

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Marina Rodrigues Nascimento Oliveira

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DE ADSORÇÃO DE ÁGUA EM REDES
METAL-ORGÂNICAS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE
TRANSFERÊNCIA DE CALOR**

UBERLÂNDIA - MG

2022

Marina Rodrigues Nascimento Oliveira

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DE ADSORÇÃO DE ÁGUA EM REDES
METAL-ORGÂNICAS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE
TRANSFERÊNCIA DE CALOR**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Daiane Damasceno Borges

UBERLÂNDIA

2022

Marina Rodrigues Nascimento Oliveira

SIMULAÇÃO MOLECULAR DE ADSORÇÃO DE ÁGUA EM REDES METAL-ORGÂNICAS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção título de Bacharel em Química Industrial.

Banca Examinadora

Prof. Dra. Daiane Damasceno Borges
Instituto de Física - UFU

Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes
Instituto de Química - UFU

Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca
Instituto de Química - UFU

Uberlândia
Agosto 2022

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ser minha base, meu alicerce, minha força e o motivo de tudo aquilo que alcanço. Agradecer a meus pais, Marília e João, que desde sempre são os meus maiores incentivadores na minha vida acadêmica e profissional, sem eles eu não estaria aqui hoje, além de serem meus maiores exemplos de vida. Às minhas irmãs, Nayara e Thaísa, pelas mulheres incríveis que são, cujas trajetórias me inspiram a seguir. A meu sobrinho Enrico, obrigada por, mesmo tão pequeno, me proporcionar tantos momentos de alegria e leveza na vida. A meu cunhado Lucas, por ser exemplo de dedicação e profissionalismo.

Um agradecimento especial a meus avós Ary e Geraldina, *in memoriam*, que são a base de toda a família e exemplo de determinação. A meu avô Francisco, *in memoriam*, que mesmo sem conhecê-lo, sei que foi um homem incrível e pai do homem que mais admiro. E a minha avó Laurinda, pela simplicidade e carinho em toda minha vida.

Meus agradecimentos à Prof.^a Dr.^a Daiane Damasceno Borges que me orientou durante dois anos e meio, confiou em mim o trabalho e me ensinou a admirar a ciência computacional cada dia mais. Agradeço o apoio da Universidade Federal de Uberlândia, e ao CNPq por terem contribuído com financiamento e suporte desse trabalho. E o meu muito obrigada a todos os professores que fizeram parte da minha trajetória e foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

Um agradecimento muito especial para minhas amigas Ana Júlia, Marília e Sarah, amigadas que ganhei no ensino médio e, mesmo de longe, estiveram ao meu lado todos esses anos e levo ao meu lado pro resto da vida. Aos amigos que ganhei durante esses anos ao longo da faculdade, obrigada por caminharem junto a mim durante o curso e fazer com que a rotina da faculdade se tornasse mais leve, por serem parceiros dentro e fora da sala de aula. À QuímEJ por ter me ensinado tantas coisas além da sala de aula, ter aberto tantas portas na minha vida e me apresentar pessoas incríveis que tive o prazer de conhecer e admiro muito.

Agradeço a toda minha família por ser sempre fonte de inspiração e de apoio durante toda minha vida: tias, tios, primas, primos e todos que admiro tanto, cada um por um motivo especial, que me fazem ter orgulho de fazer parte das famílias Rodrigues, Nascimento e Oliveira.

”Você tem que agir como se fosse possível transformar radicalmente o mundo. E você tem que fazer isso o tempo todo.” - Angela Davis

Resumo

As tecnologias de refrigeração e aquecimento, tais como ar condicionado e calefação, são responsáveis por quase 40% do consumo doméstico de energia elétrica no mundo. Com as crescentes preocupações com o meio ambiente e as emissões de gases de efeito estufa, o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis torna-se essencial para atender ao aumento exponencial das demandas globais de energia para refrigeração e aquecimento. Os dispositivos de transferência de calor baseados em ciclos de adsorção de água em nanomateriais porosos são uma estratégia ecológica promissora para diminuir o consumo de energia elétrica. As redes metal-orgânicas (do inglês, MOFs - *Metal-Organic Frameworks*) são uma nova classe de materiais híbridos e porosos que se adequam bem a esse tipo de aplicação devido à sua elevada área de superfície e grande volume poroso capaz de adsorver uma grande quantidade de fluido. Esses materiais possuem uma síntese reticular simples que permite combinar diferentes óxidos metálicos ligados por diferentes cadeias orgânicas, além de uma boa estabilidade e flexibilidade pós síntese, vantagens que destacam o material em relação às outras classes para essa aplicação. Neste projeto, estamos interessadas em investigar as propriedades de adsorção da água em uma série de MOFs a base de alumínio, promissoras para aplicação em dispositivos de transferência de calor por ciclos de adsorção. O escopo deste trabalho foi a validação e a discussão de modelos de simulação molecular clássicos para estudo de processos de adsorção física. O estudo foi realizado utilizando simulações de Monte Carlo e de Dinâmica Molecular. Os modelos utilizados neste trabalho serão discutidos a partir da comparação dos resultados obtidos pelas simulações com os resultados experimentais encontrados na literatura.

Palavras-chave: Redes metal-orgânicas, adsorção, transferência de calor, simulação Monte Carlo - Grand Canônico

Abstract

Heating and cooling technologies, such as air conditioning and heating, are responsible for almost 40% of domestic electrical consumption in the world. With increasing concerns about environment and greenhouse gas emissions, the development of sustainable technologies becomes essential to supply the exponential increase of global demands for refrigeration and heating. Heat transfer devices based on water adsorption cycles on porous nanomaterials are a promising green strategy to decrease electrical energy consumption. Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a new class of hybrid, porous materials that are well suited for this type of application due to their high surface area and large porous volume capable of adsorbing a large amount of fluid. These materials have a simple reticular synthesis that allows combining different metal oxides linked by different organic chains, as well as good post-synthesis stability and flexibility, advantages that highlight the material apart from other classes for this application. In this project, we are interested in investigating the water adsorption properties of a series of aluminum-based MOFs, promising for application in heat transfer devices based on adsorption cycles. The scope of this project was the validation and discussion of classical molecular simulation models for studying physical adsorption process. The study was carried out using Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations. The models used in this work will be discussed by comparing the results obtained by the simulations with experimental results found in the literature.

Palavras-chave: Metal-organic frameworks, adsorption, heat transfer, Monte Carlo Grand Canonic simulation

Lista de ilustrações

Figura 1 – Curvas de diferentes tipos de isotermas de adsorção	16
Figura 2 – Gráfico representativo da equação do potencial de Lennard-Jones, relação entre potencial e raio	18
Figura 3 – Curva da RDF das interações O-O para os quatro modelos de água	21
Figura 4 – Curva da RDF das interações O-H para os quatro modelos de água	22
Figura 5 – Imagem da CAU-10(Al): (a) $AlO_4(OH)_2$; (b) Ligante orgânico BDC; (c) Visão geral do composto. Oxigênio em vermelho; Alumínio em amarelo; Hidrogênio em branco; Carbono em cinza	23
Figura 6 – Representação dos ligante orgânicos 2,5-furanodicarboxilato (MIL-160) (a), 2,5-pirroldicarboxilato (KMF-1) (b) e 3,5-piridinadicarboxilato (CAU-10 Py)(c). Carbono em cinza; Nitrogênio em azul; Oxigênio em vermelho; Hidrogênio em branco	23
Figura 7 – Isotermas com diferentes valores de ϵ para o hidrogênio na KMF-1 com o TIP4P-Ew	27
Figura 8 – Isotermas de adsorção dos MOFs encontradas nos cálculos em comparação com as experimentais, encontradas nas referências citadas de cada material .	29
Figura 9 – <i>Snapshots</i> da CAU-10 e da MIL-160 na presença de água no modelo TIP4P- Ew em diferentes pressões parciais	30
Figura 10 – Relação entre energia e a escala de deformação da CAU-Py utilizando os campos de força UFF, Dreiding e UFF4MOF e diferentes considerações das cargas parciais, para escala de deformação em compressão e extensão de \pm 15%	33
Figura 11 – Comparação entre as curvas <i>special bonds</i> da CAU-10 Py com os campos de força UFF, Dreiding e UFF4MOF. Relação entre energia potencial para escala de deformação em compressão e extensão de $\pm 10\%$	34
Figura 12 – Curvas <i>bulk modulus</i> para os MOFs estudados. Relação entre energia po- tencial e variação do volume para escala de deformação em compressão e extensão de $\pm 5\%$	35
Figura 13 – CAU-10 e átomos identificados para separação das cargas	42

Figura 14 – MIL-160 e átomos identificados para separação das cargas	43
Figura 15 – KMF-1 e átomos identificados para separação das cargas	44
Figura 16 – CAU-10 Py e átomos identificados para separação das cargas	45

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros de LJ, as cargas fracionadas e as geometrias para os modelos de água utilizados neste trabalho	20
Tabela 2 – Comparação da densidade em g/cm^3 dos quatro modelos de água no presente trabalho e da literatura, publicados nas referências citadas acima	20
Tabela 3 – Propriedades geométricas da CAU-10, da MIL-160, da KMF-1 e da CAU-10 Py	24
Tabela 4 – Coeficiente de Henry dos MOFs, em mol/kg/Pa, para cada modelo de água .	25
Tabela 5 – Valor bulk modulus e parâmetros de rede encontrados para cada MOF . . .	36
Tabela 6 – Cargas dos átomos e parâmetros de LJ da CAU-10	42
Tabela 7 – Cargas dos átomos e parâmetros de LJ da MIL-160	43
Tabela 8 – Cargas dos átomos e parâmetros de LJ da KMF-1	44
Tabela 9 – Cargas dos átomos e parâmetros de LJ da CAU-10 Py	45

Sumário

1	Introdução e Justificativa	12
2	Desenvolvimento	15
2.1	Revisão teórica e Metodologia	15
2.1.1	Adsorção física	15
2.1.2	Simulação de Monte Carlo Grand-Canônico	17
2.2	Modelos de água	19
2.3	Redes Metal-Orgânicas (MOFs) - Propriedades geométricas	22
2.4	Processo de adsorção de água nos MOFs	24
2.4.1	Coefficiente de Henry	24
2.4.2	Campo de força: UFF vs. UFF modificado	25
2.4.3	Isotermas de adsorção	27
2.5	Flexibilidade dos MOFs	31
3	Conclusão	37
	Referências	39
	APPENDIX A CARGAS DOS MOFs	42

1 Introdução e Justificativa

Os dispositivos de transferência de calor a base de processos cíclicos de adsorção/dessorção conseguem transferir calor de uma fonte fria para uma fonte quente, ou seja, movem energia térmica na direção oposta ao fluxo espontâneo. A energia liberada em forma de calor ocorre durante o processo de adsorção, enquanto no processo de dessorção o calor é retido e o adsorvato é regenerado. Algumas vantagens da utilização dessa tecnologia são: a possibilidade da utilização de fontes de energia renováveis como solar e calor industrial residual; baixa temperatura de regeneração (abaixo de 100°C); podem ser usados fluidos benéficos ao meio ambiente como a água; baixa temperatura adicional necessária para evaporar o adsorvato, entre outras (LANGE et al., 2015). Por esses motivos, os dispositivos térmicos baseados no processo de adsorção têm sido considerados como alternativas mais sustentáveis para refrigeração e calefação.

As redes metal-orgânicas (MOF do inglês Metal-Organic Framework) constituem uma fonte de materiais cristalinos com grande capacidade de adsorção por apresentarem enormes áreas de superfície (*e.g.* chegando até 6000 m²/g) e elevados volumes porosos. Os MOFs são sintetizados a partir de blocos moleculares secundários metálicos e orgânicos que se juntam através de ligações covalentes para formar uma estrutura periódica e porosa. A maior vantagem desses materiais sobre materiais porosos mais tradicionais, tais como zeólitas e carbono ativado, é a possibilidade de sintetizá-los com uma enorme variabilidade geométrica e química. As inúmeras possibilidades de combinação de elementos ou cátions inorgânicos com ligantes orgânicos levou o surgimento quase exponencial de novos materiais MOFs na última década. Com mais de 70 mil novas estruturas catalogadas, a família de materiais MOFs representa uma fonte importante de candidatos promissores para diversas aplicações (MAURIN et al., 2017), (CHEN et al., 2018), (De Lange et al., 2015; HENNINGER et al., 2012).

Atualmente existe um interesse crescente para se obter novas estruturas de MOFs capazes de absorver grandes quantidades de água à baixa pressão relativa, que é um dos principais requisitos para aplicação em sistemas de refrigeração/aquecedor por adsorção de vapor de água (DEMIR; MOBEDI; ÜLKÜ, 2008), (REINSCH et al., 2013b). A utilização de MOF para este fim requer uma maximização da capacidade de adsorção de água, além do processo de adsorção/dessorção deve ocorrer a baixas pressões ($p/p_0 = 0,17$ a $0,2$) e sem histerese. Nesse cenário, um dos compostos pioneiros para essa finalidade é a CAU-10(Al) (REINSCH et al.,

[2013a]) que é formada por uma cadeia helicoidal de óxidos de alumínio $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ com o ligante orgânico 2,4-benzenodicarboxilato (BDC), disposto em um sistema cristalino ortorrômbico. A CAU-10(Al) foi utilizada como referência para desenvolver outros MOFs a base de Al que apresentem características semelhantes, até mesmo melhoradas no quesito adsorção de água. Algumas das modificações feitas foram as substituições do ligante BDC pelos compostos 2,5-furanodicarboxilato (MIL-160) (CADIAU et al., 2015), 2,5-pirroldicarboxilato (KMF-1) (CHO et al., 2020) e 3,5-piridinadicarboxilato (CAU-10 Py) (CHO et al., 2022).

Os MOFs vêm sendo estudados por meio de simulações computacionais no intuito de prever o comportamento dos mesmos em aplicações práticas, além de poder fazer alterações na estrutura e analisar as suas implicações nas propriedades do material. O desenvolvimento das pesquisas computacionais tem sido cada vez mais importante nos estudos científicos por permitir prever, de forma barata e precisa, o comportamento de diferentes materiais e processos físicos e químicos. O uso de simulações computacionais evita a necessidade de altos gastos laboratoriais para investigar o processo de adsorção dos materiais após alterações nos compostos. Assim, a adsorção dos MOFs pode ser estudada por simulações computacionais de forma eficiente, para identificar como a estrutura química do adsorvente, o campo de força utilizado, o modelo teórico de água, entre outros, podem interferir no processo.

As simulações moleculares clássicas do tipo Monte Carlo e Simulação de Dinâmica Molecular são ferramentas que permitem, a partir da descrição das interações entre os átomos do sistema, prever o comportamento a nível molecular de um sistema termodinamicamente em equilíbrio. Para que os cálculos computacionais possam reproduzir da melhor forma possível as observações experimentais, é importante também investigar o campo de força aplicado, ou seja, o conjunto de parâmetros que definem as interações entre todos os átomos do sistema, que pode interferir significativamente nos resultados encontrados.

No presente trabalho encontram-se os resultados do estudo de propriedades geométricas e de adsorção de água em MOFs à base de Al utilizando simulações de Monte Carlo no *ensemble* Grand Canônico. Foram realizados diversos testes utilizando os MOFs CAU-10, MIL-160, KFM-1 e CAU-10 Py, e quatro modelos diferentes de água (SPC/E (BERENDSEN; GRIGERA; STRAATSMA, 1987), TIP3P (JORGENSEN et al., 1983), TIP4P/2005 (ABASCAL; VEGA, 2005) e TIP4P/Ew (HORN et al., 2004)).

Em um primeiro momento, foi analisado o comportamento da água pura, a fim de diferenciar os modelos teóricos citados, além de analisamos propriedades geométricas dos MOFs.

O foco do trabalho encontra-se no estudo dos processos de adsorção de cada MOF, em que analisamos como o campo de força aplicado, a composição química do material e o modelo de água utilizado podem interferir nos resultados sobre a hidrofiliicidade do material. Além disso, foi investigado também a flexibilidade dos MOFs com cálculos de uma propriedade mecânica, o *bulk modulus*, e como essa resistência mecânica pode estar relacionada à afinidade do material pela água.

2 Desenvolvimento

2.1 Revisão teórica e Metodologia

2.1.1 Adsorção física

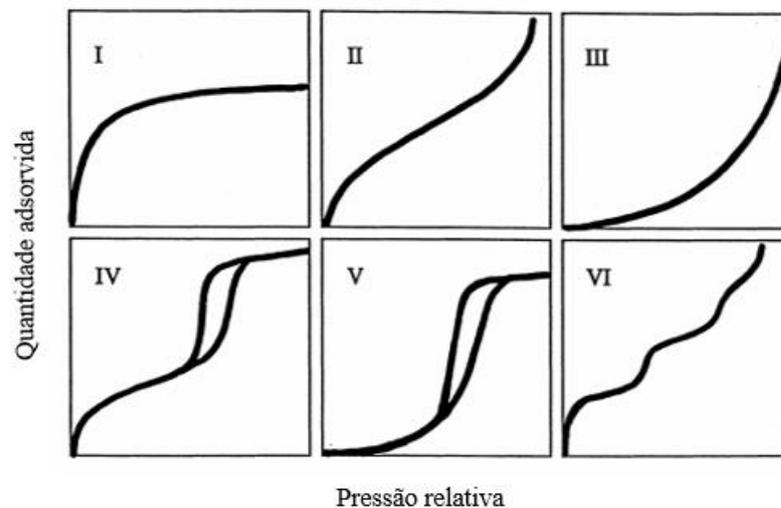
Adsorção é um processo de adesão das moléculas de um fluido (adsorvato) à superfície de um sólido (adsorvente), que depende diretamente de alguns fatores como temperatura, pH, pressão, tamanho e volume dos poros do adsorvente, estrutura do adsorvato, entre outros. A adsorção de um líquido ou de um gás depende da relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças entre as moléculas vizinhas [ATKINS; ATKINS; PAULA, 2014]. Esse processo pode ser químico, em que o adsorvato adere ao adsorvente por meio de ligações químicas, geralmente covalentes, sendo uma reação exotérmica e irreversível. Entretanto, a adsorção pode também ser um processo físico, em que as moléculas aderem à superfície por meio de interações intermoleculares, as forças de Van der Waals, que, por serem fracas, permitem a reversibilidade do processo. No caso da aplicação em dispositivos de transferência de calor por adsorção, é de maior interesse o processo de adsorção física, por ser reversível.

A afinidade de um adsorvente em relação a um adsorvato, bem como o processo de adsorção, pode ser analisado por meio das curvas de isoterma de adsorção. Essas curvas mostram a quantidade de moléculas adsorvidas em função da pressão quando o sistema adsorvato-adsorvente se encontra em equilíbrio termodinâmico com o reservatório. As isotermas podem ser classificadas em seis tipos, cada uma com uma característica diferente, como mostrado na Figura 1. A curva do tipo I caracteriza adsorção nos quais as forças de interação entre adsorvente-adsorvato são muito fortes. Esse tipo de curva pode caracterizar uma adsorção química ou uma adsorção física em nanomateriais porosos, onde ambos possuem uma limitada quantidade de sítios de adsorção ou volume poroso acessível para adsorção. Por outro lado, as curvas do tipo III e V caracterizam adsorção nos quais as forças de interação entre adsorvente-adsorvato são relativamente fracas [FOO; HAMEED, 2010].

No caso de um processo de adsorção de água, as isotermas são obtidas para pressões de vapor. Uma isoterma mostra a quantidade de moléculas de água adsorvidas a pressão parcial do sistema a temperatura constante. A pressão parcial é calculada dividindo a pressão do sistema pelo valor $p_0 = 0,037$ bar que equivale à pressão de vapor de saturação da água a 303,15 K.

Essas isotermas podem indicar a afinidade do adsorvente com a água, ou seja, se o adsorvente é mais hidrofóbico ou hidrofílico (PIRES et al., 2003). Se a curva for semelhante à do tipo I, significa que o material é muito hidrofílico (forte interação com água), absorvendo uma grande quantidade de água rapidamente em baixa pressão relativa. A curva do tipo V pode representar um típico comportamento da adsorção de água em MOFs hidrofóbicos, caracterizado por baixa adsorção em baixa pressão (fraca interação água-MOF) seguida de um ponto de inflexão que se dá devido às interações entre as moléculas de água. O intervalo de pressão em que ocorre o ponto de inflexão indica o grau de hidrofobicidade do material. Para que um material seja um bom candidato para ser utilizado como adsorvente em dispositivos de transferência de calor, é preciso que ele possua uma isoterma do tipo V com ponto de inflexão a pressões relativas entre 0,17 e 0,2. Este tipo de adsorção permite um processo de reversibilidade, ou seja, o adsorvato consegue desorver a temperaturas relativamente baixas.

Figura 1 – Curvas de diferentes tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de (DONOHUE; ARANOVICH, 1998)

Existem diversas equações teóricas que foram desenvolvidas para interpretar ou prever as curvas das isotermas de adsorção. Os modelos mais utilizados são o modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1916), o modelo de Freundlich (FREUNDLICH, 1932) e o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Embora esses modelos sejam muito utilizados, eles são limitados a explicar a adsorção sobre superfícies ideais, sem levar em consideração a heterogeneidade do sólido, a distribuição dos sítios de adsorção, as interações entre adsorvatos, etc.

Assim, nesse trabalho, foi utilizado apenas o modelo de Henry, que descreve a isoterma de interações entre componentes em um sistema não ideal, com um sólido de superfície uniforme. A lei de Henry afirma que a quantidade de líquido adsorvido será diretamente proporcional à pressão parcial do sistema, de forma que a razão de ambos fornece o coeficiente de Henry, sendo que, quanto maior esse coeficiente, maior tende a ser a afinidade do material com a água. Esse comportamento é descrito pela equação a seguir:

$$P_A = K_H X_A \quad (2.1)$$

sendo P_A é a pressão de um dos componentes do sistema, K_H a constante de Henry, e X_A a fração molar do componente.

2.1.2 Simulação de Monte Carlo Grand-Canônico

A simulação de Monte Carlo no *ensemble* Grand-Canônico (GCMC, do inglês *Grand-Canonical Monte Carlo*) é o método mais adequado para estudar os processos de adsorção, pois permite, a partir de diversas simulações, obter as isotermas de adsorção. Em prática, cada simulação do adsorvato-adsorvente é realizada para um potencial químico (μ), volume (V) e temperatura (T) constantes, obtendo como variáveis de saída a energia potencial (U), o número de moléculas (N) e a pressão (P). Este método é uma ferramenta poderosa para o estudo da adsorção em materiais porosos, pois possibilita obter propriedades macroscópicas como a capacidade e o calor de adsorção, bem como obter informações microscópicas, como a localização do adsorvato e dos sítios de adsorção do sólido.

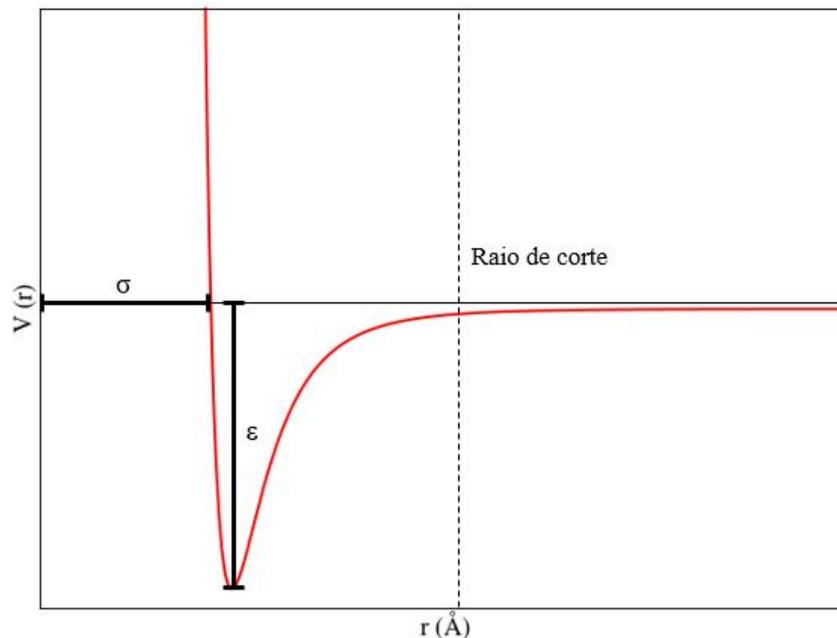
Na simulação GCMC, considera-se o campo de força clássico para descrever as energias de interação entre as partículas do sistema, tratando o átomo como uma partícula de massa m e carga fracionada q que interagem por meio de forças intermoleculares de Van der Waals e coulombianas. Em particular, para o estudo de adsorção o adsorvente é comumente tratado como um corpo rígido, ou seja, não são consideradas as interações intramoleculares. Este método é frequentemente usado para adsorção de pequenas moléculas onde a flexibilidade do material não impactaria nas propriedades de adsorção.

Para as interações de Van der Waals utilizou-se o potencial de Lennard-Jones (LJ) sendo calculado por meio da equação:

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

em que r_{ij} é a distância entre as partículas, ε_{ij} é a constante de energia relacionada a profundidade do poço de potencial, ou seja, quanto maior seu valor, mais forte é a interação entre os pares, e o segundo parâmetro σ_{ij} é a distância onde o potencial de interação é zero. Para distâncias menores que σ , a energia potencial cresce rapidamente tendendo ao infinito, indicando o caráter fortemente repulsivo de $U_{ij}(r)$ para distâncias pequenas. O último termo da equação promove ao potencial um caráter atrativo que permite uma aproximação dos átomos até determinada distância de máxima interação, e posterior repulsão a valores de r muito pequenos. As interações de LJ são chamadas de curta distância, e existe uma determinada distância em que o potencial pode ser igualado a zero e as interações são ignoradas, que é chamada de raio de corte (no inglês, cut-off radius), sendo comumente utilizado o valor de $2,5\sigma$ para esse parâmetro. A Figura 2 representa a equação citada que permite o cálculo do potencial de LJ.

Figura 2 – Gráfico representativo da equação do potencial de Lennard-Jones, relação entre potencial e raio



Fonte: A autora

Os valores de σ e ε para cada átomo são retirados da literatura. No caso de interações entre átomos diferentes, é utilizada a regra de Lorentz-Berthelot, em que o parâmetro sigma é dado pela média aritmética entre os parâmetros de cada átomo e o parâmetro *epsilon* pela média geométrica, da seguinte maneira:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (2.4)$$

As interações de Coulomb são de longo alcance, e no modelo clássico tratamos a carga fracionada. Além disso, precisamos utilizar um método de aproximação que resolva as interações eletrostáticas entre os átomos a uma distância maior do que o raio de corte. O método que utilizamos para isso foi o somatório de Ewald (ALEJANDRE; CHAPELA, 2010). As forças coulombianas podem ser descritas pela seguinte equação:

$$U_{ij} = k \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

em que q_i e q_j são as cargas fracionadas das partículas i e j , k é a constante eletrostática ou constante de Coulomb e r_{ij} a distância entre as partículas. Assim, o potencial reduz de forma inversamente proporcional ao aumento da distância.

Para as interações eletrostáticas, foram utilizadas as cargas parciais obtidas nos trabalhos precedentes utilizando o método DDEC (do inglês, *Density Derived Electrostatic and Chemical*) (MANZ; SHOLL, 2010) que utiliza a densidade eletrônica obtida por cálculos de DFT (do inglês, *Density Function Theory*) para derivar a carga parcial atribuída a cada átomo da rede. Os parâmetros de LJ para os átomos que compõem o MOF foram retirados do campo de força UFF (do inglês *Universal Force Field*) (RAPPE et al., 1992) e as cargas dos materiais estão descritos no Apêndice A.

2.2 Modelos de água

Na literatura, existem vários modelos de água que foram bem sucedidos em reproduzir as principais propriedades físicas e químicas da água. Esses modelos se diferenciam pela quantidade de sítios de interação de LJ e eletrostática dentro da molécula. Existem modelos com três sítios, *e.g.* os modelos SPC/E (BERENDSEN; GRIGERA; STRAATSMA, 1987) e TIP3P (JORGENSEN et al., 1983), quatro sítios, *e.g.* os modelos TIP4P/2005 (ABASCAL; VEGA, 2005) e TIP4P/Ew (HORN et al., 2004), ou até mesmo mais. Em particular, os modelos do tipo TIP4P possuem um pseudoátomo M posicionado na bissetriz do ângulo H-O-H, que promove uma redistribuição de carga na molécula de água. Os modelos se distinguem também pelos

parâmetros ϵ e σ do átomo de oxigênio e de hidrogênio, o ângulo da ligação na molécula de água (θ), a distância da ligação OH (r_{OH}) e, por fim, a carga (q) dos átomos H, O e M. Os parâmetros para os quatro modelos de água que foram utilizados no trabalho estão descritos na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Parâmetros de LJ, as cargas fracionadas e as geometrias para os modelos de água utilizados neste trabalho

	SPC/E	TIP3P	TIP4P/2005	TIP4P/Ew
ϵ_O (kJ/mol)	78,15049	76,54018	93,19685	81,899497
σ_O (Å)	3,166	3,1507	3,1589	3,16435
ϵ_H (kJ/mol)	-	23,14824	-	-
σ_H (Å)	-	0,4000	-	-
θ (°)	104,50	104,52	104,52	104,52
r_{OH} (Å)	1,00	0,9572	0,9572	0,9572
q_H (C)	+ 0,4238	+ 0,417	0,5564	0,5242
q_M (C)	-	-	- 1,1128	- 1,0482

Utilizando quatro modelos de água, SPC/E, TIP3P, TIP4P/2005 e TIP4P/Ew, foram realizadas simulações MC da água na fase líquida. O teste consiste em simular 512 moléculas de água dentro de um cubo de arestas com dimensão 24,83 Å com condições de contorno periódicas. O número de moléculas foi escolhido de acordo com a densidade da água líquida, à temperatura externa de 298 K. Essas simulações foram realizadas no *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT), que mantém constante o número de moléculas (N), a pressão (P) e a temperatura (T) do sistema. Este *ensemble* permite variar o tamanho da caixa, possibilitando, assim, encontrar os valores médios da densidade de água para condição termodinâmica de pressão e temperatura ambiente. Os valores obtidos estão de acordo com os valores teóricos apresentados na referência de cada modelo, como mostrado na Tabela 2.

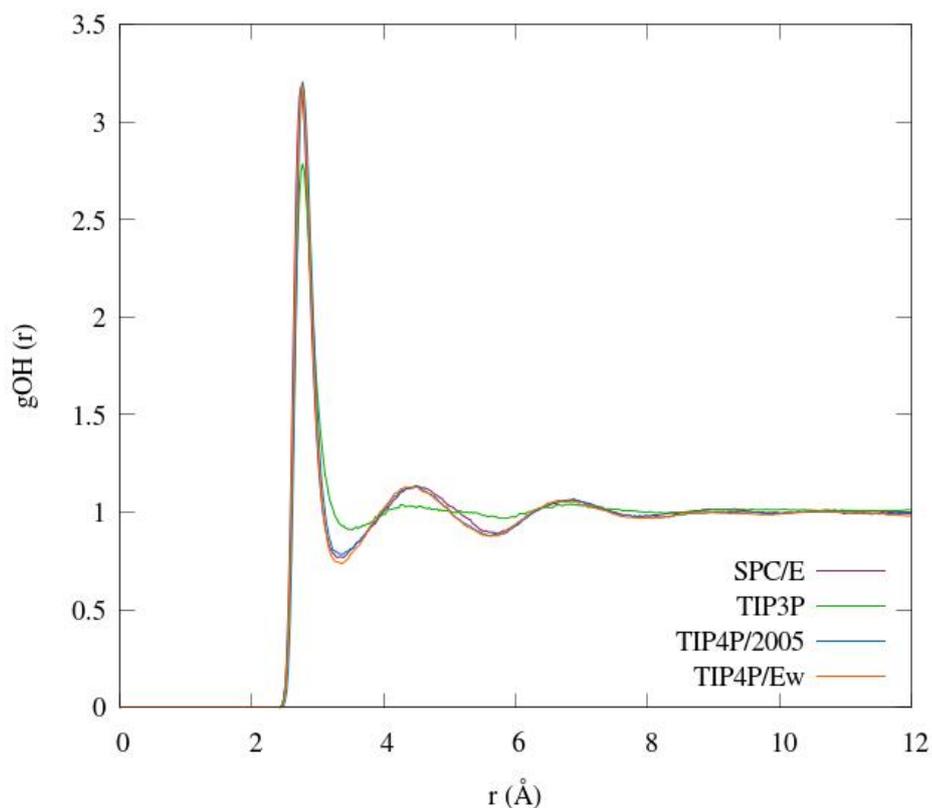
Tabela 2 – Comparação da densidade em g/cm^3 dos quatro modelos de água no presente trabalho e da literatura, publicados nas referências citadas acima

Modelo de água	Presente trabalho	Literatura
SPC/E	0,98(1)	0,998
TIP3P	0,97(2)	0,982
TIP4P/2005	0,99(2)	0,998
TIP4P-Ew	0,99(3)	0,995

As Figuras 3 e 4 mostram as curvas da função de distribuição radial (RDF, do inglês *Radial Distribution Function*) para os pares oxigênio-oxigênio (O-O) e hidrogênio-oxigênio (H-O), respectivamente. Os RDFs são determinantes para compreender a estrutura da água líquida,

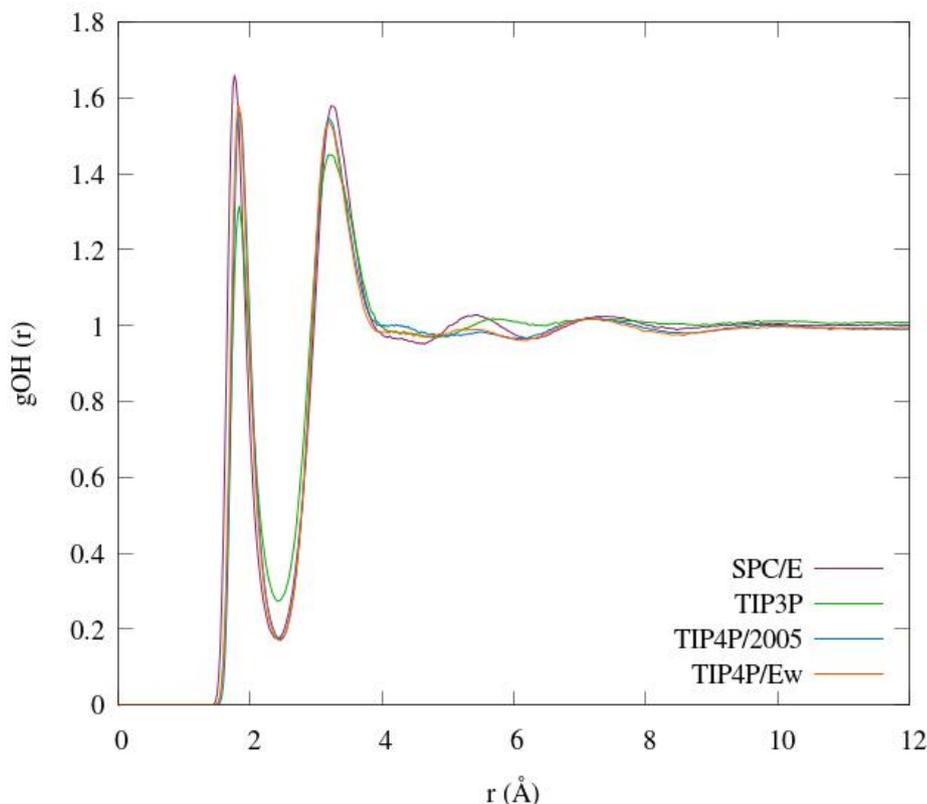
além disso, serve de parâmetro de comparação entre os diferentes modelos de água e validação dos modelos quando comparados com os resultados reportados na literatura (JORGENSEN et al., 1983; LU et al., 2014). No gráfico de RDF O-O, o primeiro pico encontra-se a uma distância de 2,7 Å, aproximadamente, para os quatro modelos de água. Este valor equivale à distância de interação entre primeiros vizinhos. O segundo pico encontra-se a uma distância cerca de 4,5 Å, referindo-se aos segundos vizinhos. No modelo TIP3P, o primeiro vale apresentado entre os dois primeiros picos apresenta-se menor que dos outros modelos, o que já era esperado de acordo com os estudos do modelo apresentado na literatura (JORGENSEN et al., 1983). Nas interações RDF H-O, o primeiro pico localizado a 1,8 Å equivale a típica distância da ponte de hidrogênio formada entre O e H de moléculas vizinhas. O segundo pico a 3,2 Å aparece devido a existência do segundo átomo de hidrogênio da molécula de água.

Figura 3 – Curva da RDF das interações O-O para os quatro modelos de água



Fonte: A autora

Figura 4 – Curva da RDF das interações O-H para os quatro modelos de água



Fonte: A autora

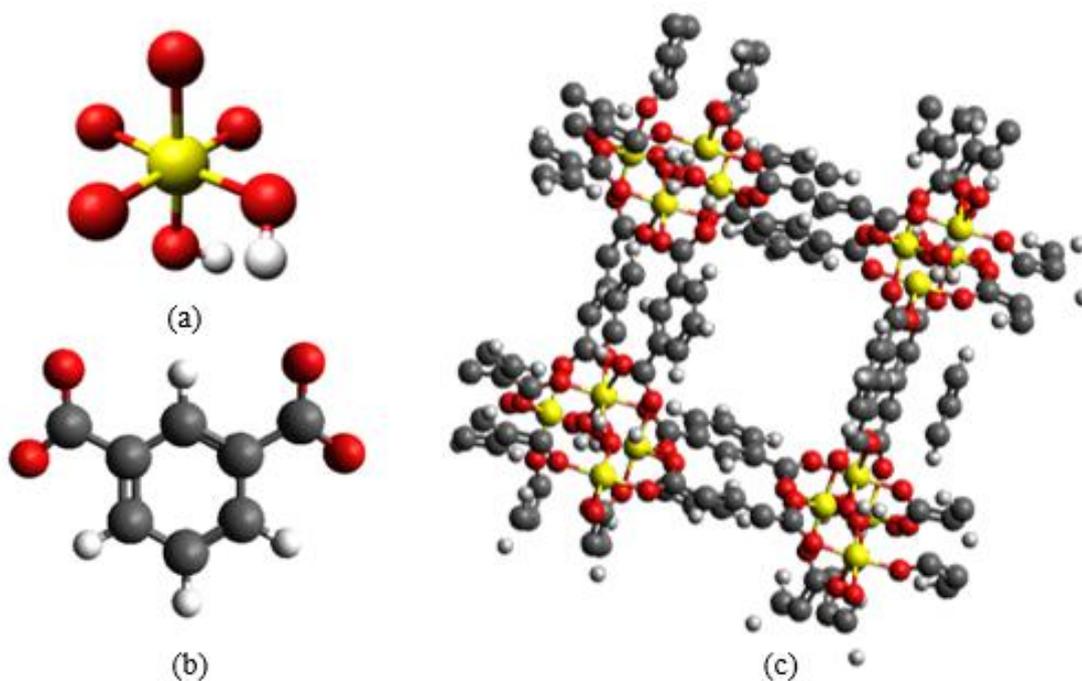
É possível observar na Figura 3 que a curva referente ao modelo TIP3P não apresenta os segundo e terceiro picos muito evidentes. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato do modelo não possuir as camadas de solvatação bem definidas o que pode explicar o desempenho ruim do mesmo na presença dos MOFs, observados no item 2.4 do trabalho. Os outros modelos representam bem o comportamento real da água, entretanto, quando colocados em contato com o adsorvente, pode apresentar diferentes resultados, analisados nas isotermas de adsorção.

2.3 Redes Metal-Orgânicas (MOFs) - Propriedades geométricas

Nesse estudo, foram feitos cálculos com quatro materiais porosos diferentes, os MOFs CAU-10, MIL-160, KMF-1 e CAU-10 Py. O composto base é a CAU-10, que tem estrutura representada na Figura 5, que é formada por uma cadeia helicoidal de óxidos de alumínio ($\text{AlO}_4(\text{OH})_2$) e um ligante orgânico, no caso, o 2,4-benzenodicarboxilato (BDC). Os outros materiais estudados têm a mesma base de óxido de alumínio da CAU-10 alterando-se apenas o ligante orgânico. Na MIL-160, o ligante é substituído pelo 2,5-furanodicarboxilato, na KMF-1, a substituição é feita

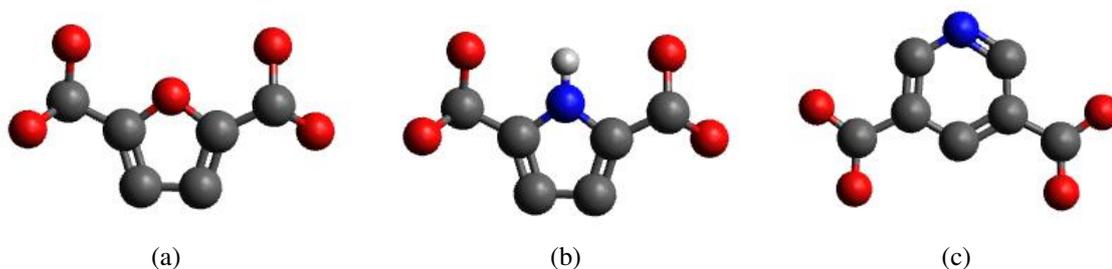
pelo 2,5-pirroldicarboxilato, e na CAU-10 Py, o 3,5-piridinadicarboxilato, compostos orgânicos representados na Figura 6. As imagens dos MOFs e ligantes foram produzidas utilizando o software Avogadro®.

Figura 5 – Imagem da CAU-10(Al): (a) $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$; (b) Ligante orgânico BDC; (c) Visão geral do composto. Oxigênio em vermelho; Alumínio em amarelo; Hidrogênio em branco; Carbono em cinza



Fonte: A autora

Figura 6 – Representação dos ligante orgânicos 2,5-furanodicarboxilato (MIL-160) (a), 2,5-pirroldicarboxilato (KMF-1) (b) e 3,5-piridinadicarboxilato (CAU-10 Py)(c). Carbono em cinza; Nitrogênio em azul; Oxigênio em vermelho; Hidrogênio em branco



Fonte: A autora

A Tabela 3 apresenta algumas propriedades geométricas específicas para cada MOF, como densidade, volume poroso acessível, área da superfície acessível e diâmetro do poro. É

comum caracterizar o tamanho do poro utilizando duas definições de diâmetro: D_i a maior esfera incluída, ou seja, o diâmetro livre dentro do poro para ser ocupado; e D_f a maior esfera livre (WILLEMS et al., 2012), o diâmetro disponível na entrada do poro. As propriedades geométricas foram calculadas utilizando o programa Zeo++ (WILLEMS et al., 2012) com o nitrogênio (N_2) sendo a molécula de prova, com raio cinético de 1,82 Å para o cálculo da área de superfície, e 0 Å para o cálculo do volume do poro. Por meio da Tabela 3 é possível perceber que a alteração do ligante orgânico na estrutura não influencia significativamente na geometria do material. Os quatro MOFs estudados organizam-se em um sistema cristalino ortorrômbico com parâmetros de rede próximos, e a distribuição dos poros é feita em canais unidimensionais ao longo da direção c . Os parâmetros α , β e γ que se referem aos ângulos entre as arestas a , b e c das estruturas são equivalentes a 90° em todos os MOFs estudados.

Tabela 3 – Propriedades geométricas da CAU-10, da MIL-160, da KMF-1 e da CAU-10 Py

Propriedade	CAU-10	MIL-160	KMF-1	CAU-10 Py
Densidade (g/cm^3)	1,0969	1,0971	1,0804	1,1412
Volume do poro (cm^3/g)	0,48	0,51	0,52	0,47
Área da superfície (m^2/g)	934,15	1096,29	1099,18	659,43
D_i (Å)	6,2495	5,7749	5,7735	6,3641
D_f (Å)	4,2091	4,3427	4,3266	3,5464
a (Å)	21,656	21,230	21,353	21,604
b (Å)	21,655	21,231	21,353	21,603
c (Å)	10,748	10,642	10,629	10,430

Apesar das propriedades geométricas dos MOFs não ser significativamente diferente com a alteração do ligante orgânico, os resultados do processo de adsorção mostram comportamentos diferentes do material na presença dos diferentes modelos de água, que podem ser analisados por meio das isotermas de adsorção.

2.4 Processo de adsorção de água nos MOFs

2.4.1 Coeficiente de Henry

Uma forma de avaliar a afinidade entre o MOF e a água é através do coeficiente de Henry (K_H), que é a inclinação da isoterma de adsorção para baixas pressões (MOGHADAM; FAIREN-JIMENEZ; SNURR, 2015). Este coeficiente costuma ser o primeiro indicativo das energias de interação adsorbente-adsorbato, ou seja, quanto menor o coeficiente de Henry, menor

tende a ser a afinidade do material com a água (MOGHADAM; FAIREN-JIMENEZ; SNURR, 2015). Assim, a primeira verificação dos modelos de água nas simulações com o MOF, foi através do K_H obtido utilizando o método de inserção de partícula de Widom (WIDOM, 1963) implementado no pacote computacional RASPA (DUBBELDAM et al., 2016).

Analisando os valores de coeficiente de Henry mostrados na Tabela 4, é possível observar que o modelo TIP4P/2005 apresenta o maior coeficiente em todos os MOFs estudados. Os modelos TIP3P e TIP4P-Ew apresentam valores próximos, enquanto o modelo SPC/E apresenta valores ligeiramente mais baixos. Esta diferença nos resultados deve ser refletida nas isotermas de adsorção, como discutiremos em seguida. Por apresentar uma maior discrepância em relação aos outros modelos, o modelo TIP4P/2005 será excluído dos próximos cálculos. Foi utilizado o modelo de água TIP4P-Ew por ter sido parametrizado considerando o método do somatório de Ewald para interações eletrostáticas de longo alcance (ALEJANDRE; CHAPELA, 2010), e, portanto, espera-se que ele promova resultados mais precisos.

Tabela 4 – Coeficiente de Henry dos MOFs, em mol/kg/Pa, para cada modelo de água

Modelo de água	CAU-10	MIL-160	KMF-1	CAU-10 Py
SPC/E	$3,77(8) \times 10^{-5}$	$1,71(4) \times 10^{-4}$	$3,03(2) \times 10^{-5}$	$0,80(2) \times 10^{-5}$
TIP3P	$5,03(2) \times 10^{-5}$	$2,38(8) \times 10^{-4}$	$3,93(2) \times 10^{-5}$	$1,04(7) \times 10^{-5}$
TIP4P/2005	$6,11(3) \times 10^{-5}$	$3,02(1) \times 10^{-4}$	$4,45(2) \times 10^{-5}$	$1,05(1) \times 10^{-5}$
TIP4P-Ew	$5,44(3) \times 10^{-5}$	$2,06(5) \times 10^{-4}$	$3,71(1) \times 10^{-5}$	$0,92(8) \times 10^{-5}$

Curiosamente, a CAU-10Py foi o que apresentou menores valores de K_H , enquanto a MIL-160 obteve K_H bem maiores que os outros MOFs, sugerindo que eles sejam, respectivamente, o mais hidrofóbico e o mais hidrofílico. Este resultado se difere do comportamento observado durante a análise das isotermas. Para avaliar as propriedades de adsorção de água dentro do MOF, foi feito o cálculo das isotermas de adsorção, um gráfico que relaciona quantidade de moléculas adsorvidas com a pressão do reservatório a temperatura constante. Após as simulações, foram traçadas curvas para cada MOF utilizados no estudo e três modelos de água, comparando-as com a isoterma obtida experimentalmente.

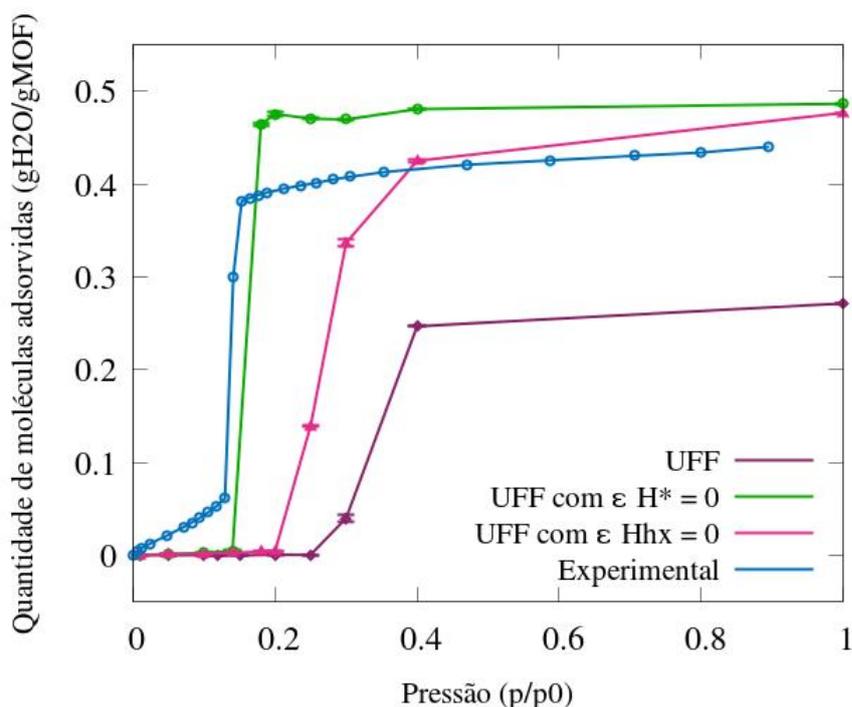
2.4.2 Campo de força: UFF vs. UFF modificado

Antes de analisar a isoterma de adsorção para cada material, foram feitos diversos testes utilizando diferentes campos de forças tais como UFF (RAPPÉ et al., 1992) e Dreiding (MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990) para descrever as interações de LJ dos átomos do MOF.

Inicialmente, o campo de força UFF foi o que apresentou ser mais promissor para reproduzir os resultados experimentais. Partindo do campo de força UFF, alteramos os parâmetros ϵ do LJ para os átomos de hidrogênio do grupo hidroxila μ -OH presentes na cadeia metálica e/ou os hidrogênios presentes no ligante. Esta estratégia foi utilizada nos estudos precedentes dos MOFs a base de Al e pode ser justificada para diminuir a repulsão em regiões de difícil acesso para a água. Assim, para realizar os testes foram considerados três campos de força distintos: *i*) UFF original; *ii*) UFF com $\epsilon_{Hhx} = 0$ para o hidrogênio da hidroxila; *iii*) UFF com $\epsilon_{H^*} = 0$ para todos os hidrogênios.

Para realizar os testes foram utilizados a estrutura KMF-1 e o modelo de água TIP4P-Ew. As isotermas de adsorção foram obtidas a partir das simulações GCMC utilizando o pacote computacional CAADs (SHAVIV et al., 1996). A Figura 7 mostra as isotermas de adsorção de água a $T = 303,15\text{K}$ para os campos de força UFF original e modificado. É possível perceber que quando se considera o UFF original, a isoterma encontrada é a que mais se distancia do esperado experimentalmente, tanto no degrau quanto no platô de adsorção máxima do material. Por outro lado, quando os parâmetros ϵ_{H^*} são zerados para todos os hidrogênios da estrutura, é encontrado um resultado superestimado, com uma curva muito mais hidrofílica do que a experimental. Entretanto, quando é zerado o ϵ_{Hhx} apenas dos hidrogênios das hidroxilas ligadas ao Al, tem-se um resultado mais satisfatório, apesar de ainda distante da curva experimental. Assim, foi escolhido esse como o campo de força que melhor reproduz o processo de adsorção do material.

É possível evidenciar que o campo de força tem grande influência no comportamento do material na presença de água, especialmente pelo fato de ser considerado ainda um material rígido, ou seja, sem considerar a flexibilidade das ligações. Essa rigidez pode interferir na acomodação das moléculas de água na superfície do material, justificando uma melhora relativa na isoterma quando é desativado um parâmetro de interação, de parte, ou de todos hidrogênios, que desocupa um sítio de acomodação no material, compensando parcialmente na sua rigidez.

Figura 7 – Isotermas com diferentes valores de ϵ para o hidrogênio na KMF-1 com o TIP4P-Ew

Fonte: A autora

2.4.3 Isotermas de adsorção

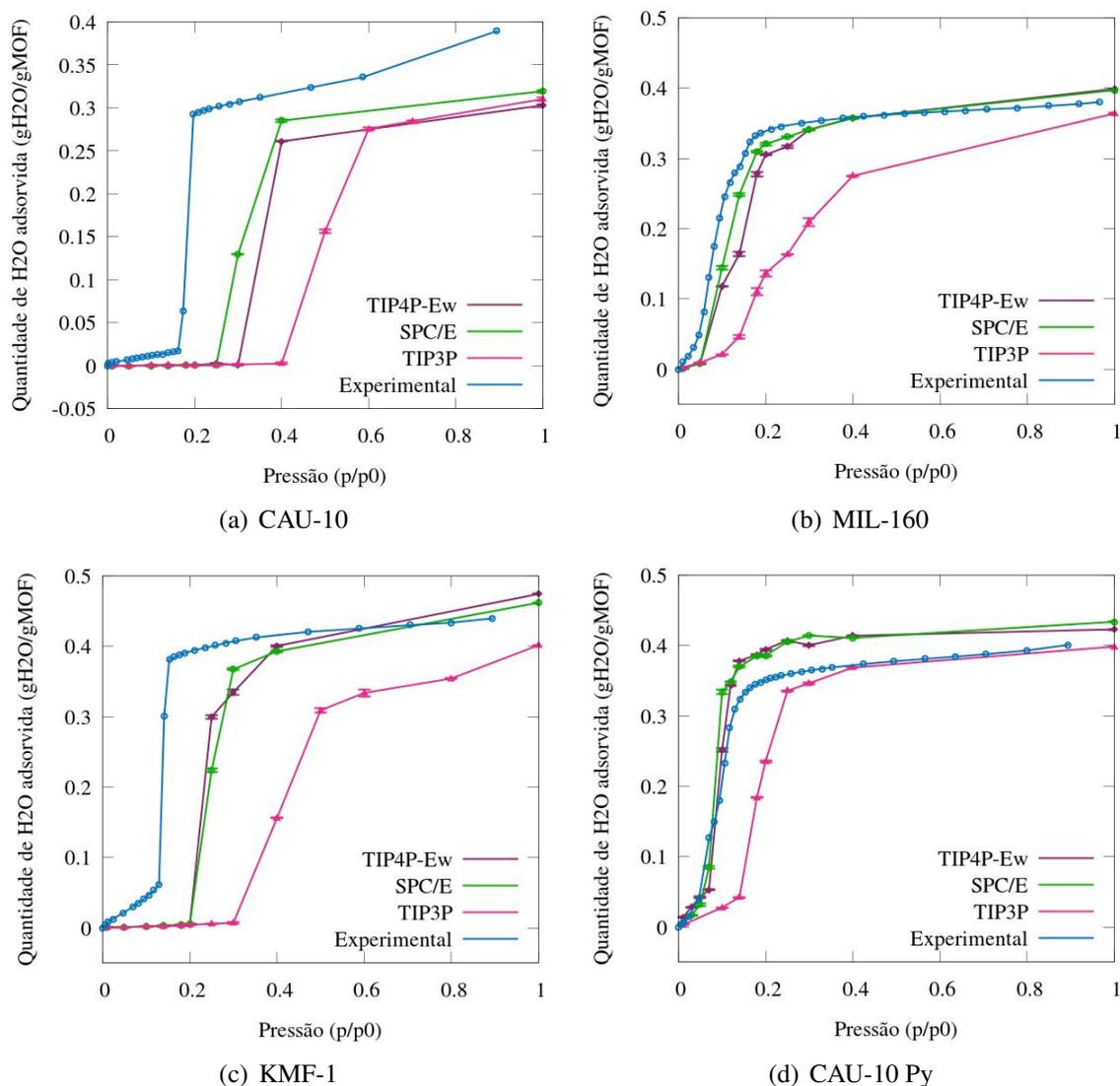
Em seguida, foram analisadas as isotermas de adsorção para os MOFs CAU-10, MIL-160, KMF-1 e CAU-10 Py usando os modelos de água SPC/E, TIP3P e TIP4P-Ew. As isotermas obtidas pelas simulações GCMC são diretamente comparadas com as isotermas experimentais de trabalhos precedentes, como mostrado na Figura 8.

A Figura 8(a) apresenta a isoterma experimental para a CAU-10 da Ref. (CADIAU et al., 2015) em comparação com os resultados computacionais. A isoterma experimental da CAU-10 apresenta uma curva semelhante ao tipo V (Figura 1) com o ponto de inflexão em torno da pressão relativa $0,18p_0$, em que $p_0 = 0,037$ bar é a pressão de vapor da água à temperatura de 303,15 K. É possível perceber que as curvas obtidas pela simulação também possuem característica de uma isoterma do tipo V, porém o ponto de inflexão varia consideravelmente com o modelo da água adotado, sendo o modelo TIP3P o que mais se distancia da curva experimental. É possível sugerir que os modelos SPC/E e TIP4P-Ew são os que conseguem melhor descrever a interação da água com a CAU-10, com poucas diferenças entre ambos. A capacidade de adsorção, indicada pelo platô da curva calculada, é abaixo da experimental para todos os modelos, apresentando um máximo de moléculas adsorvidas entre $0,25$ gH₂O/gMOF e $0,30$ gH₂O/gMOF.

A Figura 8(b) mostra a isoterma experimental para a MIL-160 da Ref. (CADIAU et al., 2015) em comparação com as isotermas da simulação. A MIL-160 apresenta um comportamento mais hidrofílico que a CAU-10, com um ponto de inflexão em torno da pressão relativa $0,10p_0$. O ponto de inflexão a uma pressão mais baixa indica uma maior afinidade do sólido com a água, ou seja, é necessária uma pressão menor para que material comece a adsorver o fluido. No caso da MIL-160, esta maior afinidade pode estar relacionado à substituição do ligante orgânico de benzeno para o furano que, além de ser uma molécula menor que permite alocação de uma maior quantidade de moléculas de água nos poros do material, a presença do átomo de oxigênio do furano poderia auxiliar no processo de adsorção. A capacidade máxima de adsorção das curvas encontradas nos cálculos da MIL-160 é próxima do esperado experimentalmente, exceto no modelo TIP3P, sendo, aproximadamente $0,35 \text{ gH}_2\text{O/gMOF}$. Novamente, o modelo TIP3P é o que mais se distancia da curva experimental, enquanto os modelos SPC/E e TIP4P-Ew mostraram resultados semelhantes entre eles além de uma excelente concordância com a isoterma experimental.

A Figura 8(c) apresenta a isoterma experimental para a KMF-1 da Ref. (CHO et al., 2020) em comparação com os resultados das simulações. A KMF-1 demonstra uma capacidade de adsorção maior que dos outros materiais estudados até agora, apresentando um máximo de moléculas adsorvidas em torno de $0,40 \text{ H}_2\text{O/gMOF}$. O degrau de adsorção ocorre acima do analisado na MIL-160, com valor experimental de $0,16p_0$, o que caracteriza um material com uma hidrofiliabilidade intermediária a MIL-160 e CAU-10. Semelhante ao que acontece na CAU-10, as simulações não foram capazes de reproduzir a isoterma experimental. Apesar dos modelos SPC/E e TIP4P-Ew conseguirem reproduzir a capacidade de adsorção, as isotermas apresentam o ponto de inflexão acima do esperado.

Figura 8 – Isotermas de adsorção dos MOFs encontradas nos cálculos em comparação com as experimentais, encontradas nas referências citadas de cada material



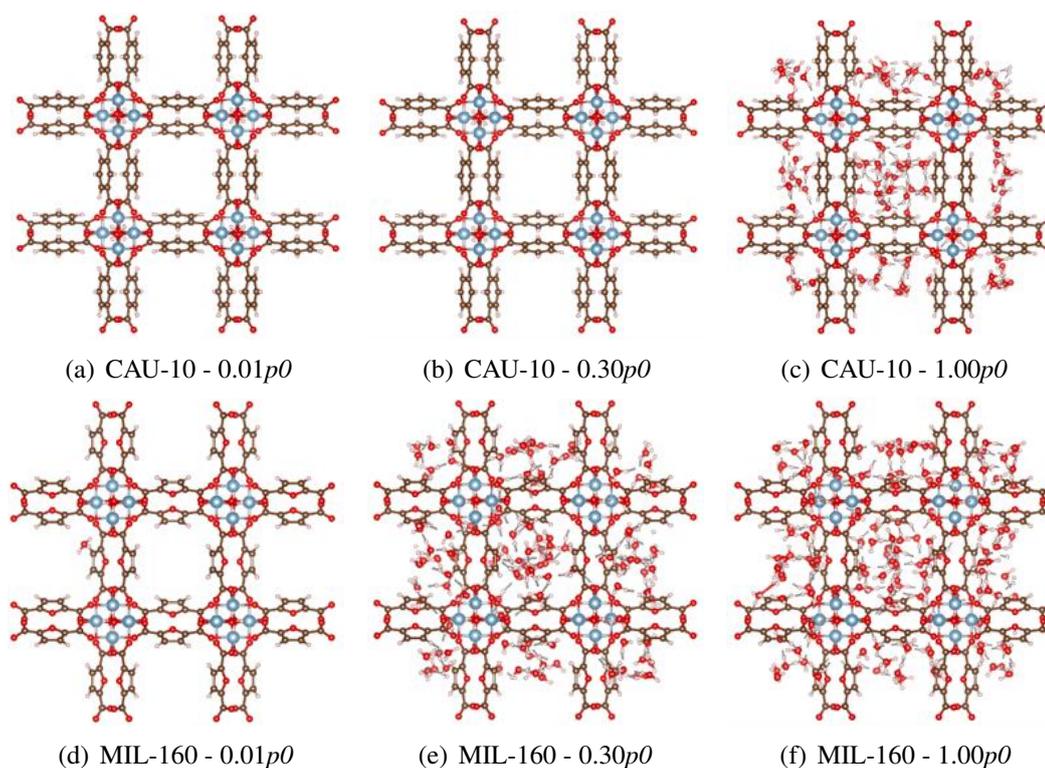
Fonte: A autora

Por fim, a Figura 8(d) apresenta a isoterma experimental para a CAU-10 Py da Ref. (CHO et al., 2022) em comparação com os nossos resultados. A CAU-10 Py demonstra comportamento semelhante ao da MIL-160, com ponto de inflexão abaixo de $0,10p_0$ e capacidade de adsorção máxima em torno de $0,40 \text{ gH}_2\text{O/gMOF}$. Assim como em outros materiais estudados, com o modelo TIP3P a isoterma encontrada é a mais distante dos resultados experimentais e os modelos SPC/E e TIP4P-Ew apresentam curvas semelhantes e próximas à experimental, com exceção à capacidade de adsorção que é superestimada nos testes computacionais.

Uma outra forma de analisar a afinidade dos MOFs por água além das isotermas, é visualizar, durante a simulação, imagens (*snapshots*) do processo de adsorção de água no

material, ou seja, a quantidade de água adsorvida na superfície do MOF para diferentes pressões parciais. Na Figura 9 é possível distinguir o processo de adsorção entre o MOF mais hidrofóbico entre os estudados, a CAU-10, e um dos mais hidrofílicos, a MIL-160.

Figura 9 – Snapshots da CAU-10 e da MIL-160 na presença de água no modelo TIP4P-Ew em diferentes pressões parciais



Fonte: A autora

Nas Figuras de 9(a) a 9(c), é possível visualizar a CAU-10 na presença de água no início da adsorção (pressão parcial em 0.01 p_0), em uma pressão intermediária de 0.30 p_0 e em máxima saturação (pressão de 1.00 p_0). Ao longo do processo, percebe-se que, em 0.30 p_0 o MOF não adsorveu ainda praticamente nenhuma quantidade de água, como visto na Figura 8(a), na isoterma de adsorção da CAU-10. Comparando com as Figuras de 9(d) a 9(f), é possível visualizar a MIL-160 sob as mesmas pressões parciais das imagens da CAU-10, mas assim como verificado nas isotermas (Figura 8(b)), a MIL-160 apresenta comportamento muito mais hidrofílico que a CAU-10. As imagens da Figura 9 foram reproduzidas com o software Vesta®.

Um dos fatores que influencia também na hidrofiliicidade dos MOFs, é a alteração dos ligantes. É evidente na CAU-10 e na MIL-160 como a troca do ligante interfere na quantidade de moléculas de água adsorvidas durante o processo, entretanto, o ligante tem grande influência em todos os MOFs estudados. No caso da CAU-10, o ligante orgânico é o benzeno, um anel

aromático grande de 6 átomos de carbono. Quando é feita a troca pelo furano, como na MIL-160, observa-se uma maior facilidade de aproximação de água na superfície do MOF, visto que, agora, o ligante é um anel de 5 átomos com um sítio de interação mais hidrofílico que o carbono, o oxigênio, que pode auxiliar também na afinidade do material pela água. Também há influência nos outros ligantes, em que, diferentemente do benzeno, existe um heteroátomo com maior afinidade pela água, o oxigênio, no caso do pirrol e nitrogênio na piridina, assim como no furano. Além disso, com exceção da piridina, os outros ligantes são formados por um anel menor que o benzeno, com apenas 5 átomos.

Nos quatro MOFs analisados, as isotermas referentes ao modelo TIP3P estão muito distantes das curvas experimentais, enquanto os modelos SPC/E e TIP4P-Ew apresentaram resultados semelhantes entre eles e em alguns casos uma excelente concordância com a isoterma experimental. Para a CAU-10 e KMF-1, os resultados obtidos pelas simulações se mostraram insatisfatórios. Alguns fatores que podem justificar a dificuldade de reproduzir as isotermas é a rigidez do material que dificulta a acomodação das moléculas de água em regiões mais restritas dos MOFs. Por exemplo, os MOFs estudados neste trabalho apresentam tamanhos de poros muito pequenos (*i.e.* $< 7\text{Å}$ de diâmetro) além de possuir os grupos $\mu\text{-OH}$ de alta afinidade com a água quase inacessíveis. Uma estratégia possível para amenizar este problema, consiste em realizar simulações com as estruturas obtidas em condições de saturação, visto que quando estão completas de água elas podem apresentar pequenas rotações nos ligantes favorecendo a inserção de água durante a simulação GCMC. No entanto, é possível que se tenha que considerar o MOF flexível para auxiliar na compreensão do comportamento da água dentro do MOF. Com a intenção de desenvolver modelos flexíveis para as próximas etapas deste trabalho, serão discutidos na próxima sessão os campos de força flexíveis.

2.5 Flexibilidade dos MOFs

Além dos cálculos de propriedades geométricas e da construção das isotermas de adsorção dos materiais, foram estudadas também propriedades mecânicas dos MOFs com o intuito de testar os campos de força flexível. Dentro da abordagem do campo de força flexível, o MOF deixa de ser representado por um corpo rígido que interage unicamente através dos potenciais de LJ e Coulomb e passa a ser representado por potenciais que levam em consideração as interações de ligação do sólido. Nesta seção, foram desenvolvidos estudos similares aos realizados por

Boyd *et. al* (BOYD *et al.*, 2017) que analisam como os modelos de campo de força afetam as propriedades mecânicas de materiais porosos, incluindo parâmetro de rede e *bulk modulus*.

Bulk modulus (do inglês, módulo volumétrico) é uma propriedade mecânica de materiais que descreve a elasticidade de sólidos ou fluidos quando submetidos a pressão em todas as direções, ou seja, o quanto o composto resiste a mudanças de volume quando comprimido ou estendido. Para as simulações do *bulk modulus* foi realizado a minimização de energia do sistema utilizado o pacote computacional LAMMPS (PLIMPTON, 1995). As dimensões da caixa de simulação coincidem com os parâmetros de rede a , b e $2c$ do material. O valor de c foi dobrado para manter as arestas da caixa de simulação próximas de 20 Å. A cada compressão ou extensão as posições atômicas são relaxadas e a energia do sistema é minimizada e é registrada, para cada volume, a menor energia do sistema.

Os modelos de campo de força utilizados nesse trabalho foram o UFF (RAPPÉ *et al.*, 1992), UFF4MOF (COUPRY; ADDICOAT; HEINE, 2016) e Dreiding (MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990). Os modelos UFF e Dreiding são campos de força genéricos e amplamente utilizados em simulações moleculares. Já o modelo UFF4MOF foi desenvolvido a fim de ampliar os parâmetros de simulações computacionais de alguns átomos que estavam limitados em outros modelos, especialmente metais de transição, que são muito presente em diversos MOFs, como Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc e Al. O UFF4MOF é um complemento do modelo UFF, que considera os mesmos parâmetros e adiciona 18 tipos de átomos, ou seja, não substitui nenhum dos parâmetros descritos por (RAPPÉ *et al.*, 1992), apenas o complementa. Nesses três campo de força, a energia potencial do sistema pode ser expressa por meio da soma de diferentes interações:

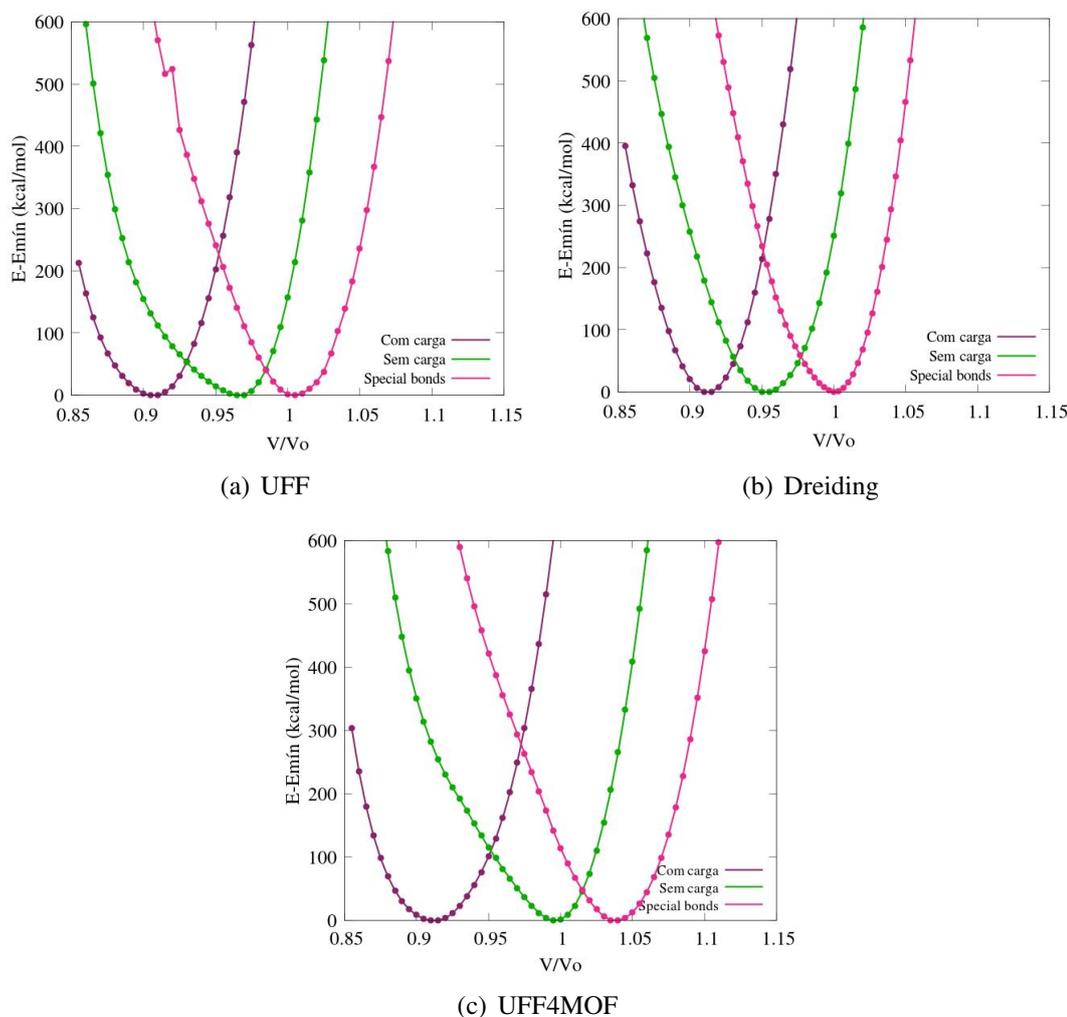
$$E = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el} \quad (2.6)$$

em que E_R é a energia relacionada ao esticamento da ligação, E_θ relativa a distorções de ângulo de ligação, E_ϕ a torções de ângulos diedrais, E_ω a ângulos impróprios, E_{vdw} às interações de Van der Waals, e E_{el} a interações eletrostáticas.

Para realizar os testes do *bulk modulus*, a caixa de simulação é deformada e a energia do sistema é minimizada. O material foi comprimido e estendido isotropicamente em $\pm 15\%$ do volume inicial (V_0) da supercélula 1x1x2, em intervalos de 0,05%. Os três campos de força citados acima foram testados considerando ou não as interações de Coulomb intramoleculares. Foram feitos três testes diferentes: *i*) considerando as carga parciais de todos os átomos do MOF (com carga); *ii*) desconsiderando todas as cargas (sem carga); *iii*) considerando as cargas do MOF

porém utilizando uma rotina do LAMMPS chamada *special bonds* em que são desconsideradas as interações de Coulomb até o terceiro átomo ligado da rede.

Figura 10 – Relação entre energia e a escala de deformação da CAU-Py utilizando os campos de força UFF, Dreiding e UFF4MOF e diferentes considerações das cargas parciais, para escala de deformação em compressão e extensão de $\pm 15\%$

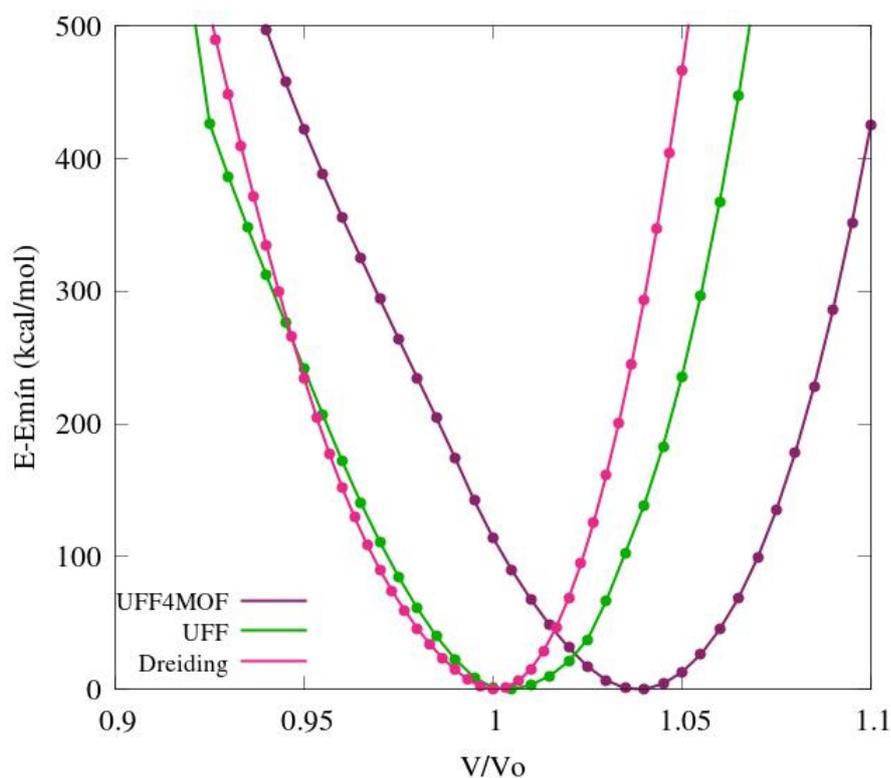


Fonte: A autora

A Figura 10 mostra as curvas de energia versus deformação da CAU-10 Py para cada teste realizado com os campos de força UFF, Dreiding e UFF4MOF. Nessas curvas é possível analisar o comportamento da energia do sistema em função da escala de deformação da célula. A título de comparação, os gráficos foram plotados utilizando a diferença de energia $E - E_{min}$, onde E_{min} é a menor energia encontrada durante a deformação. Note que o parâmetro utilizado para verificar se o campo de força reproduz a geometria e a flexibilidade do MOF é a localização do ponto de mínimo. Um bom modelo tem seu mínimo de energia próximo ao valor do volume experimental V_0 .

As curvas da Figura 10 revelam que as interações eletrostática intramolecular são um fator importante na hora de reproduzir a geometria do MOF. Boyd *et. al* (BOYD *et al.*, 2017) mostraram que as simulações sem considerar as cargas parciais dos MOFs tendem a apresentar resultados mais satisfatórios do que quando considerado todas as cargas. No presente estudo, foi feita uma investigação além e constatado que quando desconsidera-se apenas as interações eletrostáticas entre átomos ligados via até 2 átomos intermediários, obtém-se resultados consideravelmente melhores. Resultados similares foram obtidos para os outros MOFs. Sendo assim, foi mantida a terceira opção para podermos comparar qual o melhor campo de força que poderia ser aplicado nos cálculos das propriedades mecânicas.

Figura 11 – Comparação entre as curvas *special bonds* da CAU-10 Py com os campos de força UFF, Dreiding e UFF4MOF. Relação entre energia potencial para escala de deformação em compressão e extensão de $\pm 10\%$

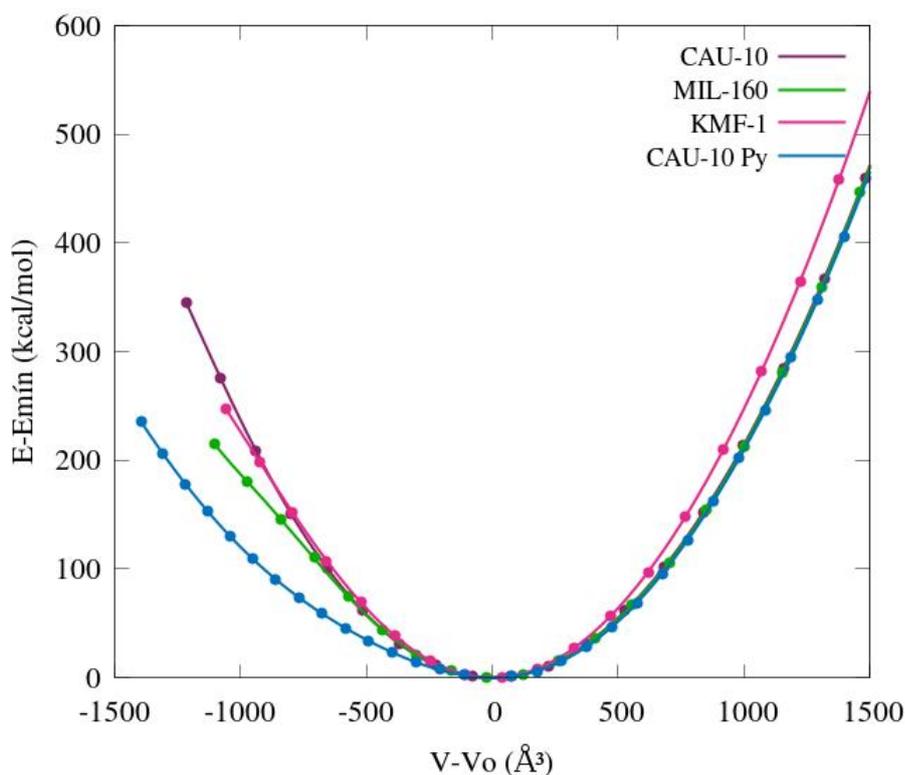


Fonte: A autora

A figura 11 mostra a comparação entre os três campos de força para essa mesma simulação. O campo de força também tem interferência direta nos resultados, sendo possível perceber que a curva mais simétrica e cujo ponto de mínimo está o mais próximo de 1 é com o campo de força Dreiding. Dessa forma, foram utilizados os *inputs* dos testes de *special bonds* com o campo de força Dreiding para realizar as mesmas simulações para os outros materiais estudados:

CAU-10, MIL-160 e KMF-1. Acima de 5% de deformação, as curvas de energia apresentam maior erro e descontinuidade. Dessa forma, os resultados dos outros materiais foram limitados a um intervalo de $\pm 5\%$ de deformação para melhores interpretações. A Figura 12 apresenta as curvas da resposta aos testes de cada material estudado. Em seguida, os cálculos permitiram encontrar o valor numérico do *bulk modulus* a partir do ajuste das curvas de energia com a equação de estado de Murnaghan implementado no software GIBBS (ROZA et al.,).

Figura 12 – Curvas *bulk modulus* para os MOFs estudados. Relação entre energia potencial e variação do volume para escala de deformação em compressão e extensão de $\pm 5\%$



Fonte: A autora

A partir da Figura 12 é possível comparar a abertura de cada curva, que está inversamente relacionada à resistência do material a sofrer uma deformação. As curvas foram ajustadas para o ponto mínimo equivalente de cada MOF, permitindo uma comparação direta entre a energia total do sistema e o volume após as compressões e extensões. É possível perceber que, quando o volume (V) é menor que o inicial (V₀), ou seja, nos casos de compressão do material, a curva com maior abertura é a da CAU-10 Py, indicando menor rigidez entre os MOFs. A Tabela 5 descreve o valor do *bulk modulus* para cada material. Quanto menor o valor, mais flexível tende a ser o material, ou seja, maior a abertura da curva de energia em função do volume, indicando que a uma mesma quantidade de energia, o volume do material é mais deformado em relação

aos outros. Os valores de *bulk modulus* apresentam uma ligeira diferença entre cada MOF e nos sugerem que os MOFs que tem menor resistência a deformação são a MIL-160 e a CAU-10 Py.

Tabela 5 – Valor bulk modulus e parâmetros de rede encontrados para cada MOF

MOF	Bulk modulus (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
CAU-10	31,01	21,55	21,55	10,69
MIL-160	29,42	21,02	21,02	10,54
KMF-1	34,06	21,14	21,14	10,52
CAU-10 Py	24,48	21,56	21,56	10,39

Além do *bulk modulus*, encontra-se também os parâmetros de rede encontrados na simulação no ponto de menor energia do sistema, descritos na Tabela 5. Comparando com os valores experimentais, apresentados na Tabela 3, conclui-se em todos os MOFs há uma variação muito pequena dos parâmetros de rede *a*, *b* e *c*, ou seja, por meio das simulações também reproduz-se as dimensões dos MOFs de forma satisfatória.

3 Conclusão

Neste trabalho foram realizadas simulações de Monte Carlo Grand-Canônico a fim de estudar os processos de adsorção de água em MOFs a base de Al. Diante dos testes realizados, em relação aos modelos de água utilizados, o SPC/E e o TIP4P-Ew são os que demonstram melhor comportamento em relação aos resultados experimentais, principalmente em relação às pressões parciais relativas à inflexão da curva, enquanto o modelo TIP3P está muito distante do esperado pelos resultados experimentais. Esta análise se torna necessária, pois apesar de todos os modelos reproduzirem bem as propriedades da água líquida, podem apresentar diferenças nos resultados quando simulamos a interação com o sólido. Além do modelo de água utilizado, é visto também como o campo de força pode interferir na reprodução das isotermas. Quando consideramos um campo de força modificado, desativando um parâmetro de interação de parte dos hidrogênios, os resultados das simulações tornam-se mais próximos aos esperados experimentalmente, pois é desocupado um sítio de acomodação da água no material, compensando parcialmente a rigidez do MOF.

Além do modelo TIP3P não reproduzir as isotermas de adsorção de forma satisfatória, os MOFs CAU-10 e KMF-1 também não apresentaram resultados razoáveis quando comparados aos resultados experimentais. Um dos fatores que podem estar relacionados à dificuldade de reproduzir bem as isotermas, é a rigidez do material, que interfere na acomodação das moléculas de água em sítios mais restritos dos materiais.

Em relação à hidrofobicidade dos materiais, sugere-se que a CAU-10, por apresentar um ligante maior, o benzeno, demonstra uma entrada mais restrita da água aos grupos hidroxila do material, que é o primeiro sítio de adsorção do MOF, assim, revela-se como sendo o mais hidrofóbico entre os materiais estudados e o mais sensível aos diferentes modelos de água estudados. O ligante tem impacto também nos MOFs que apresentaram maior hidrofobicidade, MIL-160 e CAU-10 Py. A MIL-160 apresenta o menor ligante, permitindo fácil acesso ao sítio de interação da hidroxila, além de possui um sítio extra de interação, o oxigênio no Furano, capaz de aumentar a afinidade do sólido com a água.

Com o intuito de considerar a flexibilidade dos MOFs para melhorar os resultados das simulações de adsorção, foram apresentados resultados preliminares da análise dos campos de força flexível. Podemos perceber que tanto o campo de força como as interações eletrostáticas

intramoleculares têm uma interferência direta nos resultados relacionados à geometria e à propriedade mecânica dos MOFs. Analisando as curvas que relacionam energia *versus* deformação, foram obtidos os valores numéricos de *bulk modulus*. Dos resultados encontrados, constata-se que a MIL-160 e a CAU-10 Py são os MOFs que tem menor resistência a deformação, e também os mais hidrofílicos, como visto nas isotermas de adsorção.

Sendo assim, pôde-se ver como a variação do modelo de água, do campo de força, da composição química dos MOFs influencia no processo de adsorção e na relação entre adsorvente e adsorvato. Além disso, confirmou-se que as simulações computacionais são extremamente úteis na investigação do comportamento de compostos, podendo, satisfatoriamente, comparar os resultados com os esperados por testes experimentais. Os desvios entre as curvas computacionais e experimentais podem ainda ser ajustados com algumas alterações nos cálculos, como levar em consideração a flexibilidade do MOF, ao invés de um material rígido, além de utilizar uma estrutura que teve sua geometria otimizada na presença de água, o que pode promover uma melhor descrição do processo de adsorção.

Esses estudos preliminares dos MOFs, permitem, em próximas etapas do trabalho, aperfeiçoar as isotermas de adsorção, considerando uma estrutura otimizada na presença de água, ou levando em consideração a flexibilidade do MOF. Com uma boa reprodução das isotermas, os estudos de resistência mecânica, entre outras propriedades, como entalpia e capacidade de adsorção, será possível investigar com maior precisão a aplicabilidade dos MOFs em dispositivos de transferência de calor por adsorção. Dessa forma, poderão ser estudados os fatores, além da afinidade por água, que influenciam para que o material seja um bom adsorvente nesses casos.

Referências

- ABASCAL, J. L.; VEGA, C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *Journal of Chemical Physics*, v. 123, n. 23, p. 1–12, 2005. ISSN 00219606. [13](#), [19](#)
- ALEJANDRE, J.; CHAPELA, G. A. The surface tension of tip4p/2005 water model using the ewald sums for the dispersion interactions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 132, n. 1, p. 014701, 2010. [19](#), [25](#)
- ATKINS, P.; ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. *Atkins' physical chemistry*. [S.l.]: Oxford university press, 2014. [15](#)
- BERENDSEN, H. J.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, v. 91, n. 24, p. 6269–6271, 1987. ISSN 00223654. [13](#), [19](#)
- BOYD, P. G. et al. Force-field prediction of materials properties in metal-organic frameworks. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 357–363, 2017. [32](#), [34](#)
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. [16](#)
- CADIAU, A. et al. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation. *Advanced Materials*, v. 27, n. 32, p. 4775–4780, 2015. ISSN 15214095. [13](#), [27](#), [28](#)
- CHEN, Y. et al. Acid-Resistant Mesoporous Metal-Organic Framework toward Oral Insulin Delivery: Protein Encapsulation, Protection, and Release. *Journal of the American Chemical Society*, v. 140, n. 17, p. 5678–5681, 2018. ISSN 15205126. [12](#)
- CHO, K. H. et al. Hydrothermal green synthesis of a robust al metal-organic-framework effective for water adsorption heat allocations. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, 2022. [13](#), [29](#)
- CHO, K. H. et al. Rational design of a robust aluminum metal-organic framework for multi-purpose water-sorption-driven heat allocations. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2020. [13](#), [28](#)
- COUPRY, D. E.; ADDICOAT, M. A.; HEINE, T. Extension of the universal force field for metal-organic frameworks. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 12, n. 10, p. 5215–5225, 2016. [32](#)
- De Lange, M. F. et al. Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 22, p. 12205–12250, 2015. ISSN 15206890. [12](#)
- DEMIR, H.; MOBEDI, M.; ÜLKÜ, S. A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 12, n. 9, p. 2381–2403, 2008. [12](#)
- DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 76-77, p. 137–152, jul 1998. [16](#)

- DUBBELDAM, D. et al. Raspa: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. *Molecular Simulation*, Taylor Francis, v. 42, n. 2, p. 81–101, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1010082>. [25]
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, Elsevier, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. [15]
- FREUNDLICH, H. Of the adsorption of gases. section ii. kinetics and energetics of gas adsorption. introductory paper to section ii. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 28, p. 195–201, 1932. [16]
- HENNINGER, S. K. et al. MOFs for use in adsorption heat pump processes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n. 16, p. 2625–2634, 2012. ISSN 14341948. [12]
- HORN, H. W. et al. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: Tip4p-ew. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 120, n. 20, p. 9665–9678, 2004. [13], [19]
- JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 79, n. 2, p. 926–935, 1983. ISSN 00219606. [13], [19], [21]
- LANGE, M. F. de et al. Adsorption-driven heat pumps: the potential of metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 115, n. 22, p. 12205–12250, 2015. [12]
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916. [16]
- LU, J. et al. Coarse-graining of tip4p/2005, tip4p-ew, spc/e, and tip3p to monatomic anisotropic water models using relative entropy minimization. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 10, n. 9, p. 4104–4120, 2014. [21]
- MANZ, T. A.; SHOLL, D. S. Chemically meaningful atomic charges that reproduce the electrostatic potential in periodic and nonperiodic materials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 8, p. 2455–2468, 2010. ISSN 15499618. [19]
- MAURIN, G. et al. The new age of MOFs and of their porous-related solids. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 11, p. 3104–3107, 2017. ISSN 14604744. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS90049J>. [12]
- MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. Dreiding: a generic force field for molecular simulations. *Journal of Physical chemistry*, ACS Publications, v. 94, n. 26, p. 8897–8909, 1990. [25], [32]
- MOGHADAM, P. Z.; FAIREN-JIMENEZ, D.; SNURR, R. Q. Efficient identification of hydrophobic MOFs: Application in the capture of toxic industrial chemicals. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 2, p. 529–536, 2015. ISSN 20507496. [24], [25]
- PIRES, J. et al. Assessment of hydrophobic-hydrophilic properties of microporous materials from water adsorption isotherms. *Adsorption*, Springer, v. 9, n. 4, p. 303–309, 2003. [16]
- PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. [32]

RAPPÉ, A. K. et al. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992. [19](#), [25](#), [32](#)

REINSCH, H. et al. Structures, sorption characteristics, and nonlinear optical properties of a new series of highly stable aluminum MOFs. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 1, p. 17–26, 2013. ISSN 08974756. [13](#)

REINSCH, H. et al. Structures, sorption characteristics, and nonlinear optical properties of a new series of highly stable aluminum mofs. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 25, n. 1, p. 17–26, 2013. [12](#)

ROZA, A. Otero-de-la et al. Gibbs2 user's guide. [35](#)

SHAVIV, E. et al. Simulations and knowledge-based computer-aided architectural design (caad) systems for passive and low energy architecture. *Energy and Buildings*, Elsevier, v. 23, n. 3, p. 257–269, 1996. [26](#)

WIDOM, B. Some topics in the theory of fluids. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 39, n. 11, p. 2808–2812, 1963. [25](#)

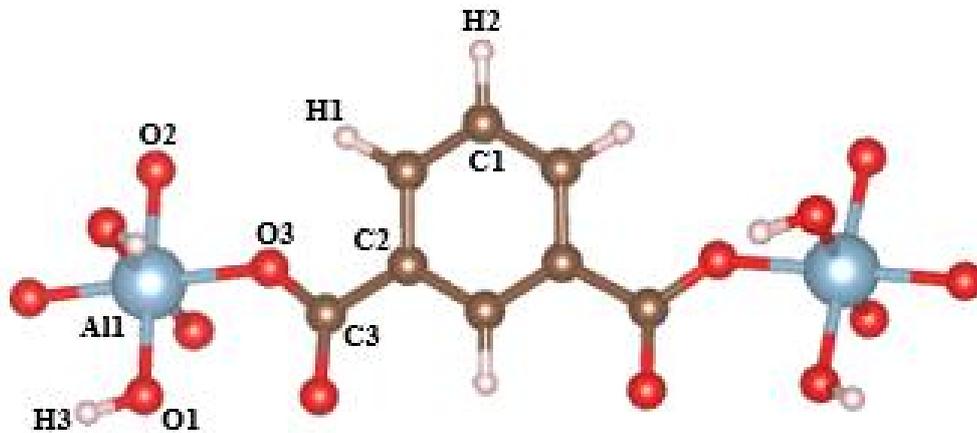
WILLEMS, T. F. et al. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier Inc., v. 149, n. 1, p. 134–141, 2012. ISSN 13871811. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.020>. [24](#)

APÊNDICE A – CARGAS DOS MOFs

No presente apêndice estão descritos as cargas e os parâmetros de LJ para os quatro MOFs do trabalho. Estão ressaltados também nas tabelas os átomos de hidrogênio que tiveram parâmetro ϵ zerado de acordo com o estudo de campo de força descrito no item [2.4.2](#)

CAU-10:

Figura 13 – CAU-10 e átomos identificados para separação das cargas



Fonte: A autora.

Tabela 6 – Cargas dos átomos e parâmetros de LJ da CAU-10

Elemento	Tipo de átomo	Carga (eC)	ϵ (kJ/mol)	σ (Å)
Al	Al1	1,6965	254,127	4,00815
C	C1	- 0,0825	52,8384	3,43085
C	C2	- 0,0552	52,8384	3,43085
C	C3	0,6378	52,8384	3,43085
H	H1	0,1109	22,1418	2,57113
H	H2	0,1309	22,1418	2,57113
H	H3	0,4284	22,1418	2,57113
O	O1	- 1,0247	30,1934	3,11815
O	O2	- 0,6118	30,1934	3,11815
O	O3	- 0,5877	30,1934	3,11815

MIL-160:

Figura 14 – MIL-160 e átomos identificados para separação das cargas



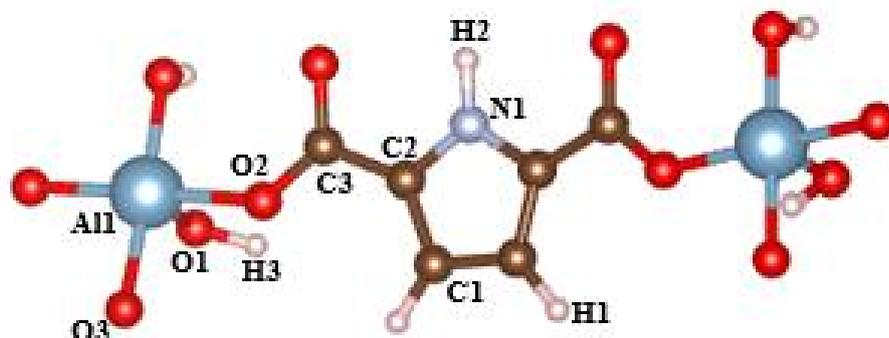
Fonte: A autora.

Tabela 7 – Cargas dos átomos e parâmetros de LJ da MIL-160

Elemento	Tipo de átomo	Carga (eC)	ϵ (kJ/mol)	σ (Å)
Al	Al	1,371	254,127	4,008
C	Cca	0,540	52,8384	3,43085
C	Cr	- 0,117	52,8384	3,43085
C	Cro	0,199	52,8384	3,43085
H	Hhx	0,302	0,000	2,84642
H	Hr	0,124	0,000	2,84642
O	Ohx	- 0,728	30,1934	3,11815
O	Oca	- 0,533	30,1934	3,11815
O	Or	- 0,305	30,1934	3,11815

KMF-1:

Figura 15 – KMF-1 e átomos identificados para separação das cargas



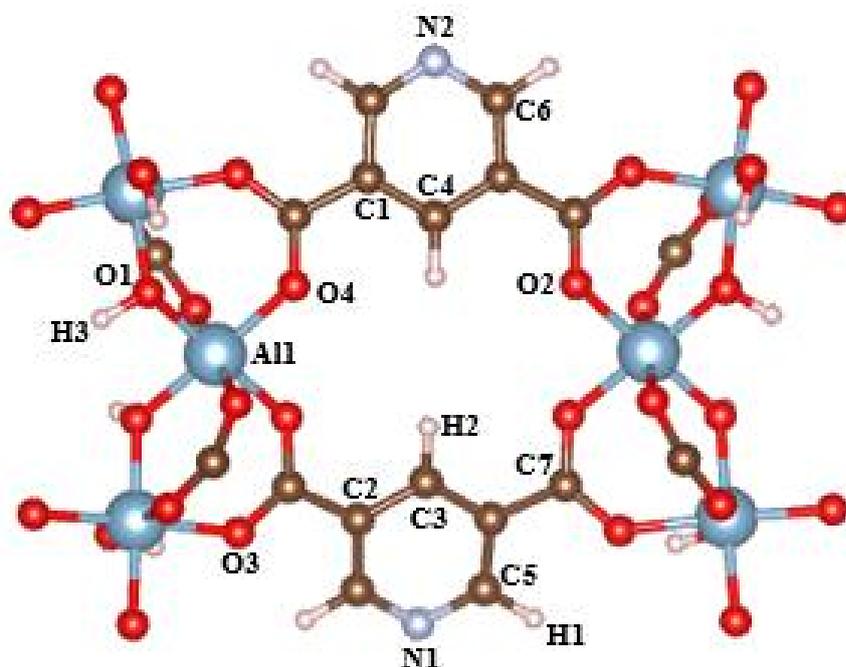
Fonte: A autora.

Tabela 8 – Cargas dos átomos e parâmetros de LJ da KMF-1

Elemento	Tipo de átomo	Carga (eC)	ϵ (kJ/mol)	σ (Å)
Al	A11	1,6740	254,127	4,00815
C	C1	- 0,1690	52,8384	3,43085
C	C2	- 0,0344	52,8384	3,43085
C	C3	0,6082	52,8384	3,43085
H	H1	0,1372	22,1418	2,57113
H	H2	0,2993	0,0000	2,57113
H	H3	0,4256	0,0000	2,57113
N	N1	- 0,2134	34,7224	3,26069
O	O1	- 1,0047	30,1934	3,11815
O	O2	- 0,6066	30,1934	3,11815
O	O3	- 0,5827	30,1934	3,11815

CAU-10 Py:

Figura 16 – CAU-10 Py e átomos identificados para separação das cargas



Fonte: A autora.

Tabela 9 – Cargas dos átomos e parâmetros de LJ da CAU-10 Py

Elemento	Tipo de átomo	Carga (eC)	ϵ (kJ/mol)	σ (Å)
Al	Al1	1,7643	254,127	4,00815
C	C1	- 0,0823	52,8384	3,43085
C	C2	- 0,0715	52,8384	3,43085
C	C3	- 0,0504	52,8384	3,43085
C	C4	0,0126	52,8384	3,43085
C	C5	0,1120	52,8384	3,43085
C	C6	0,1290	52,8384	3,43085
C	C7	0,6511	52,8384	3,43085
H	H1	0,1026	0,000	2,57113
H	H2	0,1373	0,000	2,57113
H	H3	0,4126	0,000	2,57113
N	N1	- 0,2881	34,7224	3,26069
N	N2	- 0,2712	34,7224	3,26069
O	O1	- 1,0035	30,1934	3,11815
O	O2	- 0,7593	30,1934	3,11815
O	O3	- 0,6849	30,1934	3,11815
O	O4	- 0,5726	30,1934	3,11815