-67

A predição da isoterma de adsorção de CH₄ em UiO-67 apresentou uma razoável tendência do comportamento para pressões até 30 bar, de acordo com a Figura 4.42. A melhor predição dos dados experimentais de CH₄ pode ser atribuída à representação de interações mais simples das moléculas de metano com o UiO-67.

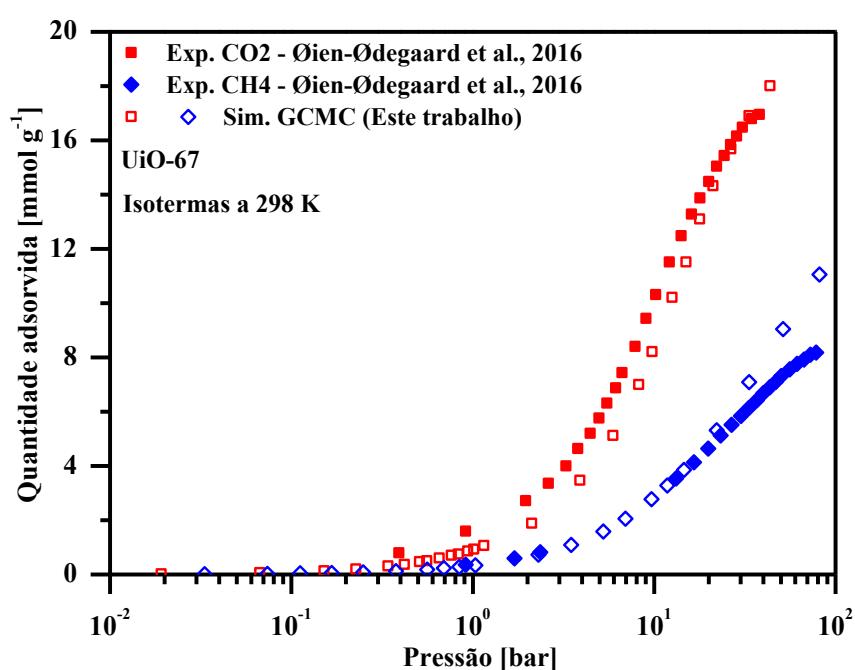


Figura 4.42. Isotermas experimentais e simuladas da adsorção de CO₂ e CH₄ em UiO-67 a 298 K.

Os dados experimentais da adsorção de N₂ em UiO-67 foram encontrados para pressões até 1 bar, apresentado na Figura 4.43. Os resultados sobrepunderam os dados experimentais, o que indicou uma adequada descrição das interações entre as moléculas de N₂ e os sítios de adsorção localizados nos núcleos metálicos do UiO-67 à baixa cobertura.

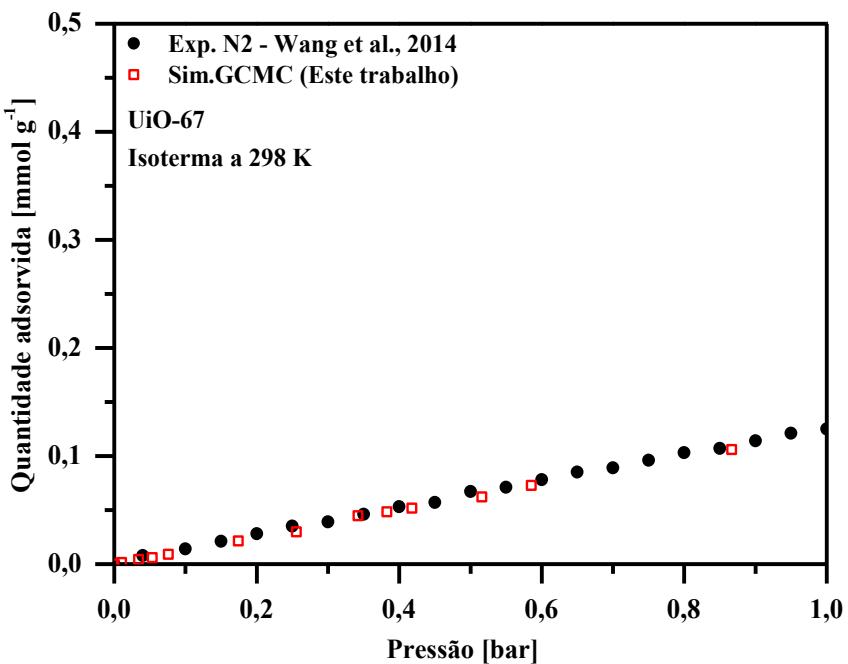


Figura 4.43. Isotermas experimental e simulada da adsorção de N₂ em UiO-67 a 298 K. Os dados experimentais foram obtidos no trabalho de Wang et al. (2014).

4.4.3. IRMOF-1

Os resultados da simulação molecular para a adsorção de CH₄ e N₂ descreveram com acurácia o comportamento dos dados experimentais para pressões até 40 bar, apontando adequada reprodução das interações nos sítios metálicos e nos ligantes orgânicos. Portanto, verifica-se a transferibilidade da representação energética da estrutura IRMOF-1 e das moléculas CO₂, CH₄ e N₂. A Figura 4.44 apresenta a comparação dos dados experimentais e simulados para cada adsorbato na temperatura de 298 K.

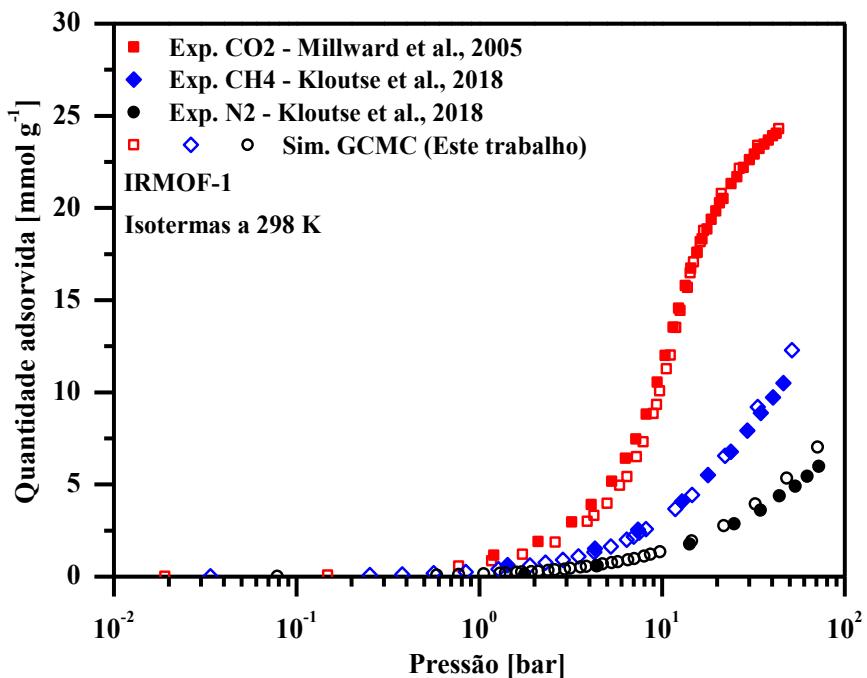


Figura 4.44. Isotermas experimentais e simuladas de adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ em IRMOF-1 a 298 K.

4.4.4. HKUST-1

Diferentemente da isoterma simulada de CO₂ em HKUST-1, os resultados da simulação de Monte Carlo para a adsorção de CH₄ mostraram um melhor acordo aos dados experimentais, principalmente à baixas pressões. Como mencionado anteriormente, a estrutura HKUST-1 apresenta interações complexas com o CO₂ devido às contribuições eletrostáticas. No caso do metano, os resultados indicaram que as interações do metano foram razoavelmente descritas tendo em vista seu caráter apolar. Os dados experimentais da adsorção de N₂ em HKUST-1 a 298 K apresentaram um comportamento linear e concordaram com os resultados obtidos pela simulação molecular. A Figura 4.45 mostra os dados experimentais e simulados das isotermas de adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ em HKUST-1.

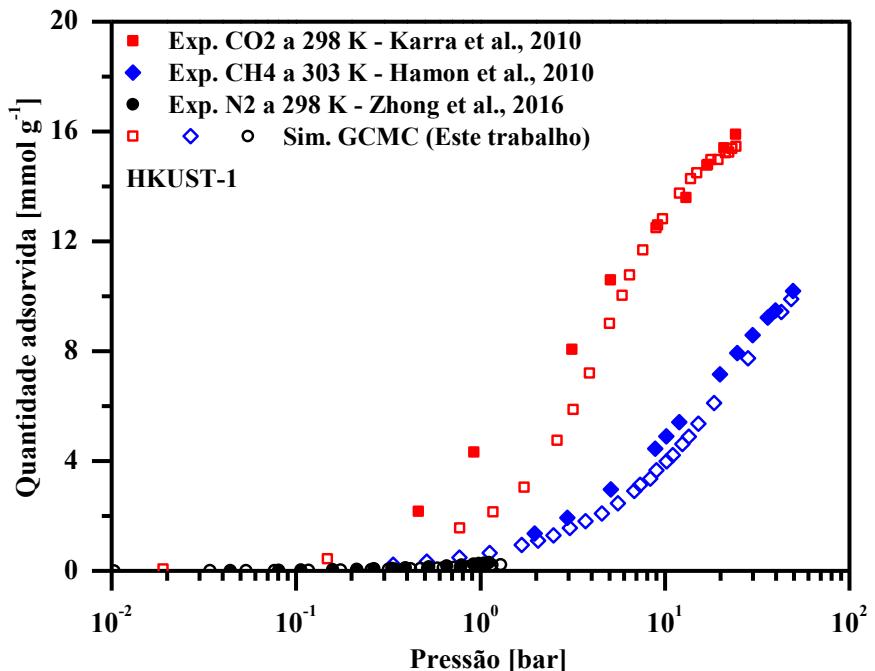


Figura 4.45. Adsorção monocomponente de CO₂, CH₄ e N₂ em HKUST-1 a 298 K e 303 K. Eles são representados pelos símbolos de cores sólidas (vermelho - CO₂, azul - CH₄ e preto - N₂).

4.4.5. DUT-52

Os resultados da simulação de Monte Carlo (método PAA) para a adsorção de CH₄ em DUT-52 apresentaram uma superestimação da capacidade de adsorção para os dados experimentais, e mostraram similar tendência com a isoterma simulada do trabalho de Vandenbrande et al. (2017). Apesar da semelhança entre os resultados, a combinação de métodos quânticos para a melhor estimativa das interações, como por exemplo, o efeito da penetração das cargas destaca o esforço computacional empregado por Vandenbrande et al. (2017). Desse modo, a representação energética não foi capaz de prever as isotermas de adsorção do CO₂ e CH₄ em DUT-52, sendo necessário um estudo mais detalhado sobre as interações entre os adsorbatos e a superfície do adsorvente. Até o momento, não há dados experimentais na literatura da adsorção de N₂ em DUT-52. Além disso, é necessário verificar outras fontes de dados experimentais de CO₂ e CH₄ em DUT-52 para verificar a consistência dos dados experimentais utilizados neste trabalho como referência de comparação. A Figura 4.46 exibe a comparação das isotermas experimentais e simuladas de CO₂ e CH₄ em DUT-52.

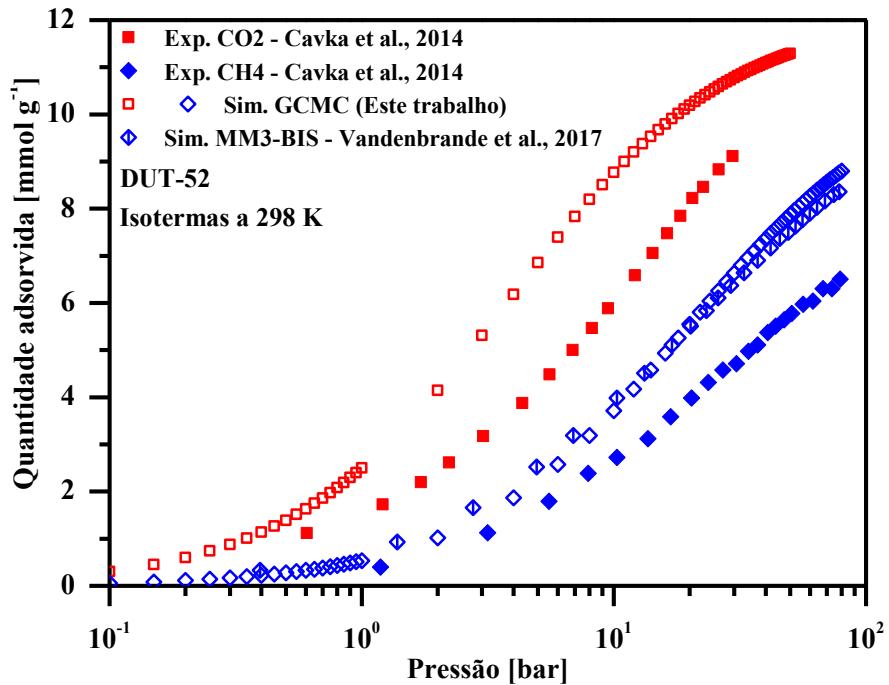


Figura 4.46. Isotermas simuladas e experimentais de CO₂ (em vermelho) e CH₄ (em azul) em DUT-52 a 298 K.

4.5. Predição de isotermas binárias em IRMOF-1

Como forma de avaliar a capacidade preditiva da metodologia computacional empregada nesta tese, as isotermas de adsorção binárias equimolar de CO₂/CH₄, CO₂/N₂ e CH₄/N₂ em IRMOF-1 a 298 K foram simuladas e comparadas com os dados experimentais de Kloutse et al. (2018).

A seguir, a representação molecular dos resultados da simulação da coadsorção de CO₂ e CH₄ em IRMOF-1 foi obtida para duas situações: a primeira, com potenciais químicos (μ_{CO_2} e μ_{CH_4}) de -42,06 kJ/mol e -38,31 kJ/mol para dióxido de carbono e metano, respectivamente; que equivalem a pressão total de 1 bar. E a segunda situação, potenciais químicos são -35,32 kJ/mol (μ_{CO_2}) e -31,47 kJ/mol (μ_{CH_4}) que equivalem a pressão total de 16,16 bar. A Figura 4.47 apresenta as duas situações descritas acima.

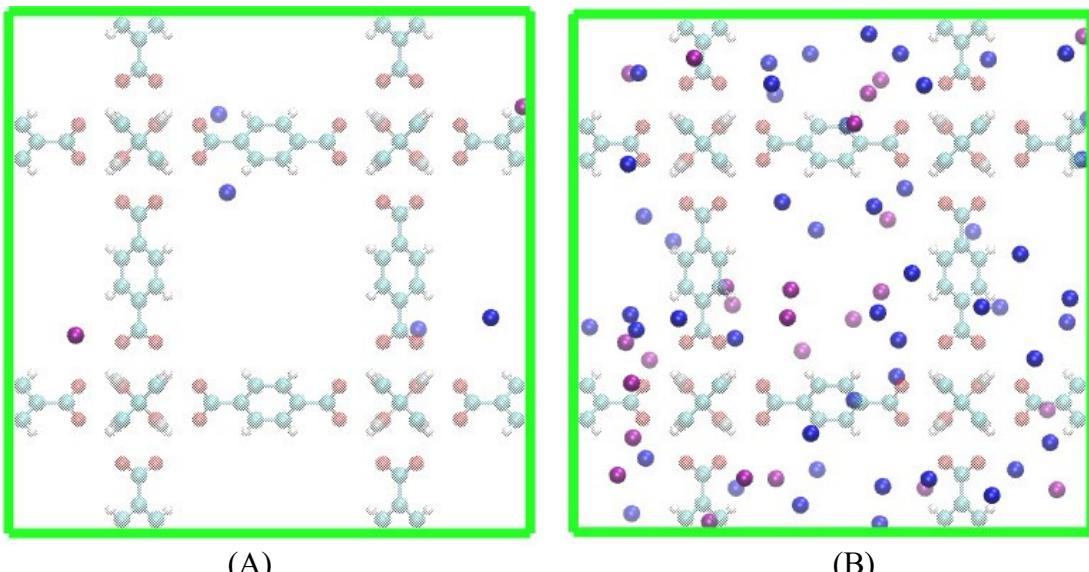


Figura 4.47. Representação molecular à baixa pressão (A) e à alta pressão (B) para o sistema IRMOF-1 e CO₂ (esferas azuis) - CH₄ (esferas lilás). As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

O mesmo procedimento foi realizado nos resultados simulados da adsorção de CO₂/N₂ e CH₄/N₂ em IRMOF-1 a 298 K. A Figura 4.48 apresenta as situações em que o sistema IRMOF-1 e CO₂-N₂ encontra-se a 0,509 bar ($\mu_{\text{CO}_2} = -43,75 \text{ kJ/mol}$ e $\mu_{\text{N}_2} = -42,02 \text{ kJ/mol}$) e a 9,872 bar ($\mu_{\text{CO}_2} = -36,46 \text{ kJ/mol}$ e $\mu_{\text{N}_2} = -34,69 \text{ kJ/mol}$), respectivamente.

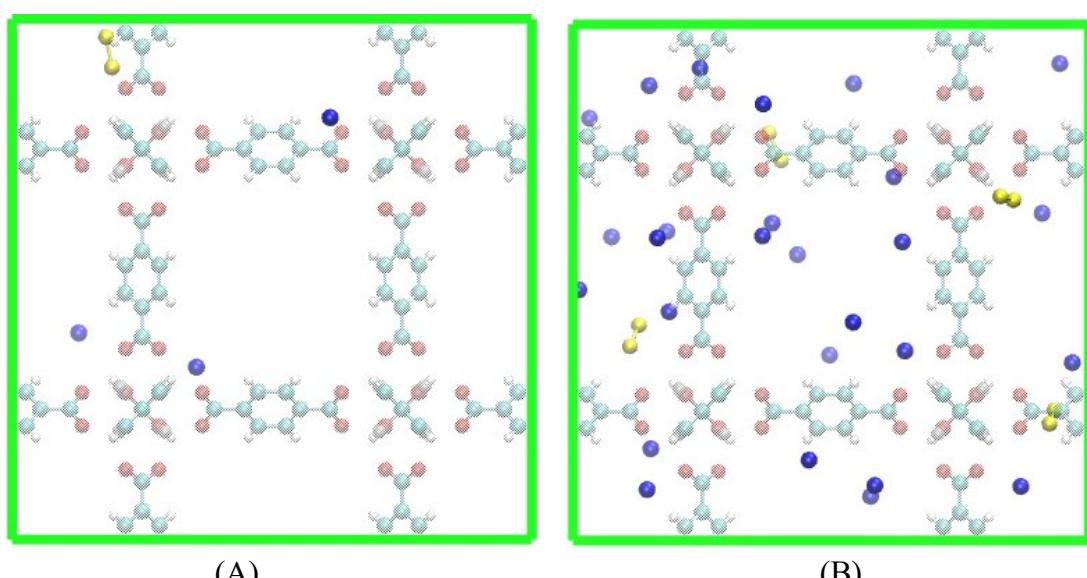


Figura 4.48. Representação molecular à baixa pressão (A) e à alta pressão (B) da adsorção de CO₂ (esferas azuis) - N₂ (esferas amarelas) em IRMOF-1. As figuras foram concebidas no

software VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

No caso dos resultados da adsorção de CH₄-N₂ em IRMOF-1, a Figura 4.49 apresenta as situações de pressão a 2 bar ($\mu_{\text{CH}_4} = -36,60 \text{ kJ/mol}$ e $\mu_{\text{N}_2} = -38,63 \text{ kJ/mol}$) e a 9,93 bar ($\mu_{\text{CH}_4} = -32,63 \text{ kJ/mol}$ e $\mu_{\text{N}_2} = -34,69 \text{ kJ/mol}$).

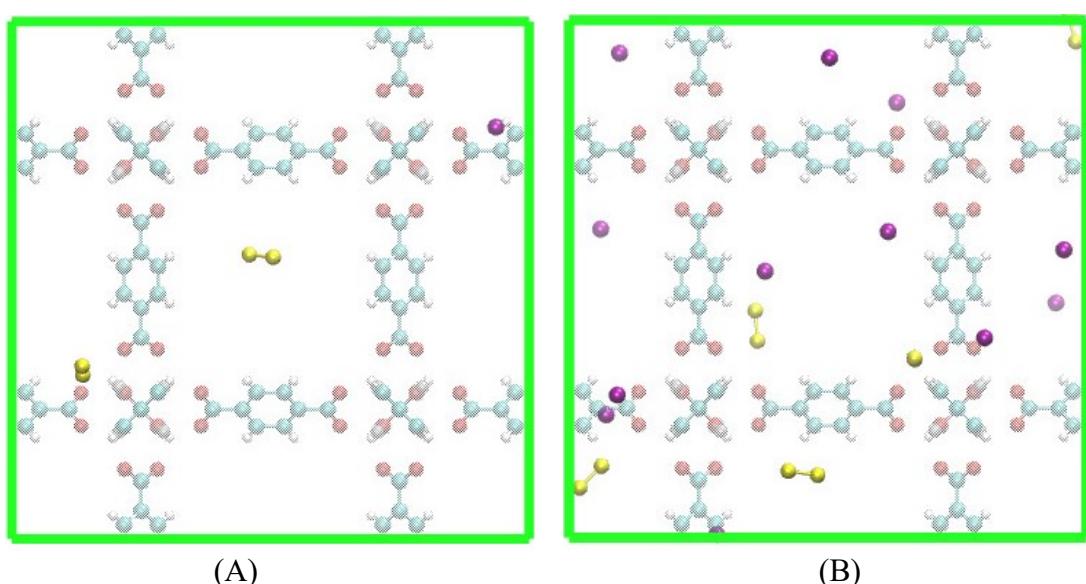


Figura 4.49. Representação molecular à baixa pressão (A) e à alta pressão (B) da adsorção de CH₄ (esferas lilás) - N₂ (esferas amarelas) em IRMOF-1. As figuras foram concebidas no *software* VMD 1.9.3 com estilo VDW. As cores vermelho, azul claro, branco e cinza claro indicam os átomos de oxigênio, carbono, hidrogênio e zinco, respectivamente.

As isotermas simuladas de CO₂/CH₄, CO₂/N₂ e CH₄/N₂ em IRMOF-1 apresentaram bem a tendência da isoterma de adsorção experimental com desvio relativo médio de 2,97%, 7,43% e 0,54%, respectivamente. Esses resultados corroboram as isotermas simuladas dos componentes puros (CO₂, CH₄ e N₂) que apresentaram um baixo desvio relativo médio para pressões até 15 bar. Além disso, observou-se similar acordo para as seletividades experimental e simulada dos três cenários estudados (CO₂/CH₄, CO₂/N₂ e CH₄/N₂), conforme apresentado na Figura 4.53. As Figuras 4.50, 4.51 e 4.52 mostram os resultados obtidos nas simulações de Monte Carlo para as misturas binárias CO₂/CH₄, CO₂/N₂ e CH₄/N₂ em IRMOF-1 a 298 K, respectivamente.

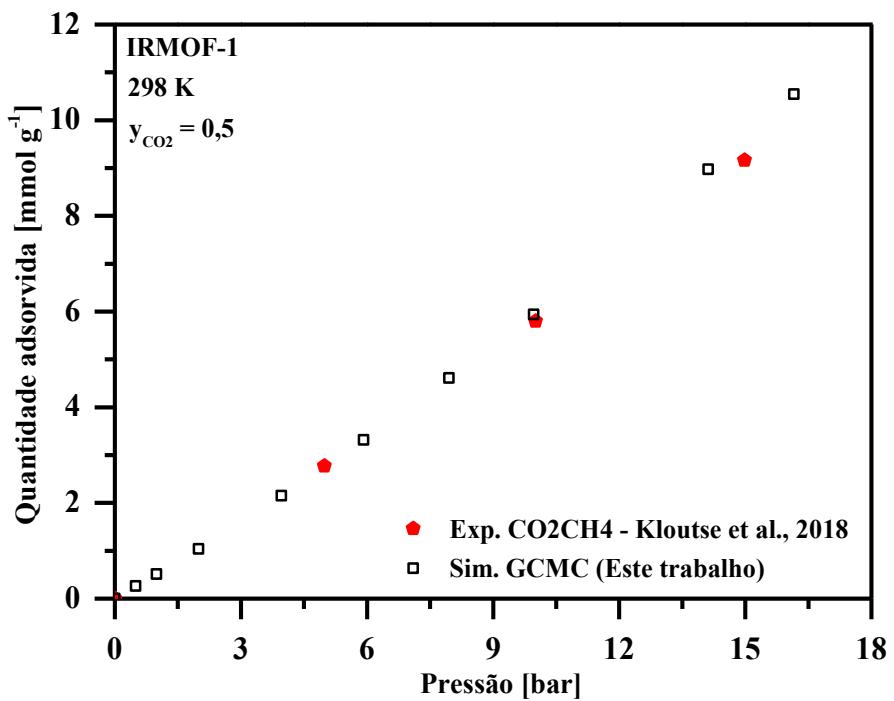


Figura 4.50. Adsorção binária de CO₂/CH₄ ($y_{CO_2} = 0,5$) em IRMOF-1 a 298 K.

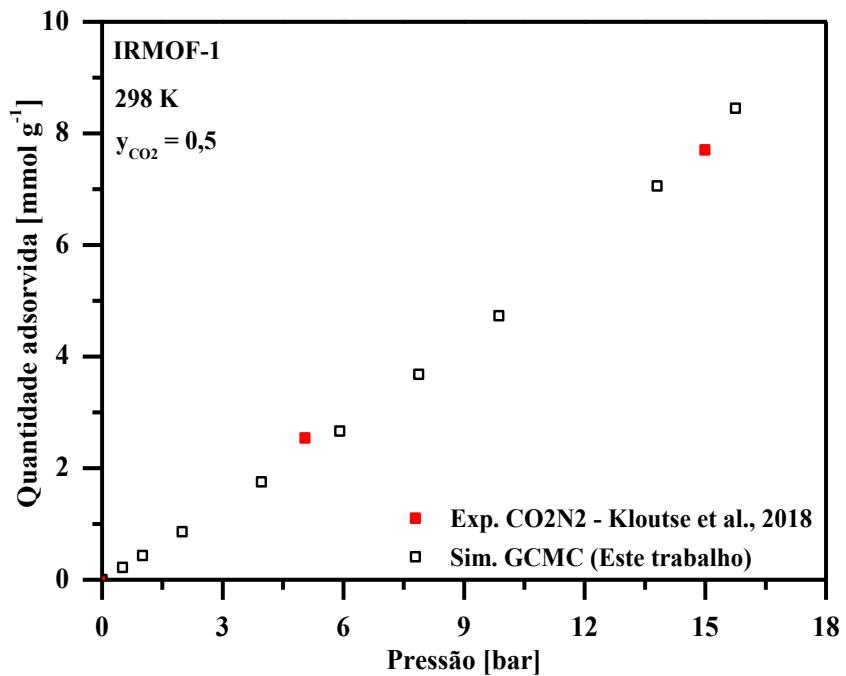


Figura 4.51. Adsorção binária de CO₂/N₂ ($y_{CO_2} = 0,5$) em IRMOF-1 a 298 K.

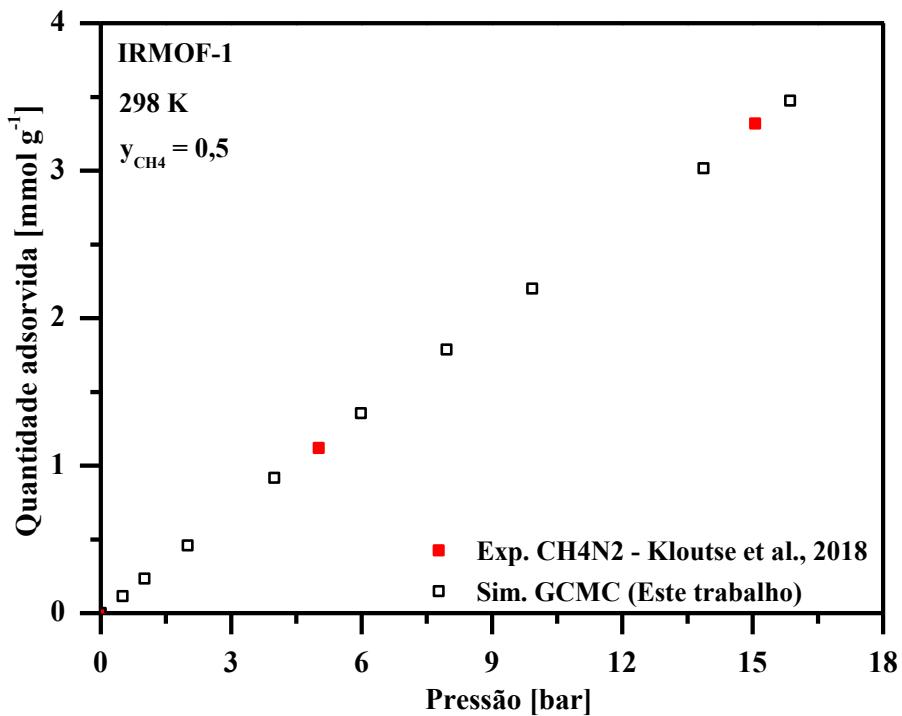


Figura 4.52. Adsorção binária de CH₄/N₂ ($y_{CH_4} = 0,5$) em IRMOF-1 a 298 K.

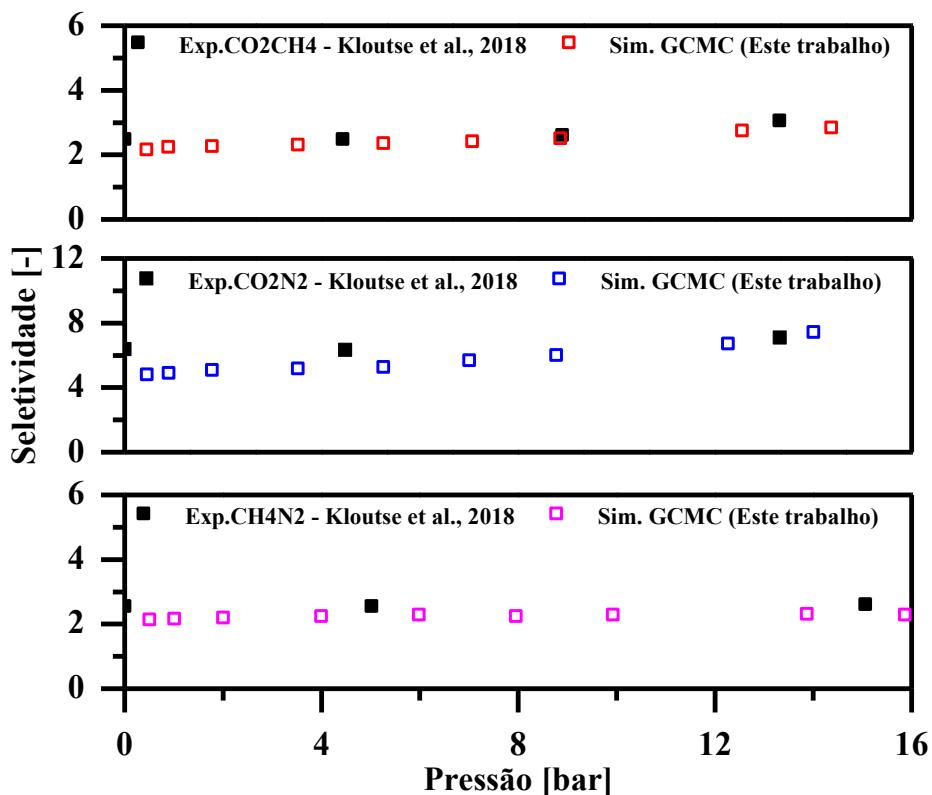


Figura 4.53. Seletividades experimentais e simuladas de CO₂/CH₄, CO₂/N₂ e CH₄/N₂ em IRMOF-1 a 298 K.

4.6. Predição de isoterma ternária em IRMOF-1

A capacidade preditiva da metodologia utilizada nesta tese foi avaliada quanto à reprodutibilidade dos dados experimentais da adsorção ternária de CO₂/CH₄/N₂ em IRMOF-1 obtida no trabalho de Kloutse et al. (2018). O primeiro cenário estudado foi a adsorção ternária de CO₂/CH₄/N₂ (35%/60%/5%) em IRMOF-1 com a fração molar da fase fluida constante. Os resultados da simulação molecular de Monte Carlo foram comparados com a isoterma de adsorção experimental da mistura ternária (Figura 4.54), e com a fração molar dos componentes CO₂/CH₄/N₂ da fase adsorvida (Figuras 4.55).

Conforme observado nas Figuras 4.54 e 4.55, os resultados das simulações de Monte Carlo apontaram excelente capacidade preditiva para a isoterma de adsorção ternária em IRMOF-1 para todo o intervalo de pressão estudado. A Figura 4.54 apresenta a adsorção parcial de cada componente da isoterma ternária experimental e simulada de CO₂/CH₄/N₂ (35%/60%/5%) em IRMOF-1 a 298 K.

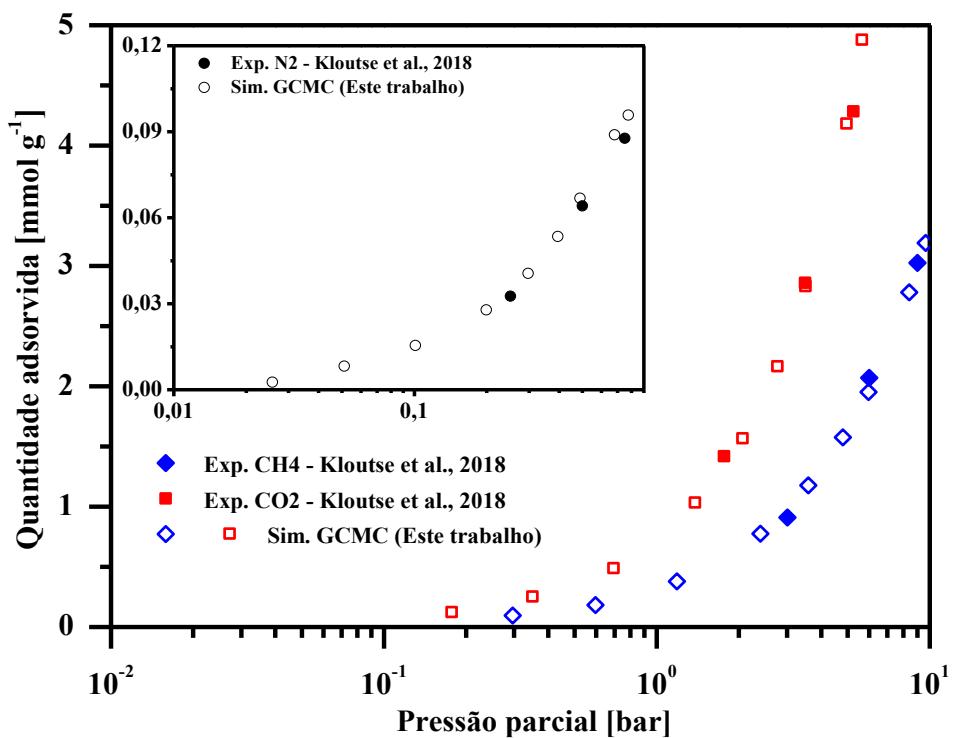


Figura 4.54. Adsorção de CO₂/CH₄/N₂ (35%/60%/5%) em IRMOF-1 a 298 K.

A Tabela 4.19 apresenta os resultados obtidos a partir da simulação de Monte Carlo para a coadsorção de CO₂, CH₄ e N₂ em IRMOF-1 a 298 K.

Tabela 4.19. Resultados da isoterma simulada da adsorção ternária de CO₂/CH₄/N₂ em IRMOF-1 a 298 K.

Pressão [bar]	q _{CO₂} [mmol g ⁻¹]	q _{CH₄} [mmol g ⁻¹]	q _{N₂} [mmol g ⁻¹]	q _{Total} [mmol g ⁻¹]
0,500	0,123	0,095	0,003	0,220
0,998	0,253	0,184	0,008	0,445
1,982	0,489	0,379	0,015	0,884
3,976	1,035	0,774	0,028	1,837
5,946	1,568	1,177	0,041	2,785
7,974	2,166	1,577	0,053	3,797
9,959	2,831	1,954	0,067	4,852
14,053	4,182	2,780	0,089	7,050
16,095	4,879	3,192	0,096	8,167

A Figura 4.55 apresenta o sistema de coadsorção de CO₂-CH₄-N₂ em IRMOF-1 a 298 K. As duas figuras foram obtidas para os potenciais químicos $\mu_{\text{CO}_2} = -36,20 \text{ kJ/mol}$, $\mu_{\text{CH}_4} = -31,02 \text{ kJ/mol}$ e $\mu_{\text{N}_2} = -39,25 \text{ kJ/mol}$ que equivalem a pressão de 16,095 bar.

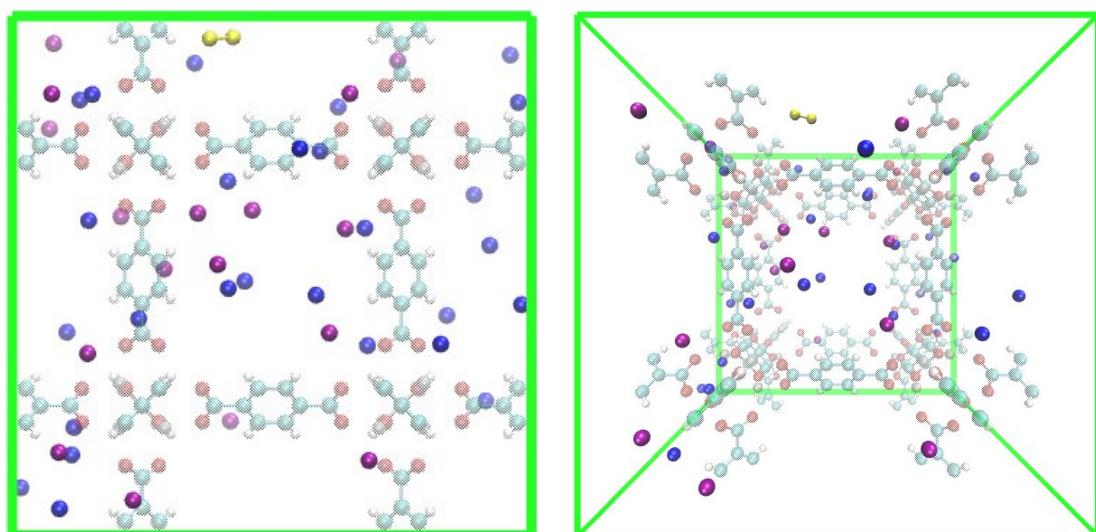


Figura 4.55. Representação molecular da adsorção de CO₂-CH₄-N₂ em IRMOF-1. As esferas azuis, lilás e amarelas representam as moléculas de CO₂, CH₄ e de N₂, respectivamente.

A coadsorção de CO₂, CH₄ e N₂ em IRMOF-1 em diferentes composições da fase adsorvida foi reproduzida de acordo com os dados experimentais (ver Figura 4.56), de modo que as simulações MC indicaram uma adequada representação energética (método PAA) das interações de *van der Waals* entre a estrutura IRMOF-1 e as moléculas de CO₂, CH₄ e N₂.

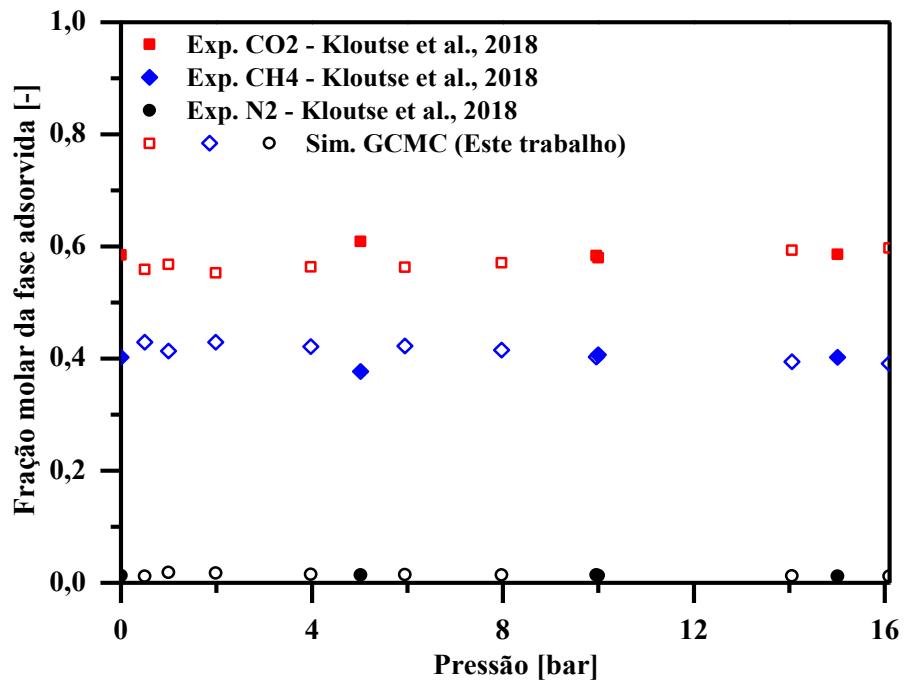


Figura 4.56. Fração molar de CO₂, CH₄ e N₂ na fase adsorvida em função da pressão.

Por sua vez, o segundo cenário estudado foi a adsorção ternária de CO₂/CH₄/N₂ em IRMOF-1 com a pressão constante (~15 bar) e a fração molar da fase fluida variando. A Tabela 4.20 mostra os resultados obtidos da simulação molecular para a variação da composição da fase fluida com a pressão constante em 15 bar.

Tabela 4.20. Fração molar simulada das fases fluida e adsorvida de CO₂/CH₄/N₂.

Fase fluida			Fase adsorvida		
y _{CO₂}	y _{CH₄}	y _{N₂}	x _{CO₂}	x _{CH₄}	x _{N₂}
0,452	0,452	0,097	0,711	0,268	0,021
0,344	0,335	0,321	0,652	0,253	0,095
0,101	0,102	0,797	0,342	0,148	0,509

Conforme a Figura 4.57, a simulação de MC foi capaz de reproduzir com acurácia a competitividade entre as moléculas de CO₂, CH₄ e N₂ para diferentes composições a pressão constante, em torno de 15 bar. Segundo Rouquerol et al. (2014), existem metodologias que são capazes de predizer a capacidade de adsorção, mas erram quanto as interações das moléculas. Portanto as simulações de MC para a adsorção ternária (CO₂, CH₄ e N₂) previram tanto a capacidade de adsorção (Figura 4.54) quanto a fração molar da fase adsorvida (Figuras 4.56 e 4.57) para os contextos estudados, demonstrando interessante capacidade preditiva.

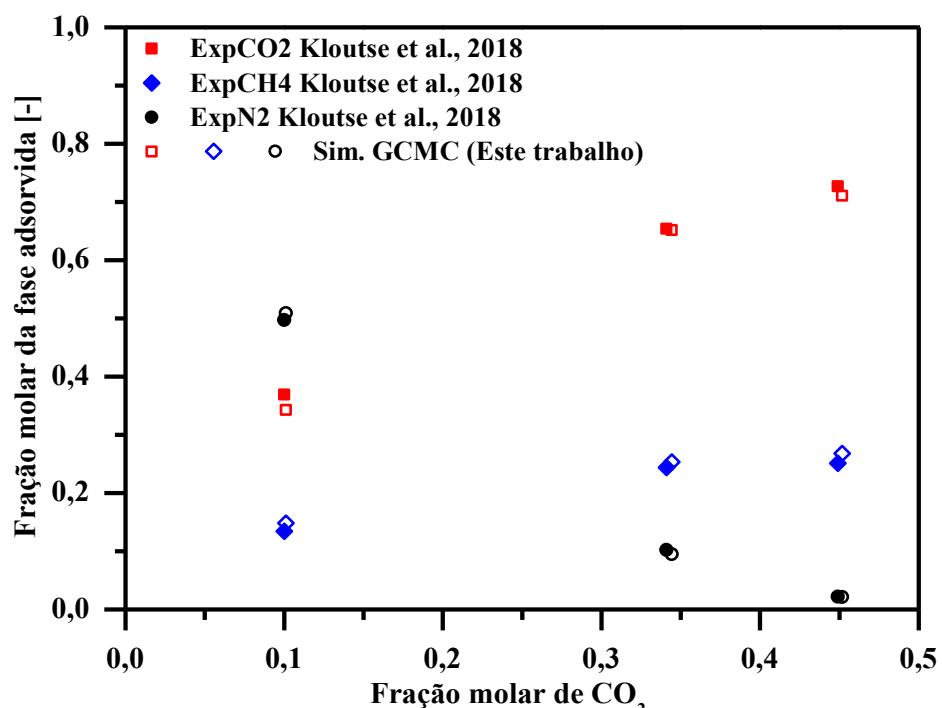


Figura 4.57. Fração molar de CO₂, CH₄ e N₂ na fase adsorvida em função da fração de CO₂ da fase fluida.

No primeiro caso de estudo, a metodologia computacional abordada foi capaz prever a capacidade de adsorção para todo o intervalo de pressão experimental, e no segundo caso, representou com coerência as interações entre as moléculas e o IRMOF-1, tendo em vista a precisão do valor da fração molar determinado para a fase adsorvida por meio da simulação molecular.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A representação energética baseada no potencial do método átomo-átomo e na relação de Slater-Kirkwood para reproduzir as interações das estruturas organometálicas foi estudada e aplicada nesta tese.

Os resultados obtidos para as estruturas com disposição mais simples, como a família das estruturas isoreticuladas (IRMOFs), demonstraram uma satisfatória adequação das isotermas simuladas, tendo em vista as interações menos complexas entre a estrutura e a molécula de CO₂. No entanto, para estruturas com interações mais complexas, como o HKUST-1 e o DUT-52, as simulações não foram capazes de predizer a capacidade de adsorção, principalmente à baixa cobertura (HKUST-1) e, no caso do DUT-52, para todo o intervalo de pressão. Vale ressaltar que a isoterma simulada de adsorção de CH₄ em DUT-52 obtida no presente trabalho apresentou comportamento similar ao da isoterma simulada no trabalho de Vendanbrande et al. (2017), no entanto, com uma metodologia computacional mais simples.

A transferibilidade da metodologia computacional foi avaliada para diferentes temperaturas, no caso das estruturas UiO-66 e HKUST-1; e adsorbatos CH₄ e N₂. Os resultados obtidos das simulações para a adsorção de CH₄ e N₂ também foram satisfatórios quando comparado com os dados experimentais e a capacidade preditiva das isotermas de adsorção de CO₂. Os maiores desvios foram observados para as estruturas HKUST-1 e DUT-52.

A predição da adsorção binárias e ternárias foram avaliadas para verificar as limitações da capacidade preditiva da metodologia abordada nesta tese. As simulações moleculares para a adsorção dos binários (CO₂/CH₄, CO₂/N₂ e CH₄/N₂) e ternário (CO₂/CH₄/N₂) em IRMOF-1 apresentaram excelentes previsões aos dados experimentais disponibilizados no trabalho de Kloutse et al. (2018). Demonstrando que as interações entre a mistura e o IRMOF-1 foram representadas adequadamente para todo o intervalo de pressão estudado. Desta forma, a representação energética de estruturas mais simples, o IRMOF-1, reproduziu com acurácia as interações para a adsorção do componente puro (CO₂, CH₄ e N₂) e a competitividade para a adsorção dos binários e ternário.

Em virtude da relativa simplicidade de obtenção dos parâmetros de Lennards-Jones para as estruturas, as simulações moleculares de Monte Carlo foram conduzidas com mais agilidade, redução de 59% do tempo computacional para o caso estudado de adsorção de CO₂ em UiO-66 a 303 K. Além disso, com um aparato computacional relativamente simples comparado aos *clusters* (computação paralela) utilizados em outros grupos de pesquisa.

Portanto, conclui-se que a representação energética obtida pelo potencial do método átomo-átomo e a relação de Slater-Kirkwood reproduziu satisfatoriamente as interações de *van der Waals* para as condições estudadas. Por ser uma metodologia computacional simples e generalista, as limitações da capacidade de predição da adsorção em estruturas com maior complexidade estrutural são esperadas. Por outro lado, do ponto de vista de aplicação na indústria, esta metodologia pode ser utilizada por apresentar resposta rápida ou mesmo visando reproduzir uma condição experimental sem a necessidade de realizar experimentos em laboratório.

CAPÍTULO 6

ETAPAS FUTURAS

- Selecionar e estudar mais estruturas organometálicas;
- Aprofundar o estudo da capacidade preditiva em mais sistemas binários e ternários;
- Selecionar e estudar a capacidade preditiva da adsorção em outras moléculas, por exemplo: H₂S, CO e SO₂;
- Estudar o emprego do procedimento proposto na adsorção de hidrocarbonetos de cadeias longas e ramificadas;

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

- Abid, H.R.; Pham, G.H.; Ang, H.M.; Tade, M.O.; Wang, S.; Adsorption of CH₄ and CO₂ on Zr-metal organic frameworks, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 366, p. 120–124 (2012). www.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.060
- Addicoat, M. A.; Vankova, N.; Akter, F. I.; Heine, T., An extension of the Universal Force Field to Metal-Organic Frameworks, *J. Chem. Theory Comput.*, v. 10, p. 880-891 (2014). www.doi.org/10.1021/ct400952t
- Aimoli, C. G.; Maginn, E. J.; Abreu, C. R. A.; Force Field Comparison and Thermodynamic Property Calculation of Supercritical CO₂ and CH₄ using Molecular Dynamics Simulation. *Fluid Phase Equilib.*, v. 368, p. 80–90 (2014). www.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.02.001
- Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J. H., The MM3 Force Field for Hydrocarbon 3, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 111, p. 8551-8566 (1989). www.doi.org/10.1021/ja00205a001
- Altintas, C.; Avci, G.; Daglar, H.; Azar, A. N. V.; Velioglu, S.; Erucar, I.; Keskin, S.; Database for CO₂ Separation Performances of MOFs Based on Computational Materials Screening, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 10, p. 17257-17268 (2018). www.doi.org/10.1021/acsami.8b04600
- Amirjalayer, S.; Snurr, R. Q.; Schmid, R.; Prediction of Structure and Properties of Boron-Based Covalent Organic Frameworks by a First-Principles Derived Force Field, *J. Phys. Chem. C*, v. 116, p. 4921-4929 (2012). www.doi.org/10.1021/jp211280m
- Amirjalayer, S.; Tafipolsky, M.; Schmid, R., Molecular Dynamics Simulation of Benzene Diffusion in MOF-5: Importance of Lattice Dynamics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 46, p. 463-466 (2007). www.doi.org/10.1002/anie.200601746
- Andersson, S.; Larsson, P.-E.; Atomic-scale modeling of hydrogen storage in the UiO-66 and UiO-67 metal-organic frameworks, *Micro. Meso. Mat.*, v. 224, p. 349-359 (2016). www.doi.org/10.1026/j.micromeso.2015.12.059
- Arjmandi, M.; Pakizeh, M.; AN EXPERIMENTAL STUDY OF H₂ AND CO₂ ADSORPTION BEHAVIOR OF C-MOF-5 AND T-MOF-5: A COMPLEMENTARY STUDY, *Braz. J.*

Chem. Eng., v. 33, p. 225-233 (2016). www.doi.org/10.1590/0104-6632.20160331s20140134

Arvelos, S.; Diogenes, T.; Hori, C.; Romanuelo, L.; Adsorption of CO₂, N₂, CH₄, and their mixtures on silicalite: A critical evaluation of force fields, Chem. Ind. Chem. Eng. Quart., v. 26, p. 295-308 (2020). www.doi.org/10.2298/CICEQ190428011A

Bai, P.; Tsapatsis, M.; Siepmann, J. I.; TraPPE-Zeo: Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field for All-Silica Zeolites, J. Phys. Chem. C, v. 117, p. 24375–24387 (2013). www.doi.org/10.1021/jp4074224

Batsanov, S. S.; Van der Waals Radii of Elements, Inorg. Mater. Transl. from Neorg. Mater. Orig. Russ. Text., v. 37, p. 871–885 (2001). www.doi.org/10.1023/A:1011625728803

Bellarosa, L.; Gutiérrez-Sevillano, J. J.; Calero, S.; López, N.; How ligands improve the hydrothermal stability and affect the adsorption in the IRMOF family, Phys. Chem. Chem. Phys., v. 15 , p. 17696-17704 (2013). www.doi.org/10.1039/c3cp52223g

Benard, P.; Chahine, R.; Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials, Scr. Mater., v. 56, p. 803–808 (2007). www.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.008

Berthelot, D.; Sur le mélange des gaz, Comp. Rend. Hebdom. Des Sean. Acad. Sci., v. 126, p. 1703-1855 (1898). DOI: Não está disponível.

Bezus, A. G.; Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Du, P. Q.; Molecular Statistical Calculation of the Thermodynamic Adsorption Characteristics of Zeolites using the Atom-Atom Approximation, Part 1.- Adsorption of methane by zeolite NaX, J. Chem. Soc. Faraday Trans., v. 74, p. 367-379 (1978). www.doi.org/10.1039/F29787400367

Bhunia, M. K.; Hughes, J. T.; Fettinger, J. C.; Navrotsky, A.; Thermochemistry of Paddle Wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1, Langmuir, v. 29, p. 8140-8145 (2013). www.doi.org/10.1021/la4012839

Boas, F. E.; Harbury, P. B.; Potential energy functions for protein design, Curr. Opin. Struct. Biol., v. 17, p. 199-204 (2007). www.doi.org/10.1016/j.sbi.2007.03.006.

Bon, V.; Senkovska, I.; Weiss, M. S.; Kaskel, S.; Tailoring of network dimensionality and porosity adjustment in Zr- and Hf-based MOFs, Cryst. Eng. Comm., v. 15, p. 9572-9577 (2013). www.doi.org/10.1039/c3ce411211d

Boyd, P. G.; Chidambaram, A.; García-Díez, E.; Ireland, C. P.; Daff, T. D.; Bounds, R.; Gtadysiak, A.; Schouwink, P.; Moosavi, S. M.; Maroto-Valer, M. M.; Reimer, J. A.; Navarro, J. A. R.; Woo, T. K.; Garcia, S.; Stylianou, k. C.; Smit, B.; Data-driven design

- of metal-organic frameworks for wet flue gas CO₂ capture, Nat. Commun., v. 576, p. 253-268 (2019). www.doi.org/10.1038/s41586-019-1798-7
- Brandani, S.; Mangano, E.; Sarkisov, L.; Net, excess and absolute adsorption and adsorption of helium, Adsorption, v. 22, p. 261-276 (2016). www.doi.org/10.1007/s10450-016-9766-0
- Bristow, J. K., Skelton, J. M.; Svane, K. L.; Walsh, A.; Gale, J. D., A general forcefield for accurate phonon properties of metal–organic frameworks, Phys. Chem. Chem. Phys., v. 18, p. 29316-29329 (2016). www.doi.org/10.1039/c6cp05106e
- Bristow, J. K., Tiana, D.; Walsh, A., Transferable Force Field for Metal – Organic Frameworks from First Principles: BTW-FF, J. Chem. Theory Comput., v. 10, p. 4644-4652 (2014). www.doi.org/10.1021/ct500515h
- Bureekaew, S.; Amirjalayer, S.; Tafipolsky, M.; Spickermann, T. K. R.; Schmid, R., MOF-FF – A flexible first-principles derived force field for metal-organic frameworks, Phys. Status Solidi B, v. 250, p. 1128-1141 (2013). www.doi.org/10.1002/pssb.201248460
- Butova, V. V.; Soldatov, M.A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C.; Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, Russ. Chem. v. 85, p. 280–307 (2016). www.doi.org/10.1070/RCR4554
- Casas, N.; Schell, J.; Blom, R.; Mazzotti, M.; MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO₂ capture by PSA: Breakthrough experiments and process design, Sep. Pur. Tech., v. 112, p. 34-48 (2013). www.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.042
- Cavka, J. H.; Grande, C. A; Mondino, G.; Blom, R.; High Pressure Adsorption of CO₂ and CH₄ on Zr-MOFs, Ind. Eng. Chem. Res. (2014). www.doi.org/10.1021/ie500421h
- Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, S.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P.; A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, J. Am. Chem. Soc., v. 130, p. 13850-13851 (2008). www.doi.org/10.1021/ja8057953
- Chen, B.; Siepmann, J. I.; Transferable Potentials for Phase Equilibria. 3.Explicit-Hydrogen Description of Normal Alkanes, J. Phys. Chem. B, v. 103, p.5370-5379 (1999). www.doi.org/10.1021/jp990822m
- Chowdhury, P.; Bikkina, C.; Meister, D.; Dreisbach, F.; Gumma, S.; Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes, Micro. Meso. Mat., v. 117, p. 406-413 (2009). www.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.07.029

- Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. A.; A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]n, *Science*, v. 283, p. 1148-1150 (1999). www.doi.org/10.1126/science.283.5405.1148
- Cibulka, I.; Kováčiková, J.; Hnedkovský, L.; Novák, J. P.; A simple method for evaluation of parameters of the Bender equation of state from experimental data, *Fluid Phase Equil.*, v. 180, p. 27-40 (2001). [www.doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00494-5](http://www.doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00494-5)
- Cmarík, G.E.; Kim, M.; Cohen, S.M.; Walton, K.S.; Tuning the adsorption properties of uiol-66 via ligand functionalization, *Langmuir*, v. 28, p. 15606–15613 (2012). www.doi.org/10.1021/la3035352
- Coupry, D. E.; Addicoat, M. A.; Heine, T.; An Extension of the Universal Force Field for Metal-Organic Frameworks, *J. Chem. Theory Comput.*, v. 12, p. 5215-5225 (2016). www.doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00664
- Dauber-Osguthorpe, P.; Roberts, V. A.; Osguthorpe, D. J.; Wolff, J.; Genest, M.; Hagler, A. T., Structure and Energetics of Ligand Binding to Proteins: Escherichia coli Dihydrofolate Reductase-Trimethoprim, A Drug-Receptor System, *Struc. Func. Gen.*, v. 4, p. 31-47 (1988). www.doi.org/10.1002/prot.340040106
- Deng, H.; Li, C.; Cao, X.; Effect of carbon dioxide on corrosion of tubular steel in high hydrogen sulfide and carbon dioxide environments, *Ant. Cor. Meth. Mat.*, v.58, p. 196-204 (2011). www.doi.org/10.1108/00035591111148911
- Drummond, T.J.; Work Functions of the Transition Metals and Metal Silicides, Sandia National Laboratories, Alburqueque, US (1999). DOI: Não está disponível.
- Du, Z.; Nie, X.; Deng, S.; Zhao, L.; Li, S.; Zhang, Y.; Comparative analysis of calculation method of adsorption isosterir heat: Case study of CO₂ capture using MOFs, *Micro. Meso. Mat.*, v. 298, p. 110053-110066 (2020). www.doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110053
- Dubbeldam, D.; Walton, K. S.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q., Exceptional Negative Thermal Expansion in Isoreticular Metal–Organic Frameworks, *Angew. Chem.*, v. 119, p. 4580-4583 (2007). www.doi.org/10.1002/anie.200700218
- Duren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q., Design of New Materials for Methane Storage, *Langmuir*, v. 20, p. 2683-2689 (2004). www.doi.org/10.1021/la0355500
- Dzubak, A. L.; Lin, L.-C.; Kim, J.; Swisher, J. A.; Poloni, R.; Maximoff, S. N.; Smit, B.; Gagliardi, L.; Ab initio carbon capture in open-site metal-organic frameworks, *Nature Chem.*, v. 4, p. 810-816 (2012). www.doi.org/10.1038/nchem.1432

- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science*, v. 295, p. 469- 472 (2002). www.doi.org/10.1126/science.1067208
- Engler, E. M; Andose, J. D.; Schleyer, P. von R., Critical Evaluation of Molecular Mechanics, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95, p. 8005-8025 (1973). www.doi.org/10.1021/ja00805a12
- Erucar, I.; Keskin, S.; Unlocking the Effect of H₂O on CO₂ Separation Performance of Promising MOFs Using Atomically Detailed Simulations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 59, p. 3141-3152 (2020). www.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05487
- Fairen-Jimenez, D.; Seaton, N. A.; Düren, T.; Unusual Adsorption Behavior on Metal-Organic Frameworks, *Langmuir*, v. 26, p. 14694-14699 (2010). www.doi.org/10.1021/la102831e
- Fuchs, A. H.; Cheetham, A. K.; Adsorption of Guest Molecules in Zeolitic Materials: Computational Aspects, *J. Phys. Chem. B.*, v. 105, p. 7375-7383 (2001). www.doi.org/10.1021/jp010702q
- Fulay, P.; Lee, J.F.; Electronic, magnetic, and optical materials, Second Ed., CRC Press, Philadelphia, US, 2016. ISBN: 9781498701693
- Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science*, v. 341, p. 974-985 (2013). www.doi.org/10.1126/science.1230444
- Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M.; Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks, *Science*, v. 329, p. 424-428 (2010). www.doi.org/10.1126/science.1192160
- Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B.; A Review on contemporary Metal-Organic Framework materials, *Inorg. Chim. Acta*, v. 446, p. 61-74 (2016). www.doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.062
- Ghazouani, J.; Chouaieb, O.; Bellagi, A.; Evaluation of the parameters of the Bender equation of state for low acentric factor fluids and carbon dioxide, *Thermochimica Acta*, v. 432, p. 10-19 (2005). www.doi.org/10.1016/j.tca.2004.11.008
- Glomb, S.; Woschko, D.; Makhloufi, G.; Janiak, C.; Metal-Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO₂ and NH₃ Adsorption, v. 9, p. 37419-37434 (2017). www.doi.org/10.1021/acsami.7n10884

- Graham, A. J.; Tan, J.-C.; Allan, D. R.; Moggach, S. A.; The effect of pressure on Cu-btc: framework compression vs. guest inclusion, *Chem. Commun.*, v. 48, p. 1535-1537 (2012). www.doi.org/10.1039/c1cc16045a
- Grajciar, L.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Chang, J.-S.; Nachtigall, P.; Understanding CO₂ Adsorption in CuBTC MOF: Comparing Combined DFT-ab Initio Calculations with Microcalorimetry Experiments, *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 17925-17933 (2011). www.doi.org/10.1021/jp206002d
- 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 Mesoporous Mater.* v. 190, p. 165–170 (2014). www.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.014
- Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D., The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 10678-10679 (2006). www.doi.org/10.1021/ja063506b
- Gutiérrez-Sevillano, J.J.; Caro-Pérez, A.; Dubbeldam, D.; Calero, S.; Molecular simulation investigation into the performance of Cu–BTC metal–organic frameworks for carbon dioxide–methane separations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 20453 (2011). www.doi.org/10.1039/c1cp21761e
- Halgren, T.A.; Representation of van der Waals (vdW) interactions in molecular mechanics force fields: potential form, combination rules, and vdW parameters, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 7827–7843 (1992). www.doi.org/10.1021/ja00046a032
- Hamisu, A. M.; Ariffin, A.; Wibowo, A. C.; Cation Exchange in Metal-Organic Frameworks (MOFs): The Hard-Soft Acid-Base (HSAB) Principle Appraisal, *Inorg. Chim. Acta*, v. 511 (2020). www.doi.org/10.1016/j.ica.2020.119801
- Hamon, L.; Jolimaître, E.; Pirngruber, G.D. ; CO₂ and CH₄ Separation by Adsorption Using Cu-BTC Metal–Organic Framework, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 7497–7503 (2010). www.doi.org/10.1021/ie902008g
- Han, S. S.; Jung, D-H.; Heo, J.; Interpenetration of Metal Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture and Hydrogen Purification: Good or Bad?, *J. Phys. Chem. C.*, v. 117, p. 71-77 (2013). www.doi.org/10.1021/jp308751x
- Harris, J. G.; Yung, K. H.; Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model, *J. Phys. Chem.*, v. 99, p.12021-12024 (1995). www.doi.org/10.1021/j100031a034

- Hendon, C. H.; Walsh, A.; Chemical principles underpinning the performance of the metal-organic framework HKUST-1, *Chem. Sci.*, v. 6, p. 3674-3683 (2015).
www.doi.org/10.1039/C5SC01489A
- Herlach, D. M.; Palberg, T.; Klassen, I.; Klein, S.; Kobold, R.; Overview: Experimental studies of crystal nucleation: Metals and colloids, *J. Chem. Phys.*, v. 145, p. 211703 (2016)
www.doi.org/10.1063/1.4963684
- Hicks, J.M.; Desgranges, C.; Delhommelle, J.; Characterization and comparison of the performance of IRMOF-1, IRMOF-8, and IRMOF-10 for CO₂ adsorption in the subcritical and supercritical regimes, *J. Phys. Chem. C.*, v. 116, p. 22938–22946 (2012).
www.doi.org/10.1021/jp307319u
- Hill, T. L.; An Introduction to Statistical Thermodynamics, Dover Publications, New York, 2017. ISBN-10: 0486652424
- Hoskins, B. F.; Robson, R.; Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 111, p. 5962-5964 (1989).
www.doi.org/10.1021/ja00197a079
- Iwai, Y.; Koga, Y.; Hata, Y.; Uchida, H.; Arai, Y.; Monte Carlo Simulation of Solubilities of Naphthalene in Supercritical Carbon Dioxide, *Fluid Phase Equilib.*, v. 104, p. 403–412 (1995). [www.doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)02664-M](http://www.doi.org/10.1016/0378-3812(94)02664-M)
- James, S. L.; Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, v. 32, p. 276-288 (2003).
www.doi.org/10.1039/B200393G
- Jiang, J.; Sandler; S. I.; Nitrogen and Oxygen Mixture Adsorption on Carbon Nanotube Bundles from Molecular Simulation, *Langmuir*, v. 20, p. 10910-10918 (2004).
www.doi.org/10.1021/la0492254
- Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J.; Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 106, p. 6638-6646 (1984).
www.doi.org/10.1021/ja00334a030
- June, R. L.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N., Prediction of Low Occupancy Sorption of Alkanes in Silicalite, *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 1508-1516 (1990). www.doi.org/10.1021/j100367a056
- Karra, J. R.; Walton, K. S.; Effect of Open Metal Sites on Adsorption of Polar and Nonpolar Molecules in Metal-Organic Frameworks Cu-BTC, *Langmuir*, v. 24, p. 8620-8626 (2008).
www.doi.org/10.1021/la800803w

- Karra, J. R.; Walton, K. S.; Molecular Simulations and Experimental Studies of CO₂, CO, and N₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C.*, v. 114, p. 15735-15740 (2010). www.doi.org/10.1021/jp105519h
- Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colón, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J.T.; Farha, O. K.; A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, *Chem. Commun.*, v. 49, p. 9449-9451 (2013). www.doi.org/10.1039/C3CC46105J
- Kaye, S. S; Dailly, A; Yaghi, O. M.; Long, J. R.; Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5), *J. Am. Chem. Soc.*, v. 129, p. 14176-14177 (2007). www.doi.org/10.1021/ja076877g
- Keller, J.; Staudt, R.; Gas Adsorption Equilibria – Experimental Methods and Adsorption Isotherms, Springer, Boston, 2005. ISBN: 978-0-387-23598-1
- Khan, N. A.; Hasan, Z.; Jhung, S. H.; Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, *J. Hazar. Mat.*, v. 244-245, p. 444-456 (2013). www.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011
- Kim, M.; Cohen, S. M.; Discovery, development, and functionalization of Zr(IV)-based metal-organic frameworks, *Cryst. Eng. Comm.*, v. 14, p. 4096-4104 (2012). www.doi.org/10.1039/C2CE06491J
- Kim, S.; Shi, H.; Lee, J. Y.; CO₂ absorption mechanism in amine solvents and enhancement of CO₂ capture capability in blended amine solvent, *Int. J. Green Gas Control*, v. 45, p. 181-188 (2016). www.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.12.024
- Kiselev, A. V.; Du, P. Q.; Molecular Statistical Calculation of the Thermodynamic Adsorption Characteristics of Zeolites using the Atom-Atom Approximation Part 2-Adsorption of Non-polar and Polar Inorganic Molecules by Zeolites of Type X and Y, *J. Chem. Faraday Trans.*, v.77, p.1-15 (1981). www.doi.org/10.1039/F29817700001
- Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A.; Molecular statistical calculation of adsorption by silicalite, *Zeolites*, v. 5, p. 261-267 (1985). [www.doi.org/10.1016/0144-2449\(85\)90098-3](http://www.doi.org/10.1016/0144-2449(85)90098-3)
- Klimankow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas, *Chem. Mater.*, v. 22, p. 5216-5221 (2010). www.doi.org/10.1021/Cm1012119

- Kloutse, F. A.; Hourri, A.; Natarajan, S.; Benard, P.; Chahine, R.; Experimental benchmark data of CH₄, CO₂, N₂ binary and ternary mixtures adsorption on MOF-5, *Sep. Pur. Technol.*, v. 197, p. 228-236 (2018). www.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.013
- Kompitsas, M.; Baharis, C.; Pan, Z.; Rydberg states of zinc and measurement of the dipole polarizability of the Zn⁺ ion, Josa B., v. 11, p. 697–702 (1994). www.doi.org/10.1364/JOSAB.11.000697
- Krause, S.; Evans, J. D.; Bon, V.; Senkovska, I.; Coudert, F. X.; Többens, D. M.; Wallacher, D.; Grimm, N.; Kaskel, S.; The role of temperature and adsorbate on negative gas adsorption transitions of the mesoporous metal-organic framework DUT-49, *Faraday Discuss.*, v. 225, p. 168-183 (2021). www.doi.org/10.1039/d0fd00013b
- Krause, S.; Evans, J. D.; Bon, V.; Senkovska, I.; Ehrling, S.; Stoeck, U.; Yot, P. G.; Iacomi, P.; Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Coudert, F. X.; Kaskel, S.; Adsorption Contraction Mechanics: Understanding Breathing Energetics in Isoreticular Metal-Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C*, v. 122, p. 19171-19179 (2018). www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8c04549
- Kumar, K. V.; Charalambopoulou, G.; Kainourgiakis, M.; Stubos, A.; Steriotis, Th.; Insights on the physical adsorption of hydrogen and methane in UiO series of MOFs using molecular simulation, *Comp. Theor. Chem.*, v. 1061, p. 36-45 (2015). www.doi.org/10.1016/j.comptc.2015.03.007
- Kumar, P.; Kim, Ki-H.; Recent progress and innovation in carbon capture and storage using bioinspired materials, *App. Energy*, v. 172, p. 383-397 (2016). www.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.03.095
- Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, v. 402, p. 276-279 (1999). www.doi.org/10.1038/46248
- 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, *Coord. Chem. Rev.*, v. 255, p. 1791-1823 (2011). www.doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012
- Lifson, S.; Warshel, A.; Consistent Force Field for Calculations of Conformations, Vibrational Spectra, Enthalpies of Cycloalkane and nAlkane Molecules, *J. Chem. Phys.*, v. 49, p. 5116-5129 (1968). www.doi.org/10.1063/1.1670007

- Lin, K.-S.; Adhikari, A. K.; Ku, C.-N.; Chiang, C.-L.; Kuo, H.; Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage, *Inter. J. Hyd. Ener.*, v. 37, p. 13865-13871 (2012). www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.105
- Liu, C., Li, F., Ma, L.-P., & Cheng, H.-M.; Advanced Materials for Energy Storage, *Adv. Mat.*, v. 22, p. E28–E62 (2010). www.doi.org/10.1002/adma.200903328
- Liu, J.; Culp, J. T.; Natesakhawat, S.; Bockrath, B. C.; Zande, B.; Sankar, S. G.; Garberoglio, G.; Johnson, J. K.; Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu₃(BTC)₂: An Effective Activation Procedure, *J. Phys. Chem. C.*, v. 111, p. 9305-9313 (2007). www.doi.org/10.1021/jp071449i
- Liu, Y.; Liu, J.; Chang, M.; Zheng, C. ; Theoretical studies of CO₂ adsorption mechanism on linkers of metal-organic frameworks, *Fuel*, v. 95, p. 521-527 (2012). www.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.057
- Lorentz, H. A.; Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der Kinetischen Theorie der Gase, *Annal. Der Phys.*, v. 248, p. 127-136 (1881). www.doi.org/10.1002/andp.18812480110
- Luu, C. L.; Nguyen, T. T. V.; Nguyen, T.; Hoang, T. C.; Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂, *Adv. Nat. Sci. Nanotechnol.*, v. 6, p. 1-6 (2015). www.doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025004
- Maginn, E. J.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N.; Low-Occupancy Sorption Thermodynamics of Long Alkanes in Silicalite Via Molecular Simulation, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, v. 84, p. 2099-2105 (1994). [www.doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63771-4](http://www.doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63771-4)
- Maginn, E. J.; From Discovery to Data: What Must Happen for Molecular Simulation to Become a Mainstream Chemical Engineering Tool, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, v. 55, p. 1304-1310 (2009). www.doi.org/10.1002/aic.11932
- Maginn, E. J.; Shah, J. K.; Marin-Rimoldi, E.; Keene, B. P.; Khan, S.; Mullen, R. G.; Paluch, A.; Rai, N.; Romanielo, L.; Rosch, T.; Yoo, B.; Computational Atomistic Simulation Software At Notre Dame for Research Advances - Guide (2016). DOI: Não está disponível.
- Makrodimitis, K.; Papadopoulos, G.K.; Theodorou, D.N.; Prediction of Permeation Properties of CO₂ and N₂ through Silicate via Molecular Simulations, *Macromolecules.*, v. 105, p. 777–788 (2001). www.doi.org/10.1021/jp002866x

- Mantina, M.; Chamberlin, A.C.; Valero, R.; Cramer, C.J.; Truhlar, D.G.; Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group, *J. Phys. Chem. A.*, v.113, p. 5806–5812 (2009). www.doi.org/10.1021/jp8111556
- Martin, M. G.; Siepmann, J.I.; Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes, *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 2569-2577 (1998). www.doi.org/10.1021/jp972543+
- Maurin, G.; Role of molecular simulations in the structure exploration of Metal-Organic Frameworks: Illustrations through recent advances in the field, *C. R. Chimie*, v. 19, p. 207-215 (2016). www.doi.org/10.1016/j.crci.2015.07.013
- Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A., DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations, *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 8897-8909 (1990). www.doi.org/10.1021/j100389a010
- McCann, B. W.; Acevedo, O.; Pairwise alternatives to ewald summation for calculating long-range electrostatics in ionic liquids, *J. Chem. Theory Comp.*, v. 9, p. 944-950 (2013). www.doi.org/10.1021/ct300961e
- McDaniel, J. G.; Schmidt, J. R., Physically-Motivated Force Fields from Symmetry-Adapted Perturbation Theory, *J. Phys. Chem. A*, v. 117, p. 2053-2066 (2013). www.doi.org/10.1021/jp3108182
- McDaniel, J. G.; Schmidt, J. R., Robust, Transferable, and Physically Motivated Force Fields for Gas Adsorption in Functionalized Zeolitic Imidazolate Frameworks, *J. Phys. Chem. C.*, v.116, p. 14031-14039 (2012). www.doi.org/10.1021/jp303790r
- Mercado, R.; Vlaisavljevich, B.; Lin, L.-C.; Lee, K.; Lee, Y.; Mason, J. A.; Xiao, D. J.; Gonzalez, M. I.; Kapelewski, M. T.; Neaton, J. B.; Smit, B.; Force Field Development from Periodic Density Functional Theory Calculations for Gas Separation Applications Using Metal-Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C.*, v. 120, p. 12590-12604 (2016). www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03393
- Mie, G.; Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper, *Annalen der Physik*, v. 316, p. 657-697 (1903) www.doi.org/10.1002/andp.19033160802
- Millward, A. R.; Yaghi, O. M.; Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 127, p. 17998-17999 (2005). www.doi.org/10.1021/ja0570032

- Mirparizi, M.; Aski, F. S.; Interlayer shear effect on vibrational behavior of bilayer graphene using molecular mechanics simulation, Prop. Power. Resear., v. 3, p. 250-259 (2016).
www.doi.org/10.1016/j.jppr.2016.07.006
- Moosavi, S. M.; Chidambaram, A.; Talirz, L.; Haranczyk, M.; Stylianou, K. C.; Smit, B.; Capture chemical intuition in synthesis of metal-organic frameworks, Nat. Commun., v. 539, (2019). www.doi.org/10.1038/s41467-019-08483-9
- Murthy, C.S.; Singer, K.; Klein, M. L.; McDonald, I. R.; Pairwise additive effective potentials for nitrogen, Mol. Phys., v.41, p. 1387–1399 (1980).
www.doi.org/10.1080/00268978000103611
- Myers, A. L.; Monson, P. A.; Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment, Langmuir, v. 18, p. 10261-10273 (2002). www.doi.org/10.1021/la026399h
- Myers, A. L.; Monson, P. A.; Physical adsorption of gases: the case for absolute adsorption as the basis for thermodynamic analysis, Adsorption, v. 20, p. 591-622 (2014).
www.doi.org/10.1007/s10450-014-9604-1
- Nicholls, R. J.; Cazenave, A.; Sea-Level Rise and Its Impact on Coastal Zones, Science, v. 328, p. 1517-1520 (2010). www.doi.org/10.1126/science.1185782
- Øien, S.; Wragg, D.; Reinsch, H.; Svelle, S.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P.; Detailed Structure Analysis of Atomic Positions and Defects in Zirconium Metal-Organic Frameworks, Cryst. Growth Des., v. 14, p. 5370-5372 (2014).
www.doi.org/10.1021/cg501386j
- Øien-Ødegaard, S.; Bouchevrau, B.; Hylland, K.; Wu, L.; Blom, R.; Grande, C.; Lillerud, K. P.; UiO-67-type Metal–Organic Frameworks with Enhanced Water Stability and Methane Adsorption Capacity, Inorg. Chem., v. 55, p. 986–1991(2016).
www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02257
- Oppenheimer, M.; Global warming and the stability of the West Antarctic Ice Sheet, Nature, v. 393, p. 325-332 (1998). www.doi.org/10.1038/30661
- Orefuwa, S.; Iriowen, E.; Yang, H.; Wakefield, B.; Goudy, A.; Effects of nitro-functionalization on the gas adsorption properties of isoreticular metal-organic framework-eight (IRMOF-8), Micro. Meso. Mat., v. , p. 92-90 (2013).
www.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.04.023
- Ortiz, O. L.; Ramírez, L. D.; Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks – Properties, Types and Applications, Nova Science Publishers, New York, 2012. ISBN: 978-1-61470-899-5

- Pertsin, A. J.; Kitaigorodsky, A. I.; The Atom-Atom Potential Method – Applications to Organic Molecular Solids, Springer, New York, 1987. ISBN: 978-3-642-82712-9
- Pickett, S. D.; Nowak, A. K.; Thomas, J. M.; Cheetham, A. K.; Computer Simulation of the adsorption and diffusion of benzene in silicalite, theta-1, and a new zeolite, EU-1, Zeolites, v.9, p. 123-128 (1989). [www.doi.org/10.1016/0144-2449\(89\)90061-4](http://www.doi.org/10.1016/0144-2449(89)90061-4)
- Pillai, R. S.; Pinto, M. L.; Pires, J.; Jorge, M.; Gomes, J. R. B.; Understanding Gas Adsorption Selectivity in IRMOF-8 Using Molecular Simulation, ACS Appl. Mater. Interfaces, v. 7, p.624-637 (2015). www.doi.org/10.1021/am506793b
- Potoff, J. J.; Siepmann, J. I.; Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen, AIChE J., v. 47, p. 1676-1682 (2001). www.doi.org/10.1002/aic.690470719
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G.; MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID-PHASE EQUILIBRIA, Prentice Hall PTR, 3rd edition, New Jersey, 1999. ISBN: 0-13-977745-8
- Pubby, K.; Chawla, S.K.; Kaur, P.; Kaur, G.; Narang, S.B.; Effect of precursors on dielectric properties of Co-Zr doped strontium hexaferrites in 20 Hz – 120 MHz frequency range, Ferroelectrics., v. 505, p. 67–73 (2016). www.doi.org/10.1080/00150193.2016.1254526
- Quinn, B. M.; Dekker, C.; Lemay, S. G.; Electrodeposition of Noble Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes, J. Am. Chem. Soc., v. 127, p. 6146-6147 (2005). www.doi.org/10.1021/ja0508828
- Raabe, G.; Molecular Simulation Studies on Thermophysical Properties with application to Working Fluids, Springer, Singapore, 2017. ISBN: 978-981-10-3545-6
- Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M.; UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations, J. Am. Chem., v. 114, p. 10024-10035 (1992). www.doi.org/10.1021/ja00051a040
- Rappé, A. K.; Colwell, K. S.; Casewit, C. J., Application of a Universal Force Field to Metal Complexes, Inorg. Chem., v. 32, p. 3438-3450 (1993). DOI: 10.1021/ic00068a012
- Rohlf, J. W.; Modern Physics from a to Z0, Wiley, 1994. ISBN: 978-0-471-57270-1
- Romanuelo, L. L.; Pereira, M. G. M. V.; Arvelos, S.; Maginn, E. J.; Use of a New Size-Weighted Combining Rule to Predict Adsorption in Siliceous Zeolites, J. Chem. Eng. Data, v. 65, p. 1379-1395 (2020). www.doi.org/10.1021/acs.jced.9b00621

- Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science*, v. 300, p. 1127-1129 (2003). www.doi.org/10.1126/science.1083440
- Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science*, v. 300, p. 1127-1129 (2003). www.doi.org/10.1126/science.1083440
- Rostami, S; Pour, A. N.; Salimi, A.; Abolghasempour A.; Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks (MOFs): Effects of adsorbent architecture, *Int. J. Hyd. Energy*, v. 43, p. 7072-7080 (2018). www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.160
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, 2nd edition, New York, 2014. ISBN: 9780080970363
- Rowse, J. L. C.; Yaghi, O. M.; Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 1304-1315 (2006). www.doi.org/10.1021/ja056639q
- Rubes, M.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Grajciar, L.; Bludský, O.; Adsorption of Propane and Propylene on CuBTC Metal-Organic Framework: Combined Theoretical and Experimental Investigation, *J. Phys. Chem. C*, v. 117, p. 11159-11167 (2013). www.doi.org/10.1021/jp401600v
- Saha, D.; Bao, Z.; Jia, F.; Deng, S.; Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A, *Environ. Sci. Technol.*, v. 44, p. 1820-1826 (2010). www.doi.org/10.1021/es9032309
- Salles, F.; Ghoufi, A.; Maurin, G.; Bell, R. G.; Mellot-Draznieks, C.; Férey, G., Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO₂ Adsorption, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 47, p. 8487-8491 (2008). www.doi.org/10.1002/anie.200803067
- Sarkisov, L.; Duren, T.; Snurr, R. Q., Molecular modelling of adsorption in novel nanoporous metal-organic materials, *Mol. Phys.*, v. 102, p. 211-221 (2004). www.doi.org/10.1080/00268970310001654854
- Sarkisov, L.; Harrison, A.; Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials, *Molec. Sim.*, v. 37, p. 1248-1257 (2011). www.doi.org/10.1080/08927022.2011.592832

- Sarmiento-Perez, R. A.; Rodriguez-Albelo, L. M.; Gomez, A.; Autie-Perez, M.; Lewis, D. W.; Ruiz-Salvador, M.; Surprising role of the BDC organic ligand in the adsorption of CO₂ by MOF-5, *Micro. Meso. Mat.*, v. 163, p. 186-191 (2012). www.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.011
- Schmid, R.; Tafipolsky, M.; An Accurate Force Field Model for the Strain Energy Analysis of the Covalent Organic Framework COF-102, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, p. 12600-12601 (2008). www.doi.org/10.1021/ja804734g
- Shah, J.K.; Marin-Rimoldi, E.; Mullen, R.G.; Keene, B.P.; Khan, S.; Paluch, A.S.; Rai, N.; Romaniello, L.L.; Rosch, T.W.; Yoo, B.; Maginn, E.J.; Cassandra: An open source Monte Carlo package for molecular simulation, *J. Comput. Chem.* (2017). www.doi.org/10.1002/jcc.24807
- Sircar, S.; Myers, A. L.; Handbook of Zeolites Science and Technology - Gas Separation by Zeolites, ch. 22, Marcel Dekker, 2003. ISBN: 0-8247-4020-3
- Skouras, E. D.; Burganos, V. N.; Payatakes, A. C., Simulation of gas diffusion and sorption in nanoceramic semiconductors, *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 9244-9253 (1999). www.doi.org/10.1063/1.478848
- Slater, J.C.; Kirkwood, J.G.; The van der Waals Forces in Gases, *Phys. Rev.*, v. 37, p. 682–697 (1931). www.doi.org/10.1103/PhysRev.37.682
- Smit, B; den Ouden, J. J., Monte Carlo Simulations on the Relation between the Structure and Properties of Zeolites: The Adsorption of Small Hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, v.92, p. 7169-7171 (1988). www.doi.org/10.1021/j100337a004
- Spackman, M. A., The use of the promolecular charge density to approximate the penetration contribution to intermolecular electrostatic energies, *Chem. Phys. Lett.*, v. 418, p. 158-162 (2006). www.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.103
- Stauffer, P. H.; Keating, G. N.; Middleton, R. S.; Viswanathan, R. S.; Berchtold, K. A.; Singh, R. P.; Pawar, R. J.; Mancino, A.; Greening Coal: Breakthroughs and Challenges in Carbon Capture and Storage, *Environ. Sci. Technol.*, v. 45, p. 8597-8604 (2011). www.doi.org/10.1021/es200510f
- Stergiannakos, T.; Klontzas, E.; Tylianakis, E.; Froudakis, G. E.; Enhancement of CO₂ Adsorption in Magnesium Alkoxide IRMOF-10, *J. Phys. Chem. C*, v. 119, p. 22001-22007 (2015). www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05294
- Stone, E. J.; Lowe, J. A.; Shine, K. P.; The impact of carbon capture and storage on climate, *Energy Environ. Sci.*, v. 2, p. 81-91 (2009). www.doi.org/10.1039/B807747A

- Sumer, Z.; Keskin, S.; Ranking of MOF adsorbents for CO₂ Separations: A Molecular Simulation Study, Ind. Eng. Chem. Res., v. 55, p. 10404-10419 (2016). www.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02585
- Szulejko, J. E.; Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K.-H.; Global warming projections to 2100 using simple CO₂ greenhouse gas modeling and comments on CO₂ climate sensitivity factor, Atmos. Pollut. Resear., v. 8, p. 136-140 (2017). www.doi.org/10.1016/j.apr.2016.08.002
- Tafipolsky, M.; Amirjalayer, S.; Schmid, R., Ab Initio Parametrized MM3 Force Field for the Metal-Organic Framework MOF-5, J. Comp. Chem., v. 28, 1169-1176 (2007). www.doi.org/10.1002/jcc.20648
- Thomas, C. D.; Cameron, A.; Green, R. E.; Bakkenes, M.; Beaumont, L. J.; Collingham, Y. C.; Erasmus, B. F. N.; Siqueira, M. F.; Grainger, A.; Hannah, L.; Hughes, L.; Huntley, B.; van Jaarsveld, A. S.; Midgley, G. F.; Miles, L.; Ortega-Huerta, M. A.; Peterson, A. T.; Phillips, O. L.; Williams, S. E.; Extinction risk from climate change, Nature, v. 427, p. 145-148 (2004). www.doi.org/10.1038/nature02121
- 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 Appl. Chem., v. 87, p. 1051-1069 (2015). www.doi.org/10.1515/pac-2014-1117
- Valenzano, L.; Civalleri, B.; Chavan, S.; Palomino, G. T.; Areán, C. O.; Bordiga, S.; Computational and Experimental Studies on the Adsorption of CO, N₂, and CO₂ on Mg-MOF-74, J. Phys. Chem. C., v. 114, p. 11185-11191 (2010). www.doi.org/10.1021/jp102574f
- Vandenbrande, S.; Verstraelen, T.; Gutiérrez-Sevillano, J. J.; Waroquier, M.; Speybroeck, V. V., Methane Adsorption in Zr-Based MOFs: Comparison and Critical Evaluation of Force Fields, J. Phys. Chem. C, v. 121, p. 25309-25322 (2017). www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08971
- Vandenbrande, S.; Waroquier, M.; Speybroeck, V. V.; Verstraelen, T., The Monomer Electron Density Force Field (MEDFF): A Physically Inspired Model for Non-Covalent Interactions, J. Chem. Theory Comput., v. 13, p. 161-179 (2017). www.doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00969
- Vlugt, T. J. J.; Schenk, M., Influence of Framework Flexibility on the Adsorption Properties of Hydrocarbons in the Zeolite Silicalite, J. Phys. Chem. B., v. 106, p. 12757-12763 (2002). www.doi.org/10.1021/jp0263931

- Vujic, B.; Lyubartsev, A. P.; Transferable force-field for modeling CO₂, N₂, Ar and O₂ in all silica and Na⁺ exchanged zeolite, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, v. 24, p. 1–26 (2016). www.doi.org/10.1088/0965-0393/24/4/045002
- Walenszus, F.; Bon, V.; Evans, J. D.; Kaskel, S.; Dvoyashkin, M.; Molecular Diffusion in a Flexible Mesoporous Metal-Organic Framework over the Course of Structural Contraction, *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 11, p. 9696-9701 (2020). www.doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02745
- Walton, K.S.; Millward, A.R.; Dubbeldam, D.; Low, J.J.; Yaghi, O.M.; Snurr, R.Q.; Frost, H.; Understanding Inflections and Steps in Carbon Dioxide Adsorption Isotherms in Metal-Organic Frameworks, v. 130, p. 406–407 (2008). www.doi.org/10.1021/ja076595g
- Wang, B.; Huang, H.; Lv, X.-L.; Xie, Y.; Li, M.; Li, J.-R.; Tuning CO₂ Selective Adsorption over N₂ and CH₄ in UiO-67 Analogues through Ligand Functionalization, *Inorg. Chem.*, v. 53, p. 9254–9259 (2014). www.doi.org/10.1021/ic5013473
- Wang, H.; Bai, J. Q.; Yin, Y.; Wang, S. F.; Experimental and numerical study of SO₂ removal from CO₂/SO₂ gas mixture in a Cu-BTC metal organic framework, *J. Mol. Graph. Model.*, v. 96, p. 107533-107545 (2020). www.doi.org/10.1016/j.jmgm.2020.107533
- Weng, T.; Schmidt, J. R.; Flexible and Transferable ab Initio Force Field for Zeolitic Imidazolate Frameworks: ZIF-FF, *J. Phys. Chem.*, v.123, p. 3000-3012 (2019). www.doi.org/10.1021/acs.jpca.8b12311
- Westheimer, F. H., A Calculation of the Energy of Activation for the Racemization of 2,2'-Dibromo-4,4'Dicarboxy diphenyl, *J. Chem. Phys.*, v. 15, p. 252-260 (1947). www.doi.org/10.1063/1.1746491
- Wiersum, A.D.; Soubeyrand-Lenoir, E.; Yang, Q.; Moulin, B.; Guillerm, V.; Ben Yahia, M.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Miller, S.; Vagner, C.; Daturi, M.; Clet, G.; Serre, C.; Maurin, G.; Llewellyn, P.L.; An evaluation of UiO-66 for gas-based applications, *Chem. - An Asian J.*, v. 6, p. 3270–3280 (2011). www.doi.org/10.1002/asia.201100201
- Wu, H.; Chua, Y. S.; Krunglevuciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W.; Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 135, p. 10525-10532 (2013). www.doi.org/10.1021/ja404514r
- Xu, Q.; Zhong, C.; A General Approach for Estimating Framework Charges in Metal-Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C.*, v. 114, p. 5035-5042 (2010). www.doi.org/10.1021/jp910522h

- Xue, C.; Yang, Q.; Zhong, C.; Effects of the side pockets on gas separation in metal- organic framework Cu-BTC : a molecular simulation study, Mol. Simul., p. 1249–1255 (2009).
www.doi.org/10.1080/08927020902988865
- Yang, Q.; Guillerm, V.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Zhong, C.; Devic, T.; Serre, C.; Maurin, G.; CH4 storage and CO2 capture in highly porous zirconium oxide based metal-organic frameworks, Chem. Commun., v. 48. P. 9831-9833 (2012).
www.doi.org/10.1039/c2cc34714h
- Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Jobic, H.; Guillerm, V.; Serre, C.; Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Understanding the Thermodynamic and Kinetic Behavior of the CO₂/CH₄ Gas Mixture within the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66(Zr): A Joint Experimental and Modeling Approach, J. Phys. Chem. C., v. 115, p. 13768-13774 (2011).
www.doi.org/10.1021/jp202633t
- Yang, Q.; Xu, Q.; Liu, B.; Zhong, C.; Smit, B.; Molecular Simulation of CO₂/H₂ Mixture Separation in Metal-organic Frameworks: Effect of Catenation and Electrostatic Interactions, Chin. J. Chem. Eng., v. 17, p. 781-790 (2009). [www.doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60277-3](http://www.doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60277-3)
- Yang, Q.; Zhong, C.; Chen, J.-F.; Computational Study of CO₂ Storage in Metal–Organic Frameworks, J. Phys. Chem. C. v. 112, p. 1562–1569 (2008).
www.doi.org/10.1021/jp077387d
- Yang, Q.; Zhong, C.; Molecular Simulation of Carbon Dioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in Metal-Organic Frameworks, J. Phys. Chem. B, v. 110, p. 17776-17783 (2006). www.doi.org/10.1021/jp062723w
- Yang, R. T.; Adsorbents – Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003. ISBN: 9780471444091
- Yashonath, S.; Thomas, J. M.; Nowak, A. K.; Cheetham, A. K., The siting, energetics and mobility of saturated hydrocarbons inside zeolitic cages: methane in zeolite Y, Nature, v. 331, p. 601-604 (1988). www.doi.org/10.1038/331601a0
- Yoon, H. C.; Rallapalli, P. B. S.; Han, S. S.; Beum, H. T.; Jung, T. S.; Cho, D. W.; Ko, M.; Kim, J.-N.; Micro- and mesoporous CuBTCs for CO₂/CH₄ separation, Korean J. Chem. Eng., v. 32, p. 2501-2506 (2015). www.doi.org/10.1007/s11814-015-0088-9
- Zafar, F.; Sharmin, E.; Metal-Organic Frameworks, ExLi4EvA , 2016. ISBN: 978-953-51-2663-8

- Zhang, X.; Zhang, X.; Dong, H.; Zhao, Z.; Zhang, S.; Huang, Y.; Carbon capture with ionic liquids: overview and progress, Energy Environ. Sci., v. 5, p.6668-6681 (2012). www.doi.org/10.1039/C2EE21152A
- Zhang, Z.; Duan, Z.; An optimized molecular potential for carbon dioxide, J. Chem. Phys., v. 122, p. 214507-214522 (2005). www.doi.org/10.1063/1.1924700
- Zheng, C.; Liu, D.; Yang, Q.; Zhong, C.; Mi, J.; Computational Study on the Influences of Framework Charges on CO₂ Uptake in Metal-Organic Frameworks, Ind. Eng. Chem. Res., v.48, p. 10479-10484 (2009). www.doi.org/10.1021/ie901000x
- Zhong, S.; Wang, Q.; Cao, D.; ZIF-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbons for Xe Adsorption and Separation, Nature, p. 1-6 (2016). www.doi.org/10.1038/srep21295

CAPÍTULO 8

ANEXOS

Régressão dos dados experimentais para cada adsorvente.

Dado exp. Millward et al., 2005: Adsorção de CO₂ em IRMOF-1 a 298 K.

$y = f(x)$	x^3	x^2	x^1	x^0	R^2
$P \leq 10,4$ bar	0,0012	0,0159	0,8613	0,0344	0,9999
$P > 10,4$ bar	-	0,0577	2,5527	-8,1309	0,9993

Dado exp. Kloutse et al., 2018: Adsorção de CH₄ em IRMOF-1 a 297 K.

$y = f(x)$	x^3	x^2	x^1	x^0	R^2
Todo intervalo de P	-	-0,0025	0,3268	0,2181	0,9995

Dado exp. Kloutse et al., 2018: Adsorção de N₂ em IRMOF-1 a 297 K.

$y = f(x)$	x^3	x^2	x^1	x^0	R^2
Todo intervalo de P	-	-0,0006	0,1208	0,0509	0,9982

Dado exp. Wiersum et al., 2013: Adsorção de CO₂ em UiO-66 a 303 K.

$y = f(x)$	x^3	x^2	x^1	x^0	R^2
Todo intervalo de P	0,0023	-0,0895	1,2256	0,6329	0,9937

Dado exp. Abid et al., 2012: Adsorção de CH₄ em UiO-66 a 273 K.

$y = f(x)$	x^3	x^2	x^1	x^0	R^2
Todo intervalo de P	0,0038	-0,0797	0,7845	0,1295	0,9986

Dado exp. Cmarik et al., 2012: Adsorção de N₂ em UiO-66 a 298 K.

$y = f(x)$	x^3	x^2	x^1	x^0	R^2
Todo intervalo de P	-	-0,0068	0,1396	0,0027	0,9996

Dado exp. Øien-Ødegaard et al., 2016: Adsorção de CO₂ em UiO-67 a 298 K.

y = f(x)	x ³	x ²	x ¹	x ⁰	R ²
Todo intervalo de P	0,0004	-0,0369	1,3067	0,2461	0,9996

Dado exp. Øien-Ødegaard et al., 2016: Adsorção de CH₄ em UiO-67 a 298 K.

y = f(x)	x ³	x ²	x ¹	x ⁰	R ²
Todo intervalo de P	0,00002	-0,0043	0,2995	0,1458	0,9993

Dado exp. Wang et al., 2014: Adsorção de N₂ em UiO-67 a 298 K.

y = f(x)	x ³	x ²	x ¹	x ⁰	R ²
Todo intervalo de P	-	-	0,1238	0,0029	0,9992

Dado exp. Karra et al., 2010: Adsorção de CO₂ em HKUST-1 a 298 K.

y = f(x)	x ³	x ²	x ¹	x ⁰	R ²
Todo intervalo de P	0,0027	-0,1325	2,2001	1,9829	0,9886

Dado exp. Hamon et al., 2010: Adsorção de CH₄ em HKUST-1 a 303 K.

y = f(x)	x ³	x ²	x ¹	x ⁰	R ²
Todo intervalo de P	0,00001	-0,0122	0,5443	0,4396	0,9994

Dado exp. Zhong et al., 2016: Adsorção de N₂ em HKUST-1 a 298 K.

y = f(x)	x ³	x ²	x ¹	x ⁰	R ²
Todo intervalo de P	-	-0,0288	0,2886	-0,001	0,9999

Dado exp Cavka et al., 2014: Adsorção de CO₂ em DUT-52 a 298 K.

y = f(x)	x ⁴	x ³	x ²	x ¹	x ⁰	R ²
Todo intervalo de P	-0,00004	0,0029	-0,077	1,0951	0,3813	0,9978

Dado exp Cavka et al., 2014: Adsorção de CH₄ em DUT-52 a 298 K.

y = f(x)	x ⁴	x ³	x ²	x ¹	x ⁰	R ²
Todo intervalo de P	-	0,00002	-0,0038	0,2402	0,4600	0,9946

Dado exp Millward et al., 2005: Adsorção de CO₂ em IRMOF-11 a 298 K.

$y = f(x)$	x^4	x^3	x^2	x^1	x^0	R^2
Todo intervalo de P	-0,00002	0,002	-0,089	1,8735	-0,6957	0,9993

SARAH ARVELOS
THALLES SENNA DIÓGENES
CARLA EPONINA HORI
LUCIENNE LOBATO
ROMANIELO

Faculdade de Engenharia Química,
Universidade Federal de
Uberlândia, Uberlândia, MG, Brazil

SCIENTIFIC PAPER

UDC 66.081.3.54:519.87

ADSORPTION OF CO₂, N₂, CH₄ AND THEIR MIXTURES ON SILICALITE: A CRITICAL EVALUATION OF FORCE FIELDS

Article Highlights

- Compilation of force fields for simulation of CO₂, N₂ and CH₄ adsorption on all-silica zeolites
- Force fields that account for Coulombic charges, and those that do not
- Silicon atoms were considered as interaction centers and not
- Ability of the selected force fields to predict the behavior of adsorbed mixtures

Abstract

The use of molecular simulation has been growing in the field of engineering, fueled not just by the advances in computational power but also on the availability of reliable software. One potential use of molecular simulation is related to the screening of materials for a specific application. The reliability of molecular simulation results depends on the trustworthiness of the force field used, which for engineering purposes should be as simple as possible. This work provides an evaluation of the potential accuracy cost of using simple generic force fields to predict the adsorption of CO₂, CH₄, N₂ and their mixtures on MFI. We employed the GCMC technique for this investigation. Different models and force fields to describe adsorbates and adsorbent were tested. The force fields performances were estimated through comparison with available adsorption experimental data. Transferability was evaluated on the prediction of pure and mixtures adsorption on CHA, LTA and FER. The results showed that a simple force field presented similar performance when compared to a more sophisticated one.

Keywords: adsorption, force field, GCMC, silicalite, TraPPEzeo.

The removal of CO₂ from a variety of industrial gases is a key step for the development of an environmentally friendly energy sector. In the industry of landfill and natural gases, a large amount of methane and carbon dioxide are mixed with nitrogen and other gases. Also, many processes require the final separation of binary mixtures such as CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CH₄/N₂ leading to intense research to find highly selective materials. Nowadays, among the most investigated materials to apply in adsorption separation technology are metal-organic frameworks

(MOFs) and zeolites. Among the zeolites, the high silica MFI zeolite has been extensively investigated [1-3]. This kind of solid, over the past twenty years, has been considered the standard framework to investigate the mechanism of separation of gas mixtures by zeolitic materials [4].

Experimental and theoretical studies about the adsorption of pure CO₂, N₂ and CH₄ on MFI-type zeolite have been intensively reported [5-13]. However, the number of experimental and theoretical data of binary and ternary mixtures adsorption is still much lower [6,8,11,12,14-16]. Many of these authors tested classical models such as the ideal adsorbed theory (IAST) to predict the mixture adsorption behavior of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CH₄/N₂, without achieving quantitative predictions. This fact reinforces the need to search for new tools/models to predict the adsorptive behavior of gas mixtures. Among the molecular simulation techniques, the Monte Carlo method is

Correspondence: L.L. Romanielo, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Campus Santa Mônica, CEP 38408-144, Uberlândia, MG, Brazil.

E-mail: lucienne@ufu.br

Paper received: 28 April, 2019

Paper revised and accepted: 13 February, 2020

<https://doi.org/10.2298/CICEQ190428011A>

especially useful on phase equilibria computation. Many studies already demonstrated that Monte Carlo simulation is a suitable method for investigating the sorption of gases on zeolites [17] and other materials. Ideally, molecular simulation studies can save expensive or very time-consuming experiments.

June and coworkers [18] developed one of the first force fields to model adsorption of alkanes on silicalite. The authors used the Slater-Kirkwood approximation to calculate the van der Waals forces and consequently the LJ parameters. The authors described the zeolite using the Kiselev model [19], which considers just the oxygen atoms as force centers. Later, Makrodimitris *et al.* [9] proposed the accounting electrostatic interaction by partial charges based on the Mulliken charges. The authors evaluated the adsorption of CO₂ and N₂ on different morphologies of silicalite. Smit and coworkers [20,21] proposed a very popular force field to predict hydrocarbons adsorption on zeolites. They also used a Kiselev model and tuned the Lennard-Jones parameters to describe a set of representative hydrocarbons adsorption. Bai *et al.* [22] proposed a force field named TraPPEzeo, including the silicon atom as an interaction center on zeolite structure. The authors then optimized the Lennard-Jones parameters and charges of zeolite atoms, using the Lorentz-Berthelot mixing rule, to describe the adsorption of alkanes, CO₂ and alcohols on several all-silica zeolites. Vujic and Lyubartsev [13] proposed a transferable force field to describe CO₂, N₂, O₂ and Ar adsorption on all silica and Na⁺ exchange zeolites, including also the silicon atoms as short-range interaction centers. The parameters for the zeolite framework atoms were optimized based on the description of a selected set of pure component isotherms on several zeolites. Other force fields have been proposed in order to fit a specific set of experimental data [23–26]. The variability of models and parameters for gases and zeolites makes difficult the choice of the best way to model the adsorption of CO₂, N₂ and CH₄. In addition, there are few studies involving the evaluating of these models on predicting mixtures adsorption.

Therefore, the purpose of this study was to present an overview of pure CO₂, N₂ and CH₄ and mix-

tures adsorption behavior on silicalite-1 using different models/force fields. We employed the GCMC technique for this investigation. We intend to shed light on the use of force fields with or without atomic explicit charges. Additionally, we aim to explore the transferability of the force fields tested to other all-silica LTA, CHA and FER zeolites.

DETAILS OF MODELS AND COMPUTATIONAL METHOD

Table 1 presents information about the structural/geometric dimensions of zeolites used in this work, with respective reference, and the dimension of supercells. The number of unit cells (*uc*) used are in agreement with other studies related to molecular simulations [22,27].

Two main models were selected to represent the zeolites. Table 2 presents the models with force field parameters values and given name. One of them is the Kiselev model [19] which considers just the oxygen atoms of zeolite as centers of short-range interaction. The other one places interaction sites on zeolitic oxygen and silicon as proposed by Watanabe *et al.* [30]. The Kiselev model was tested without electrostatic interaction as proposed by June *et al.* [18] and also accounting for the long-range interactions with two different sets of charges. The charges tested were those proposed by Makrodimitris *et al.* [9] and Bai *et al.* [22]. The model which considers the oxygen and silicon atoms as interaction centers was tested using two different sets of parameters, suggested by Bai *et al.* [22] and by Vujic and Lyubartsev [13]. The differences in the force field parameters values come from the data set used to optimize them. While Bai *et al.* [22] searched for a generic force field using a wide group of molecules, including propane, *n*-heptane, CO₂ and ethanol, Vujic and Lyubartsev [13] proposed a specific force field to predict adsorption of CO₂, N₂, O₂ and Ar on zeolites.

The parameters for all models/force fields of the adsorbates tested are presented in Table 3 along with the acronyms used and respective references. The united atom (UA) and all-atom models were tested on CO₂ representation. The discharged spherical particle

Table 1. Zeolites structures used in this work

Zeolite	Crystalline form	Lattice parameters, Å			Supercell	Reference
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
MFI	Orthorhombic	20.04	19.92	13.42	3×3×3	Olson <i>et al.</i> [28]
LTA	Cubic	11.92	11.92	11.92	4×4×4	IZA-IC [29]
CHA	Hexagonal	13.68	13.68	14.77	4×4×4	IZA-IC [29]
FER	Orthorhombic	19.02	14.30	7.54	4×4×4	IZA-IC [29]

Table 2. Zeolite model/force field tested

Model	Force field parameters				Reference	Name
	Atom	ϵ_{AB}/k (K)	σ_{AB} (Å)	q (e)		
Kiselev	O	89.6	2.806	0.0	June <i>et al.</i> [18]	KJ
	Si	0.0	0.0	0.0		
Kiselev	O	89.6	2.806	-1.0	Makrodimitris <i>et al.</i> [9]	KJC1
	Si	0.0	0.0	+2.0		
Kiselev	O	89.6	2.806	-0.75	This work	KJC2
	Si	0.0	0.0	+1.5		
All-atom	O	53.0	3.30	-0.75	Bai <i>et al.</i> [22]	TraZ
	Si	22.0	2.31	+1.5		
All-atom	O	52.0	3.011	-0.7065	Vujic and Lyubartsev [13]	VL
	Si	31.98	2.97	+1.4130		

Table 3. Force field parameters for the adsorbates

Molecule	Model	Name	Atom or pseudo-atom	Force field parameters			Ref.
				ϵ_{AB}/k (K)	σ_{AB} (Å)	q (e)	
CO ₂	United atom	UA	CO ₂	236.10	3.72	-	Iwai <i>et al.</i> [31]
	All-atom	Tra	C	27.0	2.80	0.7	Potoff and Siepmann [35]
			O	79.0	3.05	-0.35	
	All-atom	AA	C	28.129	2.757	0.6512	Harris and Yang [33]
			O	80.507	3.033	-0.3256	
N ₂	Two sites	2S	N	36.2	3.2987	-	Makrodimitris <i>et al.</i> [9]
	Three sites	3S1	N	36.0	3.31	-0.482	Potoff and Siepmann [35]
			D ¹	0.0	0.0	0.964	
	Three sites	3S2	N	36.4	3.32	-0.482	Jiang and Sandler [37]
			Dummy atom (D)	0.0	0.0	0.964	
CH ₄	United atom	UA	CH ₄	148.0	3.73	-	Martin and Siepmann [38]

model (UA) with parameters proposed by Iwai *et al.* [31] is a low-cost computational model and already yielded good results for bulk thermodynamic properties [31,32]. The all-atom model with the addition of partial charges, to represent the CO₂ quadrupole moment, is one of the most used models to represent the bulk and adsorbed CO₂ [33,34]. The parameters set proposed by Potoff and Siepmann [35] and by Harris and Yang [33] were tested. Two different models were also used to represent the nitrogen molecule. One of them is an all-atom model, named two sites (2S), with force field proposed by Makrodimitris *et al.* [9]. The other one, which includes a dummy atom, named three sites (3S), is the model originally proposed by Murthy *et al.* [36]. Two different sets of force field parameters were tested. They are those proposed by Potoff and Siepmann [35] and by Jiang and Sandler [37], named in this work as 3S1 and 3S2, respectively. Regarding CH₄, just the united atom (UA) was tested [38], since this simple model has been used with success to predict the adsorption of methane on many adsorbents [39,40]. There are

some other useful configurations to represent the CH₄ molecule as fully atomistic force fields (as OPLS-AA and TraPPE-EH) [35], however, due to the complex task already proposed to CO₂ and N₂, we simply simulated only one force field for CH₄.

Cassandra software V.1.2 [41], which presents a sophisticated algorithm to efficiently sample the movements, was used to perform GCMC simulations. The interaction between the atoms was described by pairwise-additive LJ 12-6 and Coulomb terms:

The intermolecular potential energy (U_{INTER}) was accounted by:

$$U_{INTER} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi E_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

where ϵ_{ij} and σ_{ij} are the energy and size parameters for LJ potential. q_i and q_j are the partial charges of atoms i and j , and r_{ij} is the distance between center atoms. E_0 is the vacuum permittivity. In this work, the electrostatic interactions were calculated using Ewald summation if necessary.

The LJ parameters for unlike atoms were evaluated using standard Lorentz-Berthelot combining rules:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (3)$$

The same probability of movement (translation, rotation, insertion and deletion) was used in all GCMC simulations. Probabilities of 34% for translation and 33% for insertion and deletion were used for molecules represented by the United Atom model. For molecules modeled with 2 and 3 interaction sites, the probabilities used were 25% for translation, rotation, insertion and deletion. Up to 6×10^6 Monte Carlo steps were used in the equilibration and production periods. To estimate the uncertainties on the simulations, three independent simulations were performed for all systems. The value of the adsorbate chemical poten-

tial at each temperature and pressure was obtained from independent GCMC fluid phase simulation, as described by Shah *et al.* [41].

Table 4 presents the experimental data select to evaluate the models [5,12,14-16,30,42-47], highlighting the presence of binder and technique employed. We used the experimental data reported in literature, without any change, to fit the isotherm model. The experimental adsorption isotherms were not converted into absolute adsorption values since there is a lack of experimental information to do that. The difference between absolute and excess adsorption values is more significant at high pressure and low temperatures. Most of experimental data used are not in these conditions. Figure 1 (and additional supplementary material available from authors upon request) present some available data of CO₂ and N₂ isotherms on MFI [10,12,15,30,43,46,48-53]. Despite close temperatures, deviations among experimental data up to 0.2 mmol g⁻¹ can be observed. These uncertainties must be considered in the force field evaluation.

Table 4. Experimental data used to evaluate the tested models/force fields

Adsorbate	Zeolite	Reference	T(K)	Si/Al	Binder content (%)	Experimental apparatus
CO ₂	MFI	Babarao <i>et al.</i> [43]	300	∞	-	-
		Sun <i>et al.</i> [49]	308	∞	-	Gravimetric
		Li and Tezel [15]	313	∞	20	Concentration pulse chromatographic
		Yang <i>et al.</i> [50]		1350	-	Gravimetric
		Sun <i>et al.</i> [49]	353	∞	-	Gravimetric
	LTA	Palomino <i>et al.</i> [44]	303	∞	-	Volumetric
		CHA	Miyamoto <i>et al.</i> [45]	313	∞	Volumetric and gravimetric combined
	FER	Pham <i>et al.</i> [10]	303	∞	-	Volumetric
		MFI	Watanabe <i>et al.</i> [30]	298	∞	-
		Vaidya [46]	308	∞	20	Volumetric
N ₂	MFI	Li and Tezel [15]	313	∞	20	Concentration pulse chromatographic
		Yang <i>et al.</i> [50]		1350	-	Gravimetric
		CHA	Miyamoto <i>et al.</i> [45]	313	∞	Volumetric and gravimetric combined
		FER	Pham <i>et al.</i> [10]	303	∞	Volumetric
	CHA	Sun <i>et al.</i> [49]	277	∞	-	Gravimetric
		Babarao <i>et al.</i> [43]	300	∞	-	-
		Li and Tezel [14]	313	∞	20	Concentration pulse chromatographic
	CH ₄	Yang <i>et al.</i> [50]		1350	-	Gravimetric
		Zhu <i>et al.</i> [53]	373	∞	-	Tapered element oscillating microbalance
		LTA	Palomino <i>et al.</i> [44]	303	∞	Volumetric
CO ₂ +N ₂	CHA	Maghsoudi <i>et al.</i> [47]	298	∞	-	Volumetric
		FER	Savitz <i>et al.</i> [6]	309	22	Volumetric and gravimetric combined
	MFI	Li and Tezel [15]	313	∞	20	Concentration pulse chromatographic
		Hefti <i>et al.</i> [12]	298	200	15-25	Gravimetric
		CHA	Miyamoto <i>et al.</i> [45]	313	∞	Volumetric and gravimetric combined
CO ₂ +CH ₄	MFI	Li and Tezel [14]	313	∞	20	Concentration pulse chromatographic
		Ohlin <i>et al.</i> [42]	308	130	-	Gravimetric
	CHA	Vaidya [46]	308	∞	20	Concentration pulse chromatographic
CH ₄ +N ₂	MFI	Li and Tezel [16]	313	∞	20	Volumetric

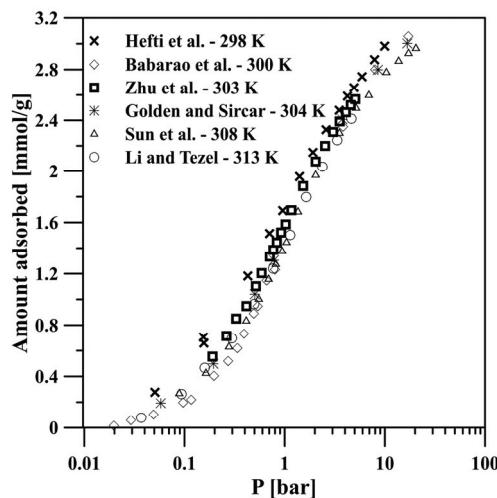


Figure 1. Pure carbon dioxide adsorption isotherms on silicalite: comparison among literature data. Experimental data of different sources: Hefti *et al.* [12]; Babarao *et al.* [43]; Zhu *et al.* [53]; Golden and Sircar [48]; Sun *et al.* [49]; Li and Tezel [15].

The models and force fields used were evaluated based on the agreement with pure and mixture adsorption experimental data. The name used to indicate each model combination tested is the sum of the names to describe the adsorbates (see Table 3) and zeolite (see Table 2). For instance, in CO₂ adsorption the name TraKJC1 indicates that the all-atom TraPPE force field was used to describe CO₂ while to describe the zeolite, the Kiselev model was used with LJ parameters proposed by June *et al.* [18] and charges proposed by Makrodimitris *et al.* [9]. In order to get numerical results to compare the models and force fields performance, the selected experimental isotherm data of pure components (CO₂, CH₄, and N₂) were fitted by Langmuir isotherm:

$$N = \frac{N_{\max} KP\varphi}{1 + KP\varphi} \quad (4)$$

where N is the amount adsorbed, N_{\max} and K are the parameters related to the maximum capacity and Henry's coefficient, respectively, and φ is the fugacity coefficient, evaluated by the Peng-Robinson equation [54].

RESULTS AND DISCUSSION

Adsorption of pure gases on MFI, LTA, CHA and FER zeolites

The experimental data of CO₂, N₂ and CH₄ adsorption on MFI, LTA, and CHA zeolites were re-calculated from Langmuir fits, which agreed well ($R^2 > 0.99$) with the actual measurements. This procedure permits a direct calculation of the relative error between simulation and experiment for each pressure point. The Langmuir parameters with respective R^2 are shown in Table 5. The results of all simulations using the set of combinations of models/force fields expressed in terms of relative mean deviation (RMD) related to the Langmuir fit are presented in Table 6. We evaluated the RMD of Langmuir isotherms fitting. Based on the confidence interval (p -level lower than 0.05), we observed that the RMD presented in this work in Table 6 can vary up to $\pm 3.5\%$. We also conducted a study of GCMC simulation uncertainties performing 3 independent runs for each point. The standard deviation observed varies from 0.1 to 0.8% of the average values. The larger percentage deviation was observed at very low pressure, where the adsorbed amount was also very low.

Table 5. Langmuir parameters fitted for CO₂, N₂, and CH₄ isotherms

Zeolite	Parameter	T (K)								
		277	298	300	303	308	309	313	353	373
CO ₂										
MFI	K (bar)	-	-	0.6349	-	0.9586	-	0.9007 ^a /0.7603 ^b	0.3077	-
	N_{\max} (mmol g ⁻¹)	-	-	3.3740	-	3.0055	-	2.9995 ^a /3.0449 ^b	2.8329	-
	R^2	-	-	0.9996	-	0.9985	-	0.9991 ^a /0.9965 ^b	0.9985	-
LTA	K (bar)	-	-	-	0.0494	-	-	-	-	-
	N_{\max} (mmol g ⁻¹)	-	-	-	22.7327	-	-	-	-	-
	R^2	-	-	-	0.9981	-	-	-	-	-
CHA	K (bar)	-	-	-	-	-	-	0.3531	-	-
	N_{\max} (mmol g ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	5.8167	-	-
	R^2	-	-	-	-	-	-	0.9987	-	-
FER	K (bar)	-	-	-	1.6404	-	-	-	-	-
	N_{\max} (mmol g ⁻¹)	-	-	-	2.6169	-	-	-	-	-
	R^2	-	-	-	0.9993	-	-	-	-	-

Table 5. Continued

Zeolite	Parameter	T(K)								
		277	298	300	303	308	309	313	353	373
N ₂										
MFI	K(bar)	-	0.0632	-	-	0.08419	-	0.1513 ^a / 0.0794 ^b	-	-
	N _{max} (mmol g ⁻¹)	-	2.0210	-	-	2.1642	-	1.6770 ^a / 2.4238 ^b	-	-
	R ²	-	0.9987	-	-	0.9992	-	0.9988 ^a / 0.9956 ^b	-	-
CHA	K(bar)	-	-	-	-	-	-	0.0382	-	-
	N _{max} (mmol g ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	2.2188	-	-
	R ²	-	-	-	-	-	-	0.9989	-	-
FER	K(bar)	-	-	-	0.2675	-	-	-	-	-
	N _{max} (mmol g ⁻¹)	-	-	-	0.8256	-	-	-	-	-
	R ²	-	-	-	0.9915	-	-	-	-	-
CH ₄										
MFI	K(bar)	0.5563	-	0.4234	-	-	-	0.3332 ^c / 0.2454 ^b	-	0.0799
	N _{max} (mmol g ⁻¹)	2.87233	-	2.6859	-	-	-	2.3510 ^c / 2.6652 ^b	-	2.4716
	R ²	0.9991	-	0.9973	-	-	-	0.9959 ^c / 0.9976 ^b	-	0.9999
LTA	K(bar)	-	-	-	0.0621	-	-	-	-	-
	N _{max} (mmol g ⁻¹)	-	-	-	5.6228	-	-	-	-	-
	R ²	-	-	-	0.9991	-	-	-	-	-
CHA	K(bar)	-	0.2914	-	-	-	-	-	-	-
	N _{max} (mmol g ⁻¹)	-	2.1452	-	-	-	-	-	-	-
	R ²	-	0.9978	-	-	-	-	-	-	-
FER	K(bar)	-	-	-	-	-	1.0118	-	-	-
	N _{max} (mmol g ⁻¹)	-	-	-	-	-	1.7662	-	-	-
	R ²	-	-	-	-	-	0.9995	-	-	-

^aExperimental data from [15], ^b[50]^c and from [14]Table 6. Relative mean deviation (RMD, %) for all set of models and force fields used to predict CO₂, N₂ and CH₄ adsorption

Adsorbate	Zeolite	T(K)	Experimental data	Combination of models; force field				
				UAKJ	TraKJC1	TraKJC2	TraTraZ	AAVL
CO ₂	MFI	300	Babarao <i>et al.</i> [43]	4.8	41	4.8	9.7	33
		308	Sun <i>et al.</i> [49]	4.4	19	8.0	2.7	13
		313	Li and Tezel [15]	20	11	23	12	20
			Yang <i>et al.</i> [50]	15	16	18	7	25
		353	Sun <i>et al.</i> [49]	12	8.8	23	19	9.7
	LTA	303	Palomino <i>et al.</i> [44]	15	14	21	4.9	35
		313	Miyamoto <i>et al.</i> [45]	22	17	13	25	12
	FER	303	Pham <i>et al.</i> [10]	16	25	44	43	7.1
				2SKJ	3S1KJC1	3S1KJC2	3S1TraZ	3S2VL
N ₂	MFI	298	Watanabe <i>et al.</i> [30]	31	11	1.4	36	75
		308	Vaidya [46]	55	29	35	14	10
		313	Li and Tezel [15]	68	49	53	37	14
			Yang <i>et al.</i> [50]	64	43	46	28	20
	CHA	313	Miyamoto <i>et al.</i> [45]	13	6.7	8.6	4.2	71
		303	Pham <i>et al.</i> [10]	44	41	43	22	15
				UAKJ	UATraZ	UAVL	-	-

Table 6. Continued

Adsorbate	Zeolite	<i>T</i> (K)	Experimental data	Combination of models; force field				
				UAKJ	TraKJC1	TraKJC2	TraTraZ	AAVL
CH ₄	MFI	277	Sun <i>et al.</i> [49]	21	2.8	13	-	-
		300	Babarao <i>et al.</i> [43]	34	14	3.7	-	-
		313	Li and Tezel [14]	41	16	8.8	-	-
			Yang <i>et al.</i> [50]	37	9	18	-	-
		373	Zhu <i>et al.</i> [53]	37	12	18	-	-
	LTA	303	Palomino <i>et al.</i> [44]	15	58	93	-	-
	CHA	298	Maghsoudi <i>et al.</i> [47]	26	5.5	19	-	-
	FER	309	Savitz <i>et al.</i> [6]	58	39	16	-	-

Figure 2 presents the results obtained during the simulations of CO₂ adsorption on MFI at 308 K and on LTA at 303 K. The results are compared to experimental data collected from the literature. Regarding the adsorption on MFI, on some occasions, the models achieved errors smaller than the measurements uncertainties (<5%). However, all the models were able to represent well the qualitative behavior of CO₂ adsorption on MFI.

The relative predictive success of UAKJ combination of models is unexpected since many discussions found in the literature consider that accounting the for Coulombic interactions, related to the CO₂ quadrupole moment, is mandatory to properly represent the CO₂ adsorption on zeolites [55]. Obviously, the higher values of LJ parameters used on CO₂ united atom model (UA) were able to mimic the strong intermolecular interaction between CO₂ and MFI.

In order to assess if the results can be extended to other all silica zeolites structures, simulations were executed using all-silica LTA, CHA and FER zeolites.

Figure 1b presents the results obtained for CO₂ adsorption on LTA at 303 K along with experimental data reported by Palomino *et al.* [44] and Langmuir fit. According to Table 5, all combinations of models/force field used are in a good agreement with the experimental data over the range of pressures investigated. It is important to highlight that all models agreed qualitatively with the simulation did by Fischer and Bell [56] that introduced a zeolite force field tuning the LJ parameters and charges to optimize the description of CO₂ adsorption on all-silica zeolites, including LTA.

The results obtained by GCMC using the set of combination of models/force fields to predict CO₂ adsorption on CHA at 313 K are displayed in Figure S2 along with experimental data reported by Fang *et al.* [57], Miyamoto *et al.* [45] (at 313 K), and also by Maghsoudi *et al.* [47] (at 298 K). The combination of TraPPE models (TraTraZ) which got the best performance for CO₂ on LTA did not have the same capability for CHA and FER.

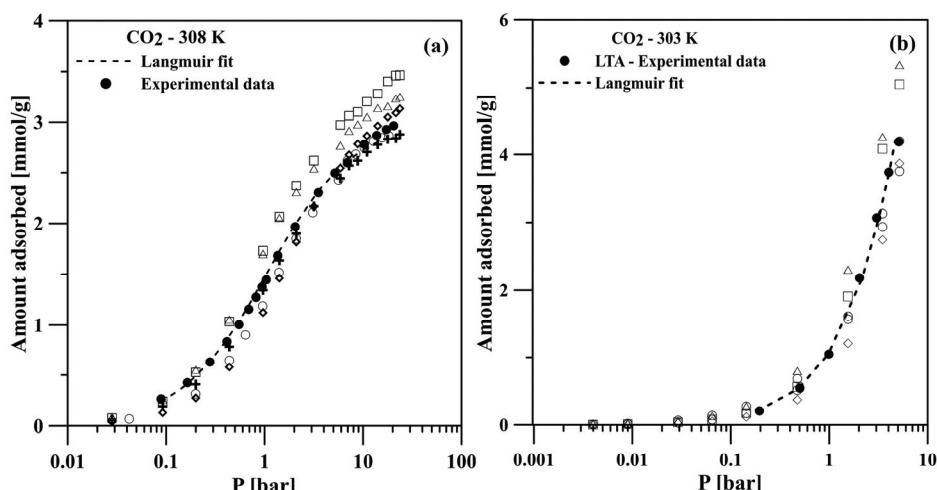


Figure 2. Previous experimental data of CO₂ adsorption: on a) MFI [49] and b) LTA [44] zeolites. Results simulated at this work using different combination of models/force fields: ○ - UAKJ; □ - TraKJC1; △ - TraKJC2; ♦ - TraTraZ; △ - AAVL.

Ideally, a good force field should present a reasonable prediction and low computation cost to be used to screen the potential use of some zeolites for CO₂ capture. To illustrate the gain of time that can be obtained with the use of force fields that disregard the electrostatic interactions we present an example result. It consisted of the simulation of CO₂ adsorption on MFI (3x3x3) at the chemical potential of -35 kJ mol⁻¹ at 300 K (approximately 10.02 bar). We run simulations (equilibration 6E6 steps) using the model/force fields UAKJ and TraKJC2. The simulations were separately carried out in a serial job on a computer that had octa-core processor Intel(R) Core(TM) i7-6700 CPU @3.40GHz. The computer was provisioned with 16 GB of memory. Cassandra code was compiled using GFortran. The simulation took 10 h, 32 min and 58 s using the uncharged force field (UAKJ) which is 60% of the time consumed by TraKJC2.

The simulation results obtained for N₂ adsorption on MFI at 298 K are presented in Figure 3. The results are compared with experimental data reported by Watanabe *et al.* [30]. All combinations underestimated the adsorbed amount at low pressure. At higher pressures, the combination of uncharged models (2SKJ) still underestimated the amount of N₂ adsorbed and the combination of charged models (3S1KJC1 and 3S1TraZ) overestimated the values. Neither of the combinations tested showed a good prediction at 313 K. However, it is important to observe that even if the experimental data reported at this temperature (supplementary material) by two different groups [16,59] were in agreement between them, they are still in disagreement with data reported at lower temperatures [10,30]. The experimental amount of N₂ adsorbed on silicalite at 313 K is higher than at lower temperature (supplementary material), as expected in physical adsorption. Then, based on these results and on the uncertainties in the experimental data, we considered that all sets of force fields tested can describe qualitatively the N₂ adsorption.

The results of GCMC simulations for N₂ adsorption on CHA zeolite are available as supplementary material. The results are compared to experimental data reported by Miyamoto *et al.* [45] and with the Langmuir fit, which parameters are displayed in Table 5. The combination 3S2VL overestimated the N₂ adsorption presenting an RMD equal to 71%. That is surprising since Vujic and Lyubartsev [13] used adsorption data of N₂ on CHA to propose the zeolite force field (VL). However, the experimental data used by Vujic and Lyubartsev [13] which were reported by Pham *et al.* [10] just cover the low-pressure range ($P < 1$ bar). It reinforces the need for new experi-

mental data from low to high pressures to estimate the variability in data caused by the use of different experimental techniques and apparatus. Evaluating Table 6, we can see that the pattern of deviations calculated to modeling N₂ adsorbed on CHA was not followed on FER. This and other results cited indicate that the researchers have to pay attention when to assume that a force field is transferable.

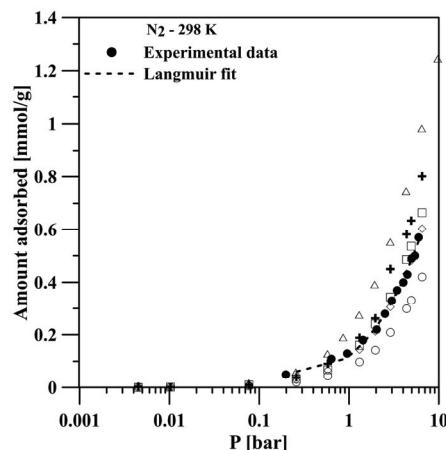


Figure 3. Computed and previous experimental adsorption isotherms of N₂ on MFI [30]. GCMC simulations using the following combinations of models/force fields: ○ - 2SKJ; □ - 3S1KJC1; ◇ - 3S1KJC2; + - 3S1TraZ; △ - 3S2VL.

To exemplify the gain of time that could be found with the use of force fields that disregard the electrostatic interactions, we present the following example: N₂ adsorption on MFI at the chemical potential of -35 kJ.mol⁻¹ at 308 K (approximately 7.39 bar). We ran simulations (equilibration 6E6 steps) using the model/force fields 2SKJ and 3S1KJC1 with the same conditions applied for the example used to illustrate CO₂ force field performance. The simulation took 14 h, 14 min and 25 s using the uncharged force field (2SKJ), which is 37% of the time consumed using 3S1KJC1.

Figure 4 presents the results of CH₄ adsorption at 313 K on MFI along with experimental data reported in the literature [14,49]. The combinations UAKJ, UAKJC1 and UAKJC2 presented the same results once they use the same force field to the short-range interactions. It can be observed that the UATraZ and UAVL combinations obtained a better performance at all temperatures when compared to UAKJ combination.

GCMC simulation results for methane adsorption on CHA at 298 K, and on LTA at 298 K are available as supplementary material. The results are compared with experimental data and also with fitted Langmuir isotherm. It can be concluded that while the

combination of uncharged models (UAKJ) exhibited the best performance for adsorption on LTA ($RMD = 15\%$) the combination of UATraZ presented the best performance on CHA ($RMD = 5.5\%$). Conversely, the best performance on FER was using UAVL ($RMD = 16\%$).

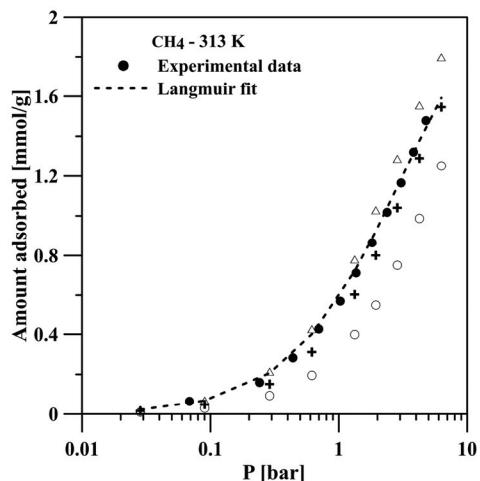


Figure 4. Computed and previous experimental adsorption isotherms of CH₄ on MFI [14] zeolite. GCMC simulations using the following combinations of models/force fields: ○ - UAKJ, + - UATraZ, and △ - UAVL.

Summarizing the main points of the adsorption of pure molecules, all the models represent CO₂, N₂, and CH₄ adsorption on siliceous MFI zeolites well. Based on results shown here, we can notice that the inclusion of Al atom as an interaction center could not improve the reliability of the obtained results.

Prediction of binary and ternary adsorption mixtures on MFI

Experimental data of CO₂-N₂, CO₂-CH₄ and CH₄-N₂ adsorption on MFI were selected to evaluate the ability of the combination of models/force field to represent the adsorption of mixtures. Despite the numerous data available for pure component adsorption, binary adsorption data are still scarce. Also, there are no systematic studies about the impact of the chosen force field on the prediction of binary mixtures adsorption behavior. Most force field studies use pure gas adsorption as a data set. The force field selected is based on the goodness-of-fit for the pure gas adsorption. Usually, researchers [55,56,58] consider that the same force field would give the best performance for adsorption of mixtures, which is not always the case.

The given acronym of the tested combination of models follows the same procedure described for adsorption of pure components. It is the sum of the

names used to describe adsorbates (Table 3) and zeolite (Table 2). For instance, TraUATraZ indicates the use of TraPPE force field to represent CO₂ with a united atom force field to methane, and TraPPE-zeo to represent the zeolite. For mixtures, it was not possible to fit the experimental data by a theoretical model with an error less than the measurements uncertainties. Because of this, the discussion of the results was qualitative.

CO₂-CH₄

Experimental data for CO₂-CH₄ adsorption on MFI at 1 bar and temperatures of 313 [14] and 308 K [42] are presented in Figure 5 along with the GCMC simulation results obtained in this work at 1 bar and 313 K. Figure 5 presents the results of CO₂ adsorbed. The amount adsorbed of CH₄ is available as supplementary material. Comparing the two sets of experimental data it can be noticed that the pure CO₂ amount adsorbed ($y_{CO_2} \rightarrow 1$) is about the same at both temperatures. It can be seen also that the combination of models TraUAKJC1 presented an almost identical prediction of CO₂ adsorbed amount when compared to the optimized parameters of force field proposed by Vujic and Lyubartsev [13], named in this work AAUAVL. The TraUATraZ underestimated the amount of CO₂ adsorbed in the whole composition range. TraUAKJC1 and TraUAVL combinations underestimated it at low CO₂ fraction in the bulk phase. However, observing the predictions of the amount of CH₄ adsorbed (supplementary material), it can be not-

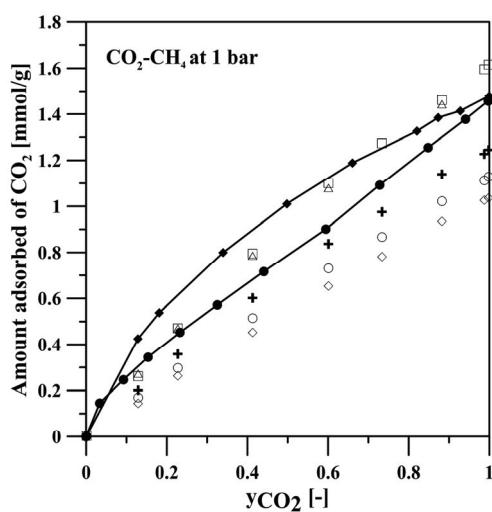


Figure 5. Computed and previous experimental adsorption isotherms of CO₂-CH₄ on silicalite. Results to CO₂ adsorption. Closed symbols represent the experimental data reported at 313 (● - Li and Tezel [14]) and 308 K (◆ - Ohlin *et al.* [42]). The lines are to guide the eyes. GCMC simulations at 313 K and 1 bar: ○ - UAUAKJ; □ - TraUAKJC1; ◇ - TraUAKJC2; + - TraUATraZ; △ - AAUAVL.

iced that TraUATraZ and AAUAVL predictions were worse than all combinations of force fields that used the Kiselev model to describe the zeolite (UAUAKJ, TraUAKJC1 and TraUAKJC2). This is surprising since the combination of models UATraZ presented the best performance on the pure methane adsorption (see Table 6) and also because these models have a large number of parameters since they include the silicon atoms as centers of short-range interaction. The charge effect over the mixture prediction followed the same trends observed in the results discussed for pure CO₂ and CH₄ adsorption. The amount of CO₂ adsorbed predicted by models TraUAKC1 and TraUAKC2 are quite sensitive to the zeolite charge set (up to 80%). On the other hand, the amount of methane adsorbed predicted is almost the same for all Kiselev models tested (UAUAKJ, TraUAKJC1 and TraUAKJC2).

CO₂-N₂

Figures 6a and b present the results obtained by GCMC simulation for CO₂/N₂ adsorption at 313 K and 1 bar along with experimental data reported by Li and Tezel [15]. The high sensitivity of CO₂ adsorption to the zeolite charges observed on the adsorption of pure CO₂ can be also observed in this mixture: there are significant differences on the amount of CO₂ adsorbed predicted by the same type of models with differences on force field parameters (Tra3S1KJC1/Tra3S1KJC2 and Tra3S1TraZ/AA3S2VL). Regarding N₂ adsorption, the models Tra3S1TraZ and AA3S2VL revealed almost identical performance. This fact indicates that contrary to what was observed for CO₂, the N₂ molecule is not very sensitive to the small differences on the parameters of van der Waals and charges attributed to the atoms of zeolite (TraZ and VL) and of N₂ (3S1 and 3S2).

The pressure effect was also evaluated running GCMC simulations at 298 K and 10 bar for different gas compositions. The results, available as supplementary material, were compared to experimental data reported by Hefti *et al.* [12]. The combination of models UA2SKJ, UA3S1KJC2 and Tra3S1TraZ showed similar and good predictions for both adsorbates (CO₂ and N₂), while the combination of models Tra3S1KJC1 and Tra3S2VL overestimated the amount of CO₂ adsorbed.

The transferability of results was checked to adsorption on CHA zeolite. The prediction of the adsorbed amount of CO₂ on CHA at 313 K from an equimolar CO₂-N₂ mixture was evaluated. The results and experimental data reported by Miyamoto *et al.* [45] are displayed in Figure 6c. The models that inc-

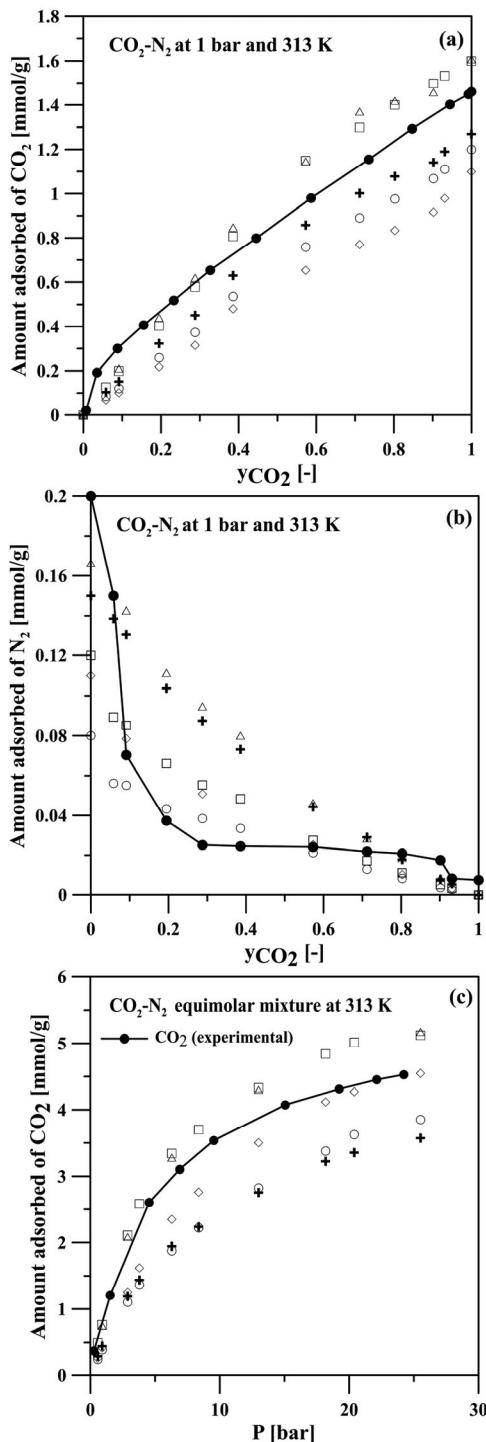


Figure 6. Computed and previous experimental adsorption isotherms of CO₂-N₂ on: a,b) silicalite at 1 bar and 313 K [15]; c) CHA-type zeolite with an equimolar ratio at 313 K at the gas phase [45]. a,c) Amount adsorbed of CO₂; b) amount adsorbed of N₂. Closed symbols represent experimental data and the lines are to guide the eyes. GCMC simulations are represented by: ○ - UA2SKJ; □ - Tra3S1KJC1; ◇ - Tra3S1KJC2; + - Tra3S1TraZ; △ - AA3S2VL.

lude the Si atoms as short-range interactions centers (Tra3S1TraZ and AA3S2VL) did not present good

predictions, even if they used adsorbed CO₂ experimental data to optimize the zeolite parameters. These results indicated how difficult is to develop a universal force field to zeolites aiming to quantitatively predict adsorption of pure and mixture of gases. Therefore, maybe it is important to have in mind that prediction should be in agreement with qualitative behavior and also in the range of experimental uncertainties.

CH₄-N₂

GCMC simulations were performed at two sets of temperature and pressure. Figures 7a and 7b present the GCMC simulations results for CH₄-N₂ adsorption at 1 bar and 313 K along with experimental data reported by Li and Tezel [16]. Figures 7c and d present the results for 308 K and 5 bar, and also the experimental data reported by Vaidya [46]. The combination UA3S1TraZ presented the good performance on the prediction of the amount of CH₄ and N₂ adsorbed at 313 K and 1 bar. However, at 308 K and 5 bar, the performance of combination UA3S1TraZ was not so good. At these conditions, none of the set of

models/force field combinations tested was able to predict the N₂ non-ideal behavior. The UA3S2VL revealed the good prediction of the amount of N₂ adsorbed. However, it presented the worse prediction of the CH₄ adsorption. The good result obtained by this force field for N₂ adsorption behavior is not surprising since this zeolite force field (VL) was optimized to describe the adsorption of this molecule on zeolites. Despite this ascertainment, we assessed good prediction of CH₄-N₂ adsorption mixture behavior using the simplest combination of models (UA2SKJ model) at 5 bar.

CO₂-N₂-CH₄

The results of each model were calculated for the adsorption of ternary mixtures on MFI and CHA zeolites to a gas composition: CH₄ (5%)/CO₂ (5%)/N₂ (90%). This mixture aims to mimic a flue gas composition [60]. The results are illustrated in Figures 8a and b. All models predicted very similar values for the adsorbed amount of nitrogen in all ranges of pressure. However, for CO₂ it can be seen that as the

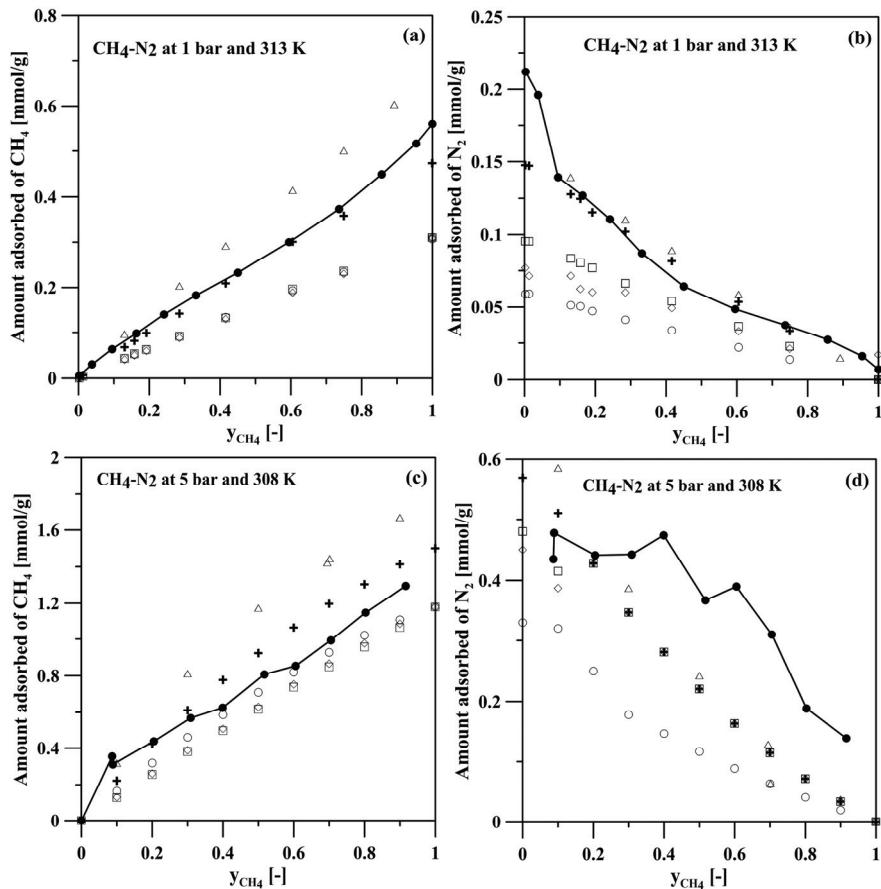


Figure 7. Computed and previous experimental adsorption isotherms of CH₄-N₂ at 1 bar and 313 K [16], and at 5 bar and 308 K [46] on MFI. a,c) Amount adsorbed of CH₄; b,d) amount adsorbed of N₂. Filled circle symbols represent the experimental data and the lines are to guide the eyes. GCMC simulations are represented by: ○ - UA2SKJ; □ - UA3SKJC1; ◇ - UA3SKJC2; + - UA3STraZ; △ - UA3S2VL.

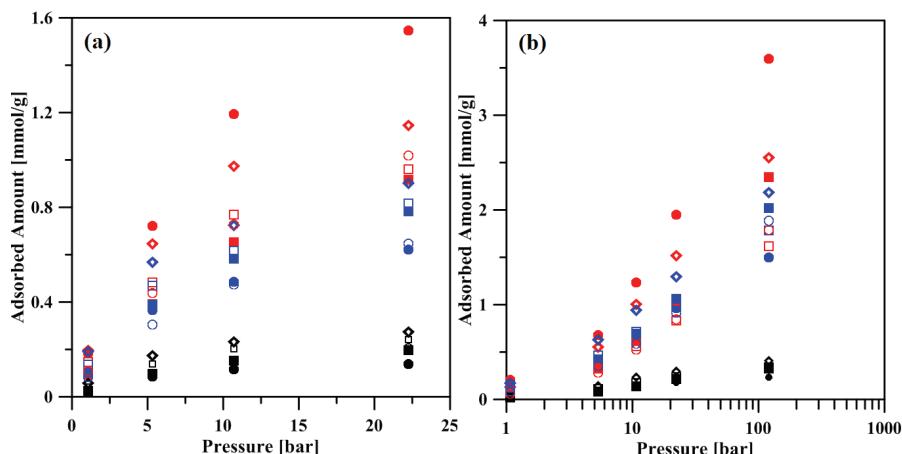


Figure 8. Computed adsorption isotherms of CO₂(red)-CH₄(black)-N₂(blue) on: a) MFI and b) CHA zeolites at 300 K. Gas composition CH₄ (5%)/CO₂ (5%)/N₂ (90%). Symbols: filled circle, UATra3S1KJC1; filled square, UATra3S1KJC2; diamond, UAAA3S2VL open square, UATra3S1TraZ; open circle: UAUA2SKJ.

pressure increases the differences in the amount predicted also increase. Besides, especially for CO₂, the similarities in model predictions change with pressure. In opposition to observed in MFI when all the models predicted the same adsorbed amount order CO₂>N₂>CH₄, on CHA the combinations UAUA2SKJ and UATra3S1TraZ presented a different order: N₂>CO₂>CH₄. The result is similar to those exhibited for adsorption of CO₂-N₂ binary mixture on CHA at 313 K (Figure 6c) when these models predicted a lower CO₂ adsorbed amount. Garcia-Pérez *et al.* [55] also evaluated the adsorption behavior of this ternary mixture at the same temperature and composition using a force field proposed with adjusted Lennard-Jones parameters (σ_{ij} ; ε_{ij}). Their model/force field predicted a much higher CO₂ adsorption amount on CHA than all the models tested in this work.

CONCLUSIONS

By the results obtained in this work, we can conclude that neither of the studied force fields presented a superior performance for all data of adsorption of CO₂, N₂, CH₄ and their mixtures. Considering the uncertainties of experimental measurements, we conclude that all models are able to present a good agreement of these gases on MFI. Most of the combinations of models/force fields tested can be used to predict the adsorption of CO₂-N₂, CO₂-CH₄, and CH₄-N₂ adsorbed on MFI with uncertainties of 0.6 mmol g⁻¹ up to high pressures. Based on the results showed, it is possible to notice that the use a force field which produces a good prediction of pure component adsorption does not always present a good performance on mixture adsorption behavior. Considering the simplicity, low computational cost and similar per-

formance compared to more sophisticated models, we conclude that the combination of zeolite force field proposed by June *et al.* [18] with uncharged force fields for CO₂ [31], CH₄[38], and N₂ [9] are indicated to obtain a good estimation of adsorption of these gases and their mixture on all silica zeolites.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge FAPEMIG, CAPES and CNPq for financial support. We thank Prof. Edward Maginn and his group for supporting the use of Cassandra software.

REFERENCES

- [1] A. Schoedel, M. Li, D. Li, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* 116 (2016) 12466-12535
- [2] E. Koohsaryan, M. Anbia, *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 447-467
- [3] Y. Li, J. Yu, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7268-7316
- [4] L. Lang, S. Zhao, J. Jiang, W. Yang, X. Yin, *Microporous Mesoporous Mater.* 235 (2016) 143-150
- [5] H. Sun, *J. Phys. Chem., B* 102 (1998) 7338-7364
- [6] S. Savitz, F. Sipertein, R.J. Gorte, A.L. Myers, *J. Phys. Chem., B* 102 (1998) 6865-6872
- [7] P.J.E. Harlick, F.H. Tezel, *Sep. Purif. Technol.* 33 (2003) 199-210
- [8] P.J.E. Harlick, F.H. Tezel, *Microporous Mesoporous Mater.* 76 (2004) 71-79
- [9] K. Makrodimitris, G.K. Papadopoulos, D.N. Theodorou, *J. Phys. Chem., B* 105 (2001) 777-788
- [10] T.D. Pham, R. Xiong, S.I. Sandler, R.F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.* 185 (2014) 157-166
- [11] D. Kennedy, F.H. Tezel, *Adsorption* 20 (2014) 189-199
- [12] M. Hefti, D. Marx, L. Joss, M. Mazzotti, *Microporous Mesoporous Mater.* 215 (2015) 215-226

- [13] B. Vujic, A.P. Lyubartsev, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng. Model.* 24 (2016) 1-26
- [14] P. Li, F.H. Tezel, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 3131-3153
- [15] P. Li, F.H. Tezel, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2479-2487
- [16] P. Li, F.H. Tezel, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 8-15
- [17] S. Sircar, A.L. Myers, in: *Handbook of Zeolite Science and Technology*, S.E. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (Eds.), Marcel Dekker, New York, 2003, p. 1354
- [18] R.L. June, A.T. Bell, D.N. Theodorou, *Phys. Chem.* 94 (1990) 1508-1516
- [19] A.G. Bezus, A. V. Kiselev, A.A. Lopatkin, P.Q. Du, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 74 (1978) 367-379
- [20] T.J.H. Vlugt, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, R. Krishna, B. Smit, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5599-5600
- [21] D. Dubbeldam, S. Calero, T.J.H. Vlugt, R. Krishna, T.L.M. Maesen, B. Smit, *J. Phys. Chem., B* 108 (2004) 12301-12313
- [22] P. Bai, M. Tsapatsis, J.I. Siepmann, *J. Phys. Chem., C* 117 (2013) 24375-24387
- [23] E. Jaramillo, M. Chandross, *J. Phys. Chem., B* 108 (2004) 20155-20159
- [24] G. Maurin, P.L. Llewellyn, R.G. Bell, *J. Phys. Chem., B* 109 (2005) 16084-16091
- [25] A. García-Sánchez, C.O. Ania, J.B. Parra, D. Dubbeldam, T.J.H. Vlugt, R. Krishna, S. Calero, *J. Phys. Chem., C* 113 (2009) 8814-8820
- [26] D. Newsome, S. Gunawan, G. Baron, J. Denayer, M.O. Coppens, *Adsorption* 20 (2014) 157-171
- [27] E. García-Pérez, S.K. Schnell, J.M. Castillo, S. Calero, S. Kjelstrup, D. Dubbeldam, T.J.H. Vlugt, *J. Phys. Chem., C* 115 (2011) 15355-15360
- [28] D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, W.M. Meier, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2238-2243
- [29] IZA-IC, IZA Database of Zeolite Structures, Database Zeolite Struct., <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed 3 February 2017)
- [30] K. Watanabe, N. Austin, M.R. Stapleton, *Mol. Simul.* 15 (1995) 197-221
- [31] Y. Iwai, Y. Koga, H. Uchida, Y. Arai, *Fluid Phase Equilib.* 104 (1995) 403-412
- [32] H. Higashi, Y. Iwai, Y. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4567-4570
- [33] J.G. Harris, K.H. Yung, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12021-12024
- [34] Y. Liu, A.Z. Panagiotopoulos, P.G. Debenedetti, *J. Phys. Chem., B* 115 (2011) 6629-6635
- [35] J.J. Potoff, J.I. Siepmann, *AIChE J.* 47 (2001) 1676-1682
- [36] C.S. Murthy, K. Singer, M.L. Klein, I.R. McDonald, *Mol. Phys.* 41 (1980) 1387-1399
- [37] J. Jiang, S.I. Sandler, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 127 (2005) 11989-11997
- [38] M.G. Martin, J.I. Siepmann, *J. Phys. Chem., B* 102 (1998) 2569-2577
- [39] J.-K. Sun, Q. Xu, *Chem. Commun.* 50 (2014) 13502-13505
- [40] A. Golchoobi, H. Pahlavanzadeh, *Sep. Sci. Technol.* 51 (2016) 2318-2325
- [41] J.K. Shah, E. Marin-Rimoldi, R.G. Mullen, B.P. Keene, S. Khan, A.S. Paluch, N. Rai, L.L. Romaniello, T.W. Rosch, B. Yoo, E.J. Maginn, *J. Comput. Chem.* 38 (2017) 1727-1739
- [42] L. Ohlin, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, J. Hedlund, M. Grahn, *J. Phys. Chem., C* 117 (2013) 16972-16982
- [43] R. Babarao, Z. Hu, J. Jiang, *Langmuir* 23 (2007) 659-666
- [44] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, *Langmuir* 26 (2010) 1910-1917
- [45] M. Miyamoto, Y. Fujioka, K. Yogo, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 20186
- [46] P.S. Vaidya, Pure and Binary Adsorption of Methane and Nitrogen on Silicalite (Master Thesis), Cleveland State University, 2016. <http://engagedscholarship.csuohio.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1894&context=etdarchive>
- [47] H. Maghsoudi, M. Soltanieh, H. Bozorgzadeh, A. Mohamadalizadeh, *Adsorption* 19 (2013) 1045-1053
- [48] T.C. Golden, S. Sircar, *Gas Adsorption on Silicalite*, *J. Colloid Interface Sci.* 162 (1994) 182-188
- [49] M.S. Sun, D.B. Shah, H.H. Xu, O. Talu, *J. Phys. Chem., B* 102 (1998) 1466-1473
- [50] J. Yang, J. Li, W. Wang, L. Li, J. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 17856-17864
- [51] J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, *Langmuir* 12 (1996) 5896-5904
- [52] D.A. Kennedy, M. Mujcin, E. Trudeau, F.H. Tezel, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 3163-3176
- [53] W. Zhu, P. Hrabaneck, L. Gora, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 767-776
- [54] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59-64
- [55] E. García-Pérez, J.B. Parra, C.O. Ania, A. García-Sánchez, J.M. Van Baten, R. Krishna, D. Dubbeldam, S. Calero, *Adsorption* 13 (2007) 469-476
- [56] M. Fischer, R.G. Bell, *J. Phys. Chem., C* 116 (2012) 26449-26463
- [57] H. Fang, P. Kamakoti, J. Zang, S. Cundy, C. Paur, P.I. Ravikovich, D.S. Sholl, *J. Phys. Chem., C* 116 (2012) 10692-10701
- [58] H. Maghsoudi, M. Soltanieh, *J. Memb. Sci.* 470 (2014) 159-165
- [59] J. Yang, J. Li, W. Wang, L. Li, J. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 17856-17864
- [60] R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens, E.S. Rubin, *J. Clean. Prod.* 103 (2014) 1-15.

SARAH ARVELOS
THALLES SENNA DIÓGENES
CARLA EPONINA HORI
LUCIENNE LOBATO
ROMANIELO

Faculdade de Engenharia Química,
Universidade Federal de Uberlândia,
Uberlândia, MG, Brazil

NAUČNI RAD

ADSORPCIJA CO₂, N₂, CH₄ I NJIHOVIH SMEŠA NA SILIKALITU: KRITIČKA PROCENA POLJA SILE

Upotreba molekularne simulacije je u porastu u inženjerstvu, što je pokrenuto ne samo napretkom računarske snage već i dostupnošću pouzdanog softvera. Jedna potencijalna upotreba molekularne simulacije vezana je za skrining materijala za određenu primenu. Pouzdanost rezultata molekularne simulacije zavisi od pouzdanosti korišćenog polja sile, koje za inženjerske ciljeve treba da bude što jednostavnije. Ovaj rad daje procenu potencijalnu tačnost troškova upotreboom jednostavnih polja generičke sile za predviđanje adsorpcije CO₂, N₂, CH₄ i njihovih smeša na MFI. Za ovo istraživanje korišćena je GCMC tehnika. Radi opisivanja adsorbata i adsorbensa testirani su različiti modeli i polja sile. Performanse polja sile ocenjene su upoređivanjem s dostupnim eksperimentalnim podacima o adsorpciji. Transferabilnost je procenjena na osnovu predviđanja adsorpcije čistih i smeša gasova na CHA, LTA i FER. Rezultati su pokazali da jednostavno polje sile pokazuje slične performanse u poređenju s složenijim.

Ključne reči: adsorpcija, polje sile, GCMC, silikat, TraPPEzeo.