

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Bruna Kelly Mendes dos Santos

**Redes orgânicas covalentes para captura e
armazenamento de gases poluentes**

Uberlândia, Brasil

22 de fevereiro de 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Bruna Kelly Mendes dos Santos

**Redes orgânicas covalentes para captura e
armazenamento de gases poluentes**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de licenciado em:

Área de concentração: Física

Orientador: Profa. Dra. Daiane Damasceno Borges

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Instituto de Física

Licenciatura em Física

Uberlândia, Brasil

22 de fevereiro de 2024

Bruna Kelly Mendes dos Santos

Redes orgânicas covalentes para captura e armazenamento de gases poluentes

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de licenciado em:

Área de concentração: Física

Trabalho aprovado. Uberlândia, Brasil, 22 de fevereiro de 2024:

Profa. Dra. Daiane Damasceno Borges
Orientadora

Prof. Dra. Mariana Mieko Odashima

Prof. Dra. Liliana Sanz De La Torre

Uberlândia, Brasil
22 de fevereiro de 2024

*Dedico este trabalho a cada desafio que enfrentei ao longo da minha trajetória acadêmica.
Foi graças ao acolhimento destes momentos que consegui superá-los e chegar até aqui.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por me oferecer amparo em todos os momentos da minha vida. Agradeço às oportunidades que tive durante a escrita deste trabalho por superar meus próprios obstáculos e por ter crescido junto com eles. Agradeço à minha mãe, Eliamar, pelos momentos de carinho, pelas palavras de consolo e por proporcionar momentos acolhedores em situações difíceis. Agradeço ao meu pai, Walter, pelo apoio financeiro ao longo desses anos, sem isso o desafio seria muito maior. Agradeço à minha irmã, Bárbara, por vibrar comigo em cada conquista e por sempre acreditar em mim. Agradeço à minha prima, Ana Beatriz, por sempre me incentivar a ir atrás dos meus sonhos e por estar presente na realização de tantos. Agradeço à minha madrinha, Lúcia, por ser uma inspiração para continuar estudando e pelo apoio oferecido em diversos momentos. Agradeço à minha tia, Lindamar, por me motivar a continuar mesmo em momentos tão tempestuosos.

Um agradecimento especial à minha namorada, Isabella, pelo carinho e por contribuir para a felicidade que nasce ao compartilhar a vida por meio do companheirismo. Agradeço a todos os amigos que estiveram comigo durante essa trajetória, ao Leandro que esteve comigo desde o ensino médio e por todo apoio ao longo dos anos. Agradeço à Jordana e ao Bruno pelas amizades formadas graças ao curso, ao GEU (Grupo Espírita Universitário) que me proporcionou grandes amizades e momentos acolhedores pelos quais serei imensamente grata. Deste grupo, um agradecimento especial ao Gabriel, uma pessoa com um coração enorme que esteve comigo em tantos momentos da minha vida, um agradecimento também especial à Gabriela, pelas conversas a fio, as caminhadas e pelas risadas. Agradeço também aos meus amigos Lucas e Weslei, que me proporcionaram tantos momentos agradáveis e acolhimento fora da vida acadêmica.

Meus agradecimentos à professora Daiane Damasceno Borges pela oportunidade de trabalharmos juntas, por me mostrar as portas desta pesquisa e por todas as horas dedicadas. Agradeço o apoio da Universidade Federal de Uberlândia e ao CNPq por terem contribuído com financiamento e suporte desse trabalho. Gostaria de agradecer também à professora Mariana, que me ajudou no início da vida acadêmica e na jornada de desenvolvimento de novas habilidades, um agradecimento também à professora Liliana que me ofereceu apoio no momento em que cogitei a ideia de desistir do curso.

Não menos importante, agradeço ainda aos meus cachorrinhos Mel e Beethoven, e à minha gata Bruxinha, por me proporcionarem toda felicidade que um animal é capaz de oferecer. Por fim, gostaria de agradecer cada oportunidade e momento que me trouxe até aqui. Levarei todas as pessoas citadas para sempre no coração.

“Às vezes não existem palavras que estimulem a coragem. Às vezes é preciso simplesmente mergulhar.”

Clarissa Pinkola Estés

Resumo

As Redes Orgânicas Covalentes (COFs) são estruturas porosas formadas por ligações covalentes entre pares de blocos moleculares, formando redes cristalinas. A simulação computacional na geração desses COFs permite inúmeras combinações de conexões entre os blocos moleculares e a escolha de diversas redes cristalinas. Esse processo resulta em estruturas altamente porosas com propriedades notáveis para o estudo da adsorção física de gases. A base de dados analisada neste trabalho compreende mais de 69 mil COFs, com foco na análise das propriedades geométricas e sua relação com a entalpia de adsorção de gases poluentes, como CO_2 e H_2S . A investigação inicia-se com a compreensão do algoritmo utilizado para a geração *in silico* dos COFs. Posteriormente, abordamos a análise das propriedades geométricas e sua distribuição. Além disso, exploramos aspectos teóricos da adsorção física de moléculas de gás em materiais porosos, enfatizando a interação e intermolecular entre o COF (adsorvente) e o gás (adsorvato). Nosso interesse reside na exploração da interação adsorvato-adsorvente por meio dos valores da entalpia de adsorção nessas estruturas.

Palavras-chave: COFs, adsorção física, CO_2 , H_2S .

Abstract

Covalent Organic Frameworks (COFs) are porous structures formed by covalent bonds between pairs of organic linkers, forming a crystalline framework. Computational simulation in generating these COFs allows numerous combinations of connections between linkers and the selection of various crystalline networks. This process results in highly porous structures with remarkable properties for the study of gas physical adsorption. The analyzed database in this study comprises over 69 thousand COFs, focusing on the analysis of geometric properties and their correlation with the adsorption enthalpy of pollutant gases such as CO_2 and H_2S . The investigation begins with an understanding of the algorithm used for the *in silico* generation of COFs. Subsequently, we address the analysis of geometric properties and their distribution. Additionally, we explore theoretical aspects of the physical adsorption of gas molecules in porous materials, emphasizing the electrostatic and intermolecular interaction between the COF (adsorbent) and the gas (adsorbate). Our interest lies in exploring the adsorbate-adsorbent interaction through the values of adsorption enthalpy in these structures.

Keywords: COFs, physical adsorption, CO_2 , H_2S .

Lista de ilustrações

Figura 1 – Dados de emissões globais de 2016, relativos aos gases de efeito estufa, coletados pelo projeto Our World in Data, uma colaboração entre pesquisadores da Universidade de Oxford. Fonte: (1) ⁰	13
Figura 2 – Ligação entre blocos moleculares e os cinco tipos de ligações utilizadas na simulação computacional para a construção dos COFs. Na figura o carbono (C) é representado pela cor cinza, nitrogênio (N) pela cor azul, oxigênio pela cor vermelha (O) e hidrogênio (H) pela cor branca.	19
Figura 3 – Redes cristalinas bidimensionais e tridimensionais retiradas do banco de dados da RCSR (2). Onde em (a), temos uma rede cristalina 2D, intitulada como kgd-a; (b), uma rede cristalina 2D, intitulada como sql; (c), uma rede cristalina 3D, intitulada como bor; (d), uma rede cristalina 3D, intitulada como pts; (e), uma rede cristalina 3D, intitulada como lvt.	20
Figura 4 – Snapshots de COFs, estruturas bidimensionais em (a) e (b) e estruturas cristalinas tridimensionais em (c), (d) e (e).	21
Figura 5 – Histograma dos tipos de ligações dentro da base de dados utilizada.	22
Figura 6 – Gráficos de dispersão dos COFs da base de dados, onde cada ponto é caracterizado pelo cálculo de uma única estrutura. As cores indicam os tipos de ligações: verde equivale à ligação carbono-carbono, laranja à imina, azul à amida, vermelho à amina e lilás às ligações mistas. Temos que em (a): área superficial em função do volume poroso, (b): área superficial em função da densidade e (c): o diâmetro do maior poro em função da densidade.	24
Figura 7 – Histograma representando a proporção de COFs referente a (a) área de superfície, (b) densidade, (c) diâmetro do maior poro e (d) volume poroso.	25
Figura 8 – Gráficos de dispersão dos COFs, representando entalpia de adsorção do CO_2 , onde cada ponto é caracterizado pelo cálculo de uma única estrutura. As cores indicam os tipos de ligações: verde equivale à ligação carbono-carbono, laranja à imina, azul à amida, vermelho à amina e lilás às ligações mistas. Temos a entalpia de adsorção do CO_2 em função do (a): volume poroso, (b): densidade e (c): área de superfície.	30

- Figura 9 – Gráficos de dispersão dos COFs, representando a entalpia de adsorção do CO_2 , onde cada ponto é caracterizado pelo cálculo de uma única estrutura. As cores indicam os tipos de ligações: o verde equivale à ligação carbono-carbono, laranja à imina, azul à amida, vermelho à amina e lilás às ligações mistas. Temos a entalpia de adsorção do H_2S em função do (a): volume poroso, (b): densidade e (c): área de superfície. 31
- Figura 10 – Histograma representando a frequência de COFs referente a (a) entalpia de adsorção do CO_2 e (b) entalpia de adsorção do H_2S 32

Lista de tabelas

Tabela 1 – Representação dos tipos de ligações e sua conexão com os dois blocos moleculares da estrutura.	23
---	----

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Principais referências bibliográficas	15
1.2	Objetivos	16
2	DESENVOLVIMENTO	18
2.1	COFs <i>in silico</i>	18
2.2	Propriedades geométricas dos COFs	23
2.3	Análise da adsorção física de gases em COFs	26
2.3.1	Aspectos teóricos da adsorção física	26
2.3.2	Adsorção física do CO_2 e do H_2S em COFs	29
3	CONCLUSÃO	34
	REFERÊNCIAS	35

1 Introdução

O aumento do aquecimento global é resultado direto da expansão econômica desenfreada, que estimula o aumento da produtividade sem a adoção de práticas sustentáveis de produção e consumo. Essa condição promove a emissão de gases de efeito estufa (GEE) (3). Pesquisas evidenciam que gases poluentes como CO_2 e CH_4 são responsáveis pelo aumento da temperatura do planeta, gerando níveis preocupantes do efeito estufa e, conseqüentemente, gerando o aquecimento global (4). De acordo com a Organização Meteorológica Mundial (OMM), uma agência da Organização das Nações Unidas (ONU), um dos anos entre 2022 e 2026 poderá se tornar o mais quente já registrado (5).

O Acordo de Paris, estabelecido em 2015 durante a Conferência das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas (COP21) em Paris, é um tratado internacional destinado a enfrentar as mudanças climáticas globais. Aprovado por 196 países, o acordo busca estabelecer metas de longo prazo para a redução das emissões de GEE, visando limitar o aumento da temperatura global para $1,5^\circ C$ (5). Esse valor é crucial, como destacam pesquisadores da OMM, sendo um indicador crítico para determinar a partir de que ponto o aumento da temperatura começa a causar impactos climáticos significativos (5). A OMM enfatiza ainda que esses impactos podem afetar todo o ecossistema, incluindo o aumento do nível do mar devido ao derretimento das geleiras, além de eventos climáticos extremos (5).

O crescimento das emissões dos GEE é um dos grandes responsáveis pelo desequilíbrio no sistema climático do planeta (6). Para critério de análise das emissões, uma pesquisa realizada em 2016 utilizou como critério fragmentar os dados por setores que mais emitem GEE no cenário global. Como mostrado na Figura 1¹, temos o setor energético, uso da terra, indústrias e de resíduos (1). A partir desses dados, podemos visualizar que o setor de energia é o maior contribuinte, sendo responsável por 73% das emissões, compreendendo desde a energia utilizada em comércio, residências, transporte, até mesmo a energia necessária para suprir processos industriais.

A emissão gerada pelas indústrias é resultado dos subprodutos de GEE de processos químicos. A significativa contribuição das emissões provenientes das indústrias é evidente quando consideramos que a soma das emissões deste setor (5,2%) e da energia necessária para os processos industriais (24,2%) representa aproximadamente um terço das emissões totais. Já os setores do uso da terra e de resíduos, incluindo aterros sanitários e materiais orgânicos remanescentes, contribuem com 21,6% para as emissões globais.

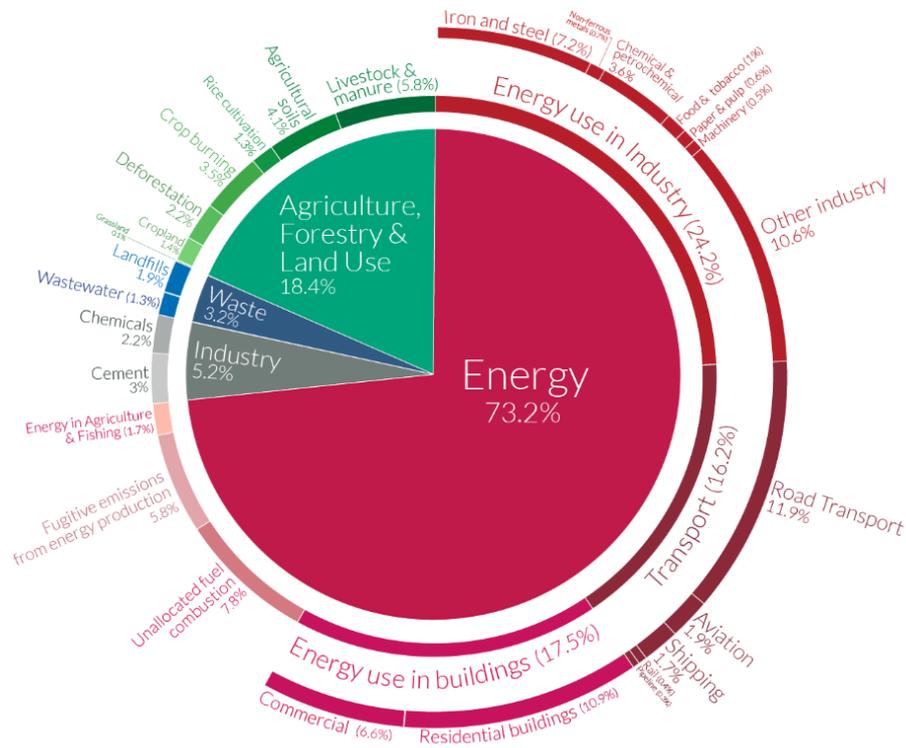


Figura 1 – Dados de emissões globais de 2016, relativos aos gases de efeito estufa, coletados pelo projeto Our World in Data, uma colaboração entre pesquisadores da Universidade de Oxford. Fonte: (1) ¹

A Figura 1¹ evidencia uma clara correlação entre as emissões de GEE e atividades humanas. A instabilidade climática, resultante do aumento do efeito estufa, é uma preocupação global, e nenhum país pode enfrentar seus impactos isoladamente. Assim, a busca por tecnologias limpas torna-se crucial para a redução das emissões de GEE na atmosfera. Uma solução viável consiste em impulsionar a pesquisa de tecnologias de mitigação ou a redução direta das emissões, promovendo o uso de energias limpas e a substituição dos combustíveis fósseis (7).

Diante desse cenário, a pesquisa em novas tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS, do inglês Carbon Capture and Storage) tem gerado crescente interesse no que tange a mitigação das emissões de GEE (8, 9). O CCS desempenha a separação do CO_2 de outros gases em fontes de emissão, como em indústrias ou na geração de energia (10). Diversas técnicas e processos estão sendo investigados para a captura de

¹ Tradução da Figura 1: Energia (73,2%), subdividida em Energia usada em indústria (24,2%): ferro e aço (7,2%), metais não ferrosos (0,7%), química e petroquímica (3,6%), comida e tabaco (1%), papel e celulose (0,6%), maquinaria (0,5%), outra indústria (10,6%); Transporte (16,2%): transporte rodoviário (11,9%), aviação (1,9%), navegação (1,7%), trem (0,4%), oleoduto (0,3%); Energia usada em edificações (17,5%): residencial (10,9%), comercial (6,6%); Agricultura, cultivo de árvores e uso da terra (18,4%): gado e esterco (5,8%), solos agrícolas (4,1%), cultura de arroz (1,3%), queima de colheitas (3,5%), desmatamento (2,2%), terra cultivada (1,4%), pastagem (0,1%); Indústria (5,2%): produtos químicos (2,2%), cimento (3%); Resíduos (3,2%): aterros sanitários (1,9%), águas residuais (1,3%).

carbono, destacando-se a captura direta do ar (DAC, do inglês Direct Air Capture), a captura na pré-combustão (realizada antes da queima do combustível) e a captura pós-combustão (realizada após a queima do combustível fóssil) como as principais (8). Não obstante, considerando as possibilidades disponíveis em desenvolvimento para mitigação das emissões de GEE, torna-se essencial examinar os desafios e a eficácia do CCS (9).

A captura direta do ar é feita diretamente da atmosfera, empregando tanto métodos físicos, como a adsorção, quanto métodos químicos, por meio do uso de solventes, para capturar e armazenar o CO_2 (11). As DACs necessitam de uma quantidade significativa de energia para realizar o processo, sobretudo em regiões onde a concentração de CO_2 é muito baixa (412ppm). Desta forma, torna-se mais rentável a instalação das DACs próximo às fontes de emissões de CO_2 como, por exemplo, grandes indústrias e usinas. Este método pode alcançar emissões negativas, desde que as unidades operem com energia limpa, possibilitando uma redução maior de CO_2 do que sua emissão na atmosfera (8).

Considerando a captura e armazenamento de CO_2 a partir do processo de combustão, a separação do CO_2 de outros gases é uma consideração importante. A manipulação do gás na pré-combustão pode ser mais acessível devido à concentração mais elevada do dióxido de carbono nesse estágio. Contudo, a implementação do método de CCS na pré-combustão em usinas já em atividade é desafiadora, exigindo mudanças significativas na infraestrutura para o processo de captura, resultando em custos elevados. O tratamento de pós-combustão para CCS é amplamente utilizado devido à facilidade de implementação, sem a necessidade de modificar o procedimento de combustão em si, focando apenas no tratamento do gás após a combustão. Uma desvantagem desse método é a baixa concentração de CO_2 entre grandes quantidades de outros gases, o que requer uma quantidade considerável de energia para uma separação eficiente (8).

Os processos de adsorção física para o CCS deram início na década de 1990 como uma alternativa a utilização de solvente, uma vez que este último pode se decompor em substâncias tóxicas. Há um interesse crescente na tecnologia de adsorção para a captura de CO_2 , com foco no aprimoramento de adsorventes, melhorando a seletividade do gás e refinando a remoção de impurezas. Os sólidos adsorventes são vantajosos devido à sua adaptação relativamente fácil em usinas de energia, quando comparados com outras alternativas para o CCS (12).

De acordo com o relatório da Chemical Abstracts Service (CAS) (8), o interesse da adsorção física para a captura e armazenamento de GEE cresceu significativamente nos últimos dez anos. A adsorção física é a interação intermolecular entre a superfície do material poroso (adsorvente) e as moléculas do gás (adsorvato). Esse processo é reversível, permitindo a regeneração do material por meio da dessorção. A interação não modifica a estrutura química de adsorvente e ocorre por meio de força fraca de Van der Waals (13).

Os materiais ideais para desempenhar esse papel precisam apresentar ampla área

de superfície, baixa densidade e alta afinidade com o gás a ser capturado. Nesse contexto, as Zeólitas, minerais microporosos de estrutura cristalina, surgem como uma alternativa viável (14). Além delas, as Redes Metalorgânicas (MOFs) e Redes Orgânicas Covalentes (COFs) são séries de materiais porosos que se destacam como excelentes candidatos. Sua diversidade é notável quanto à capacidade de criar uma ampla variedade de estruturas por meio de inúmeras combinações de blocos moleculares interligados por ligações covalentes. Além disso, a facilidade de síntese desses materiais também é outra característica notável. Essa flexibilidade resulta em estruturas distintas em termos de periodicidade e são altamente porosas. Os MOFs e os COFs ganharam destaque com os trabalhos de Omar M. Yaghi et al. em 1999 (15) e 2005 (16), respectivamente. Os MOFs foram publicados na revista científica *Nature*, enquanto os COFs foram apresentados na revista *Science* (17).

As propriedades dos COFs são altamente vantajosas para a adsorção física de gases poluentes, tendo em vista que sua extensa área superficial oferece maior contato para a interação entre o gás e o material (18). A vantagem intrínseca dessas estruturas cristalinas em relação aos MOFs e as zeólitas reside na sua composição de elementos leves, como carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio (19). Cabe ressaltar que estes materiais são sintetizados através da química reticular, o que resulta em uma vasta possibilidade de combinação de blocos moleculares, resultando em uma diversidade de materiais (20). O objetivo deste trabalho é investigar uma série de COFs hipotéticos para a adsorção física de gases poluentes, como CO_2 e H_2S .

1.1 Principais referências bibliográficas

No âmbito deste estudo, os COFs analisados foram construídos a partir de simulações computacionais, onde softwares foram empregados para modelar sua estrutura. A base de dados compreende um extenso conjunto de COFs hipotéticos, contendo cerca de 69 mil dessas estruturas. Essa rica base de dados foi meticulosamente construída por Rocio Mercado e colaboradores (19) e publicada em 2018 na revista *Chemistry of Materials* da *American Chemical Society*. Este trabalho oferece uma compreensão fundamental sobre a geração e as propriedades dessas estruturas hipotéticas, estabelecendo um ponto de partida crucial para pesquisas futuras.

A vantagem de estudar estruturas simuladas computacionalmente reside na capacidade de analisar estruturas hipotéticas sem a necessidade de sua síntese, proporcionando amplo acesso para estudo. Na pesquisa conduzida por Rocio Mercado et al. (19), além de construir essas estruturas cristalinas *in silico*, foi realizada uma análise abrangente e identificação das estruturas mais promissoras para o armazenamento do metano. A investigação considerou aspectos que vão desde a combinação de blocos moleculares e tipos de ligação até a topologia, incluindo propriedades geométricas e de adsorção presentes nos

COFs.

As propriedades geométricas analisadas incluíram a área de superfície, o volume poroso, a densidade e o diâmetro dos poros, este último sendo crucial para o estudo da acessibilidade das moléculas de gás. No que diz respeito às propriedades de adsorção física, foi calculado o calor de dessorção a uma pressão de 5.8 bar, a quantidade de gás adsorvida em pressões tanto baixas quanto altas (5.8 e 65 bar, respectivamente) e a capacidade de adsorção de cada estrutura, indicando a quantidade de gás que o material pode eficientemente adsorver e desadsorver.

Em 2020, Katie et al. (21) conduziram um estudo utilizando a mesma base de dados de COFs *in silico*, mas com o objetivo de avaliar a capacidade de captura de CO_2 nessas estruturas. Além de investigar as propriedades geométricas, os pesquisadores desenvolveram um algoritmo para obter as cargas parciais em cada átomo da estrutura que foram utilizadas para descrever as energias de interação entre adsorvato e adsorvente. Foi calculado o coeficiente de Henry (indicador da afinidade do gás pelo material) e as entalpias de adsorção do CO_2 . Cabe destacar que nesse trabalho, foi realizado um levantamento das estruturas mais promissoras para o CCS.

Posteriormente, o grupo utilizou essa mesma base de dados para o estudo da adsorção do H_2S . A pesquisa levou em conta as propriedades geométricas e de adsorção desses materiais, incluindo a entalpia de adsorção e o coeficiente de Henry para o sulfeto de hidrogênio.

1.2 Objetivos

O objetivo desse trabalho é realizar uma análise das estruturas e das propriedades a partir dos resultados obtidos nas pesquisas citadas anteriormente. Será feita a análise de adsorção física do H_2S e do CO_2 na base de dados citada. Com o intuito de investigar a relação entre a adsorção física desses gases e a estrutura porosa do material, incluindo a área superficial, o volume poroso, o diâmetro dos poros, e também verificar se alguma característica do material é capaz de influenciar na captura e no armazenamento desses gases.

O segundo capítulo deste trabalho está dividido em três seções. Na primeira, apresentaremos as estruturas cristalinas geradas por simulações computacionais, explorando os tipos de ligações formadas entre os blocos moleculares, as topologias dos materiais e o arranjo final das estruturas. Na segunda parte, discutiremos as propriedades geométricas dos COFs, que é resultado de suas redes cristalinas, destacando quatro propriedades escolhidas para análise e abordando suas características. Enfatizaremos a relevância dessas propriedades para a adsorção física de gases, incluindo as vantagens da área superficial, volume poroso, baixa densidade e diâmetro dos poros desses COFs.

Na última seção deste trabalho, exploraremos a entalpia de adsorção como um parâmetro fundamental na análise da captura e armazenamento de gases em materiais porosos. Vamos analisar as características das forças de interação entre o gás e o COF, abrangendo tanto a força eletrostática quanto a força de Van der Waals. Destacaremos ainda como as energias potenciais resultantes dessas forças contribuem para a energia interna nesse processo. Por fim, utilizaremos os cálculos da entalpia de adsorção para dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, previamente mencionados em estudos anteriores, a fim de realizarmos uma análise da interação adsorvato-adsorvente.

2 Desenvolvimento

2.1 COFs *in silico*

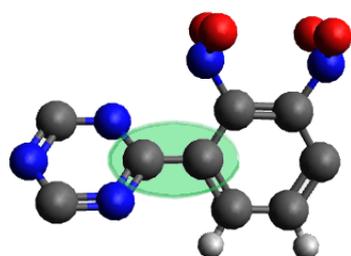
As redes orgânicas covalentes (COFs) consistem em materiais porosos cristalinos construídos a partir da combinação de dois blocos moleculares fortemente ligados por ligações covalentes. Devido ao enorme número de combinações possíveis, atualmente existem centenas de milhares de estruturas hipotéticas geradas através de algoritmos computacionais (*in silico*). A base de dados analisada neste trabalho contém mais de 69 mil COFs, foram idealizados e artificialmente construídos por Mercado et al. (19). Os dados encontram-se disponíveis na plataforma Materials Cloud (22), utilizada para promover a colaboração e o progresso do conhecimento na área de simulação computacional com foco na ciência de materiais.

A construção da base de dados seguiu uma série de etapas: inicialmente, houve a seleção dos tipos de ligações e dos pares de blocos moleculares. Em seguida, procedeu-se à determinação da topologia das redes, visando estabelecer o arranjo tridimensional ou bidimensional da estrutura porosa. Além disso, realizou-se uma análise para identificar possíveis erros na estrutura, utilizando o relaxamento estrutural para manter na base de dados apenas os COFs com energias convergidas (19).

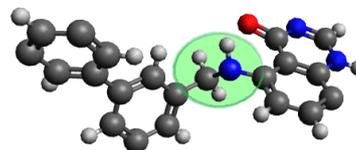
O processo inicial para criar as estruturas envolveu a escolha dos tipos de ligações, que incluem **carbono-carbono**, **imina**, **amida**, **amina** e **mista**, onde esta última se refere a combinação entre as anteriores. Em seguida, foram selecionados pares de blocos moleculares que fariam ligações covalentes entre si. Para cada bloco molecular, realizou-se o relaxamento da molécula, o que implica no ajuste das posições dos átomos visando minimizar a energia total da molécula. Esse procedimento foi conduzido por meio do programa Avogadro (23) e utilizando o campo de força UFF (Universal Force Field) (24), um conjunto de equações matemáticas empregadas para determinar as energias de interação entre os átomos (19).

Na Figura 2 podemos visualizar alguns blocos moleculares em ligação covalente, representando os cinco tipos de ligações escolhidas na simulação computacional dos COFs. A conexão entre os pares de blocos moleculares foi formada através do Zeo++ Framework Builder (25), colocando os dois blocos moleculares o mais perto possível, sobrepondo seus pontos de conexão. O ponto de conexão, chamado de átomo fictício, permite controlar as ligações formadas, sendo possível mover os átomos fictícios ao longo dos blocos moleculares para obter uma estrutura diferente (19). Para demonstrar, na Figura 2a, podemos visualizar os blocos moleculares 91 e 10, respectivamente, realizando uma ligação cova-

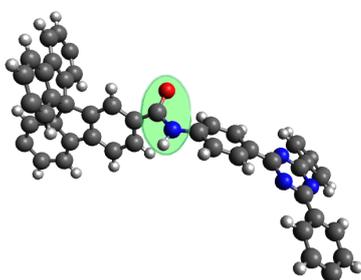
lente do tipo carbono-carbono. De modo análogo, é possível visualizarmos o resultado das ligações de amina, amida, imina e mista entre alguns blocos moleculares na Figura 2.



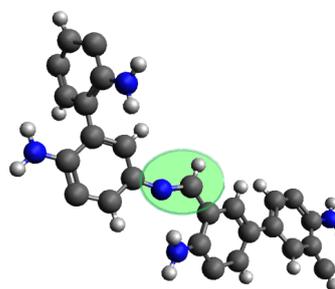
(a) Linker91 e Linker10. Ligação tipo carbono - carbono.



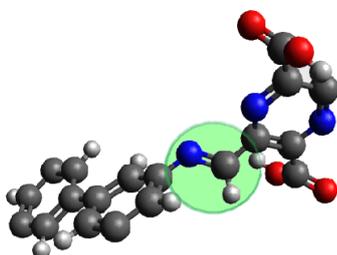
(b) Linker99 e Linker57. Ligação do tipo amina.



(c) Linker103 e Linker96. Ligação do tipo amida.



(d) Linker101 e Linker107. Ligação do tipo imina.



(e) Linker99 e Linker72. Ligação do tipo mista.

Figura 2 – Ligação entre blocos moleculares e os cinco tipos de ligações utilizadas na simulação computacional para a construção dos COFs. Na figura o carbono (C) é representado pela cor cinza, nitrogênio (N) pela cor azul, oxigênio pela cor vermelha (O) e hidrogênio (H) pela cor branca.

Após a seleção dos pares de blocos moleculares e a definição do tipo de ligação entre eles, foi escolhida uma rede cristalina para especificar a disposição espacial da estrutura, definindo assim a topologia do COF. Foi utilizado o banco de dados RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource), que abrange uma diversidade de redes cristalinas (26). As redes cristalinas são geralmente identificadas por três letras. A Figura 3 exemplifica algumas redes 2D, como **kgd-a** e **sql**, e as redes 3D **bor**, **pts** e **lvt**.

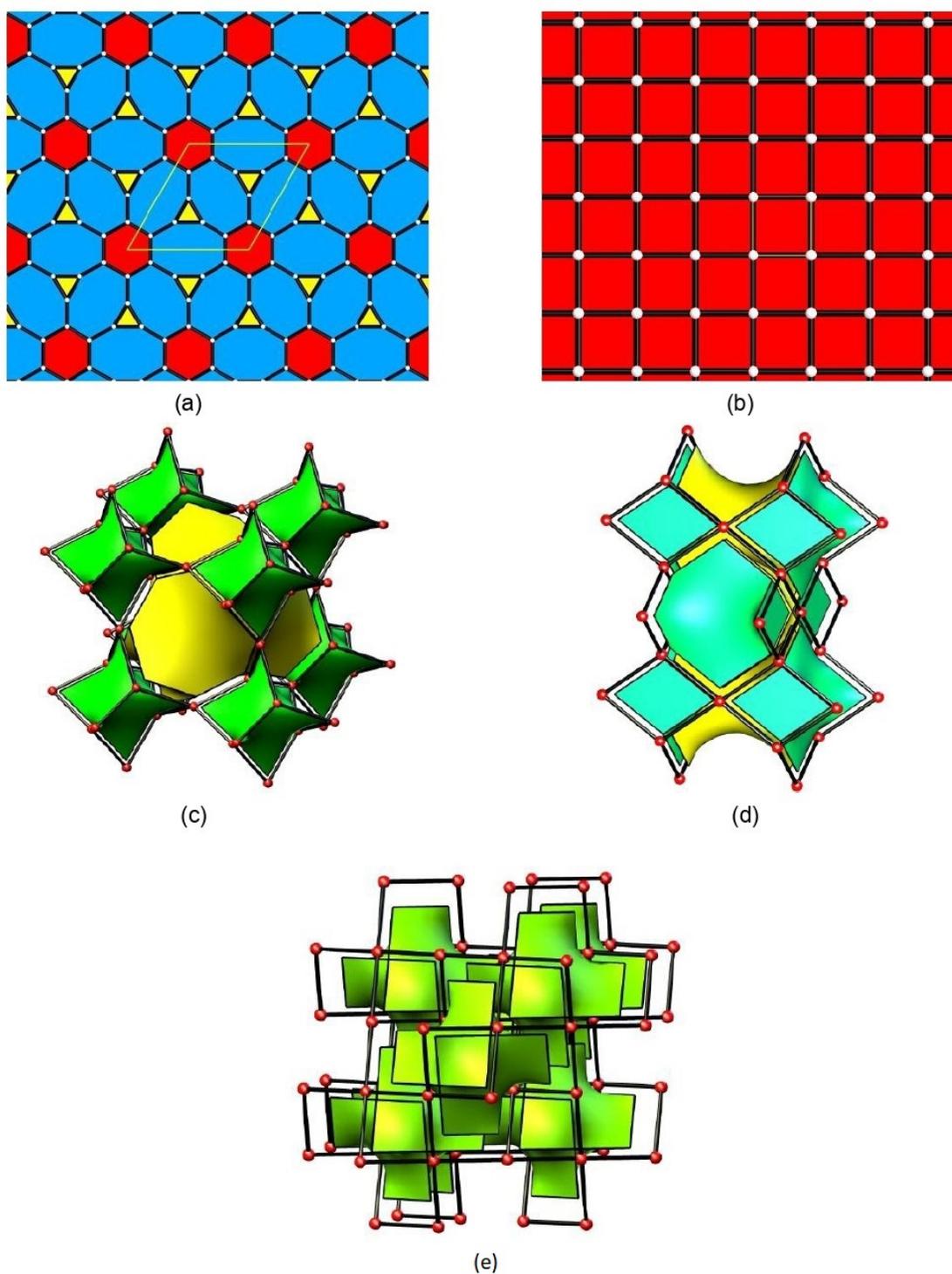


Figura 3 – Redes cristalinas bidimensionais e tridimensionais retiradas do banco de dados da RCSR (2). Onde em (a), temos uma rede cristalina 2D, intitulada como *kgd-a*; (b), uma rede cristalina 2D, intitulada como *sql*; (c), uma rede cristalina 3D, intitulada como *bor*; (d), uma rede cristalina 3D, intitulada como *pts*; (e), uma rede cristalina 3D, intitulada como *lvt*.

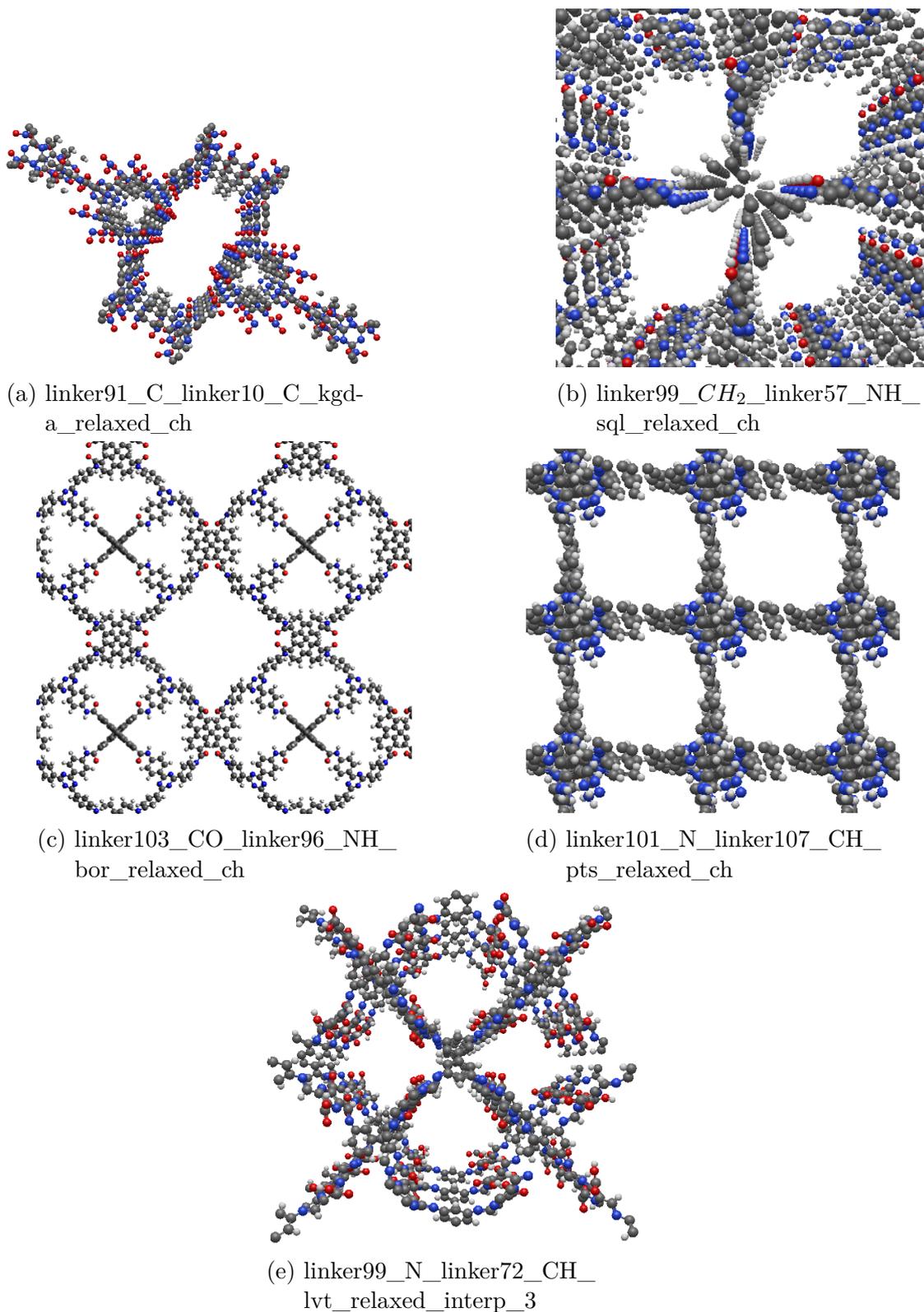


Figura 4 – Snapshots de COFs, estruturas bidimensionais em (a) e (b) e estruturas cristalinas tridimensionais em (c), (d) e (e).

Em suma, o conjunto inicial de estruturas foi gerado combinando 111 blocos moleculares, permitindo 5 tipos de ligações, e utilizando 839 redes cristalinas bidimensionais ou tridimensionais. Essa combinação inicial gerou um total máximo de 1.705.914 COFs

hipotéticos. No entanto, o processo de conectividade entre pares de blocos moleculares e redes cristalinas reduziu esse número para aproximadamente 470 mil COFs. Em seguida, cada estrutura passou por um processo de relaxamento, visando encontrar as posições atômicas que minimizam a energia total do COF. Esse procedimento é crucial para eliminar estruturas quimicamente improváveis, como átomos não ligados, redes com sobreposição de átomos e outras instabilidades identificadas nas simulações. Os COFs foram relaxados usando o código de dinâmica molecular LAMMPS (27) com o campo de força Dreiding (28), que simula o comportamento molecular ao longo do tempo considerando as forças interativas. O LAMMPS foi empregado para minimizar as energias da estrutura cristalina, resultando em 69 mil COFs estáveis, prontos para a análise de adsorção física de gases (19).

Na Figura 4, temos o arranjo final das estruturas construídas desde a escolha dos blocos moleculares e do tipo de ligação formada (Figura 2), até a escolha da topologia utilizada (Figura 3). Desta forma, o COF da Figura 4a é formado pelos blocos moleculares e do tipo de ligação formada da Figura 2a, a topologia escolhida foi uma rede cristalina bidimensional intitulada como **kgd-a**, sendo possível visualizar a rede na Figura 3a (seguese o mesmo raciocínio para os demais COFs da Figura 4).

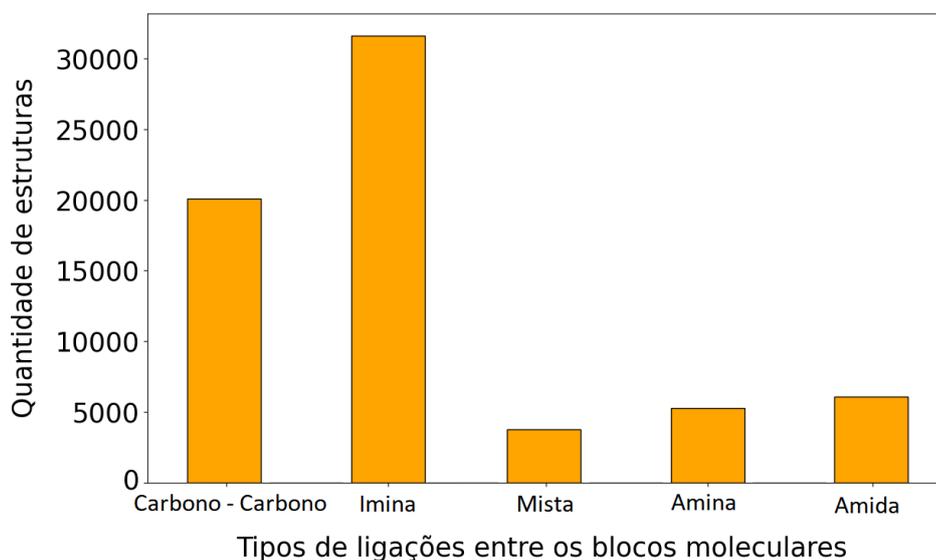


Figura 5 – Histograma dos tipos de ligações dentro da base de dados utilizada.

O histograma na Figura 5 apresenta os tipos de ligações presentes na base de dados utilizada. Notamos maior proporção de estruturas utilizando a imina como sendo o tipo de ligação escolhida entre os blocos moleculares, seguida por carbono-carbono, amida, amina e mista.

Relação dos blocos moleculares e os tipos de ligações.		
tipo de ligação	Linker A	Linker B
amida	C=O	N-H
amina	CH ₂	N-H
C-C	C	C
imina	CH	N

Tabela 1 – Representação dos tipos de ligações e sua conexão com os dois blocos moleculares da estrutura.

Os COFs foram nomeados e catalogados para incluir informações essenciais em suas designações, como o tipo de ligação, topologia e blocos moleculares correspondentes. A classificação segue um padrão específico: a estrutura sem interpenetração é representada por LinkerA_LinkerB_net, enquanto estruturas interpenetradas são designadas como LinkerA_LinkerB_net_interp_# — onde # indica o grau de interpenetração. A interpenetração ocorre quando duas células unitárias do mesmo COF se sobrepõem. As terminações LinkerA e LinkerB referem-se aos blocos moleculares, e suas terminações especificam os tipos de ligações. A palavra-chave "net" identifica a rede cristalina da estrutura (19). Detalhes sobre os tipos de ligações estão disponíveis na Tabela 1. Na Figura 4, apresentamos exemplos de COFs, como o linker91_C_linker10_C_kgda_relaxed_ch e o linker99_CH₂_linker57_NH_sql_relaxed_ch, entre outros, destacando a diversidade de estruturas no conjunto de dados.

Ainda na Figura 4 podemos visualizar cinco das mais de 69 mil estruturas construídas por simulação computacional, onde as Figuras 4a e 4b são redes bidimensionais, enquanto as outras três são tridimensionais. A observação das imagens das estruturas cristalinas acima revela notável porosidade. Essa característica fundamental resulta em uma alta área de superfície e grande volume poroso nesses materiais cristalinos. No próximo tópico faremos uma análise a respeito destas e outras propriedades dos COFs.

2.2 Propriedades geométricas dos COFs

As estruturas porosas são tipicamente caracterizadas por suas propriedades geométricas. As propriedades que abordaremos neste tópico foram calculadas através do software Zeo++ Framework Builder (25). Neste contexto, falaremos sobre a área superficial específica, que quantifica a área da superfície dos poros por unidade de massa e influencia na capacidade de adsorção. Também discutiremos o volume poroso, representando o espaço vazio dos poros, que está relacionado à capacidade de armazenamento do adsorvente. Além disso, exploraremos o diâmetro dos poros, que atua como indicador do tamanho dos poros da estrutura. O diâmetro da maior esfera que cabe no maior poro do COF, foi calculado projetando uma esfera dentro do poro. O diâmetro dessa esfera é considerado como o diâmetro do maior poro (ou D_i , do inglês "largest included sphere").

A Figura 6 apresenta os gráficos de dispersão das propriedades geométricas em relação à densidade de massa. Na Figura 6a, notamos a correlação entre a área superficial e o volume poroso dos COFs *in silico*. Para valores inferiores a $10 \text{ cm}^3/\text{g}$, a área superficial cresce rapidamente, enquanto acima desse volume poroso, as estruturas tendem a se manter na faixa de 8.000 a $10.000 \text{ m}^2/\text{g}$. Isso evidencia que o aumento no volume dos poros está associado a uma área superficial maior. Contudo, é interessante notar a diversidade dessas estruturas, visto que, para um único valor de volume poroso próximo de zero, existem COFs que englobam uma faixa de 4.000 a $8.000 \text{ m}^2/\text{g}$.

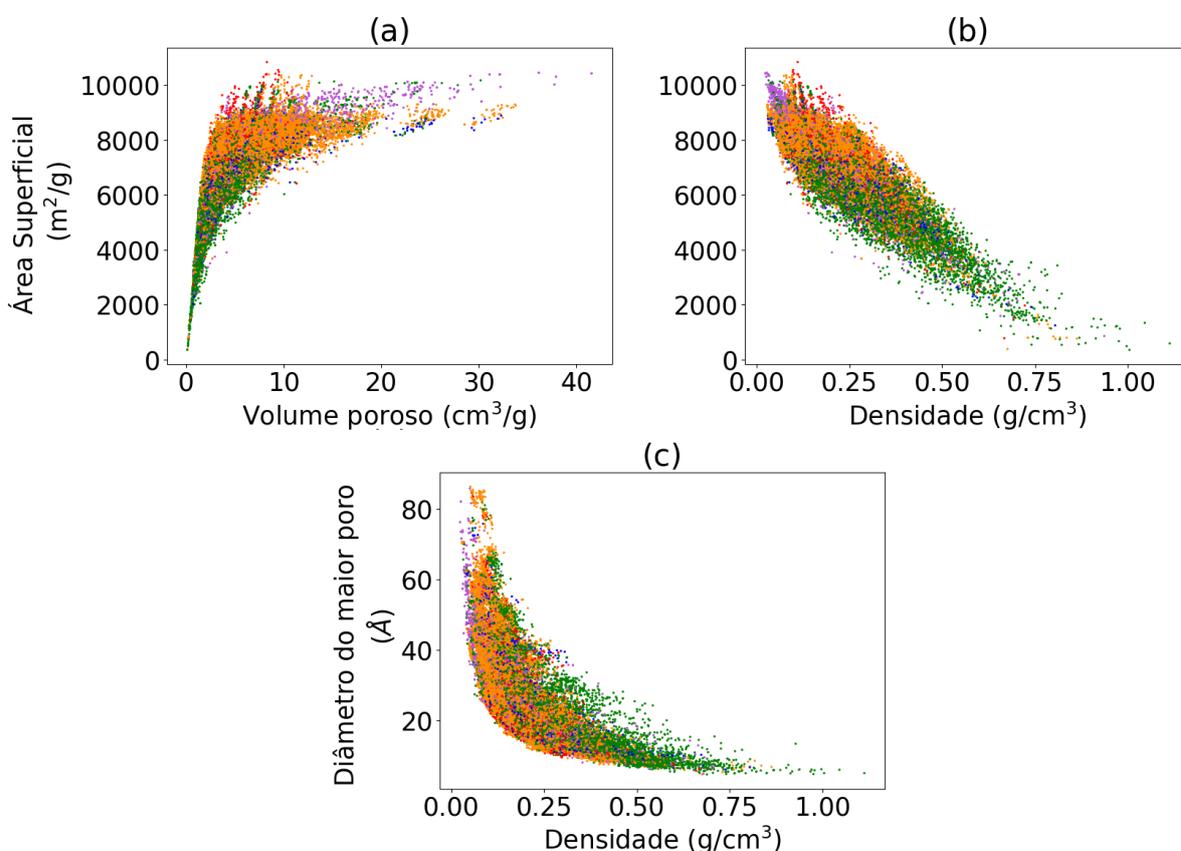


Figura 6 – Gráficos de dispersão dos COFs da base de dados, onde cada ponto é caracterizado pelo cálculo de uma única estrutura. As cores indicam os tipos de ligações: verde equivale à ligação carbono-carbono, laranja à imina, azul à amida, vermelho à amina e lilás às ligações mistas. Temos que em (a): área superficial em função do volume poroso, (b): área superficial em função da densidade e (c): o diâmetro do maior poro em função da densidade.

Podemos observar na Figura 6b, uma relação inversa entre área superficial e densidade do material, ou seja, quanto maior a área superficial menor a densidade de massa. Essa tendência está coerente com as observações da Figura 6a, onde valores elevados de área superficial indicam poros de maior volume e, conseqüentemente, menor densidade

do material. Vale ressaltar que estruturas com área superficial entre 8.000 a 10.000 m²/g apresentam densidade em torno de 0,1 g/cm³.

Na Figura 6c, notamos que à medida que o diâmetro do maior poro do COF aumenta, a densidade diminui. No entanto, essa relação não é linear, refletindo a diversidade intrínseca das topologias dos COFs. A ampla variação de densidades é evidente quando COFs com Di abaixo de 20Å exibem valores que variam de aproximadamente 0,2 g/cm³ a 1 g/cm³. Tanto a variação do diâmetro do poro quanto a área superficial estão correlacionadas com a topologia da estrutura.

Os gráficos de dispersão revelam a ampla diversidade presente no banco de dados. Na base de dados, identificamos COFs com áreas superficiais atingindo até 10.000 m²/g. Para efeitos de comparação, 10.000 m² equivale aproximadamente à área de um campo de futebol. Ao analisar o histograma da Figura 7, notamos que a frequência mais alta para área superficial é de COFs com aproximadamente 7.500 m²/g, sugerindo uma predominância de estruturas com área de superfície elevada que pode favorecer a adsorção física do gás. Quanto à densidade, os valores variam até cerca de 1 g/cm³, sendo que a frequência máxima ocorre em torno de 0,2 g/cm³, indicando que, embora haja estruturas com densidades mais elevadas, a maioria está associada a materiais mais leves.

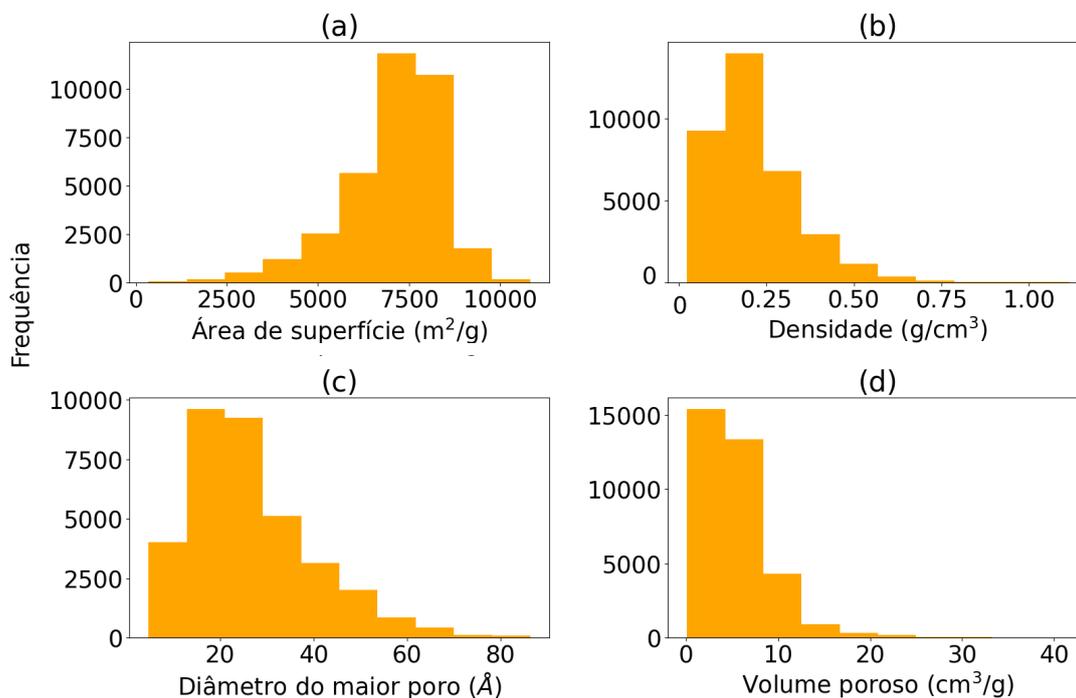


Figura 7 – Histograma representando a proporção de COFs referente a (a) área de superfície, (b) densidade, (c) diâmetro do maior poro e (d) volume poroso.

Na Figura 7c, observamos que os diâmetros dos maiores poros dos COFs atingem

cerca de 80 Å, com a frequência mais alta em torno de 20 Å, o que demonstra que são materiais microporosos. Em relação ao volume poroso, há uma ampla diversidade, com estruturas alcançando valores de até 40 cm³/g, mas a maior proporção de COFs tem volumes em torno de 5 cm³/g. Contudo, na próxima seção, analisaremos a entalpia de adsorção do dióxido de carbono e do sulfeto de hidrogênio nesses materiais e analisaremos sua correlação com as propriedades geométricas.

2.3 Análise da adsorção física de gases em COFs

Nesse tópico, iremos analisar sobre a adsorção física do CO_2 e do H_2S em função das propriedades geométricas dos COFs. Será analisado como a entalpia de adsorção se comporta em função do volume poroso, da densidade e da área superficial dos materiais.

Sólidos porosos apresentam notável capacidade de adsorção física devido às suas propriedades geométricas, resultantes de um amplo volume de espaço vazio nos poros, o que leva a uma elevada área superficial e, conseqüentemente, à criação de mais sítios para interação intermolecular (29). O volume poroso é fundamental para o adsorvente, pois um maior volume implica em uma capacidade de armazenamento superior, desde que ofereça uma área superficial acessível ao gás. O tamanho dos poros desempenha um papel crucial na adsorção física, determinando a mobilidade das moléculas de gás dentro do COF. Podemos categorizar os poros em microporos, com diâmetro de 2 nm; mesoporos, com diâmetro entre 2 e 50 nm; e macroporos, com diâmetro superior a 50 nm (9).

2.3.1 Aspectos teóricos da adsorção física

A adsorção física, também chamada de fisissorção de um gás, é um fenômeno espontâneo em que as moléculas do gás (adsorvato) interagem com a superfície do material (adsorvente) através de força fraca, como as forças de Van der Waals. No entanto, a atração entre a molécula do gás e a superfície do material é mais forte do que a interação unicamente entre as moléculas do gás e, ainda, a mesma é capaz de formar uma ou mais camadas de adsorvato na superfície. A interação intermolecular entre adsorvato e adsorvente não gera mudança nas ligações entre os átomos, sendo assim, a estrutura química não é alterada. A dessorção é o processo reverso da fisissorção (30).

Há também a quimissorção, que possui ligação mais forte com o adsorvato, sendo caracterizada por uma ligação química entre os dois, onde pode ocorrer até mesmo o compartilhamento de elétrons. Os sítios ativos de adsorção química, diferente da fisissorção, são específicos e não são todas as moléculas do gás adsorvidas pelo material. Por este motivo a quimissorção é caracterizada como localizada. A adsorção física, por não possuir sítios ativos específicos é determinada como não localizada, podendo adsorver o gás em toda sua estrutura. Outra disparidade relevante para destaque é o fato de que o calor

de adsorção física é abaixo de 50kJ/mol, já para a quimissorção este valor é superior a 85kJ/mol (30).

A adsorção física é um processo termodinâmico, uma vez que implica em mudanças na energia interna do sistema, sendo que esta última é composta pelas energias de interação entre adsorvato-adsorvente. A adsorção física, por ser um processo exotérmico libera calor de adsorção, portanto, a entalpia de adsorção gerada pela interação adsorvato-adsorvente é dissipada para fora do COF. A variação de entalpia oferece informações cruciais sobre o processo termodinâmico da fisissorção, sendo um parâmetro de grande relevância no estudo da captura e armazenamento de gases em materiais porosos. Essa abordagem possibilita a classificação das interações entre os COFs e os gases, direcionando a análise para aqueles que demandam uma entalpia de adsorção de maior magnitude (31).

A temperatura é outro fator importante na fisissorção, é através dela que podemos determinar a capacidade de adsorção física no sólido poroso. Como a temperatura é definida como sendo o grau de agitação das moléculas, o nível de agitação do gás irá determinar a capacidade que o mesmo terá em ser adsorvido. As moléculas em seu estado gasoso possuem energia maior quando comparada com o estado posterior onde estarão adsorvidas na superfície do COF. A temperatura não deve ser alta o bastante para que moléculas tenham energia suficiente a ponto de superar a interação adsorvato-adsorvente (29). Uma temperatura suficientemente elevada pode reduzir a capacidade de fisissorção do adsorvato e levar a dessorção do gás (32).

O cálculo da energia interna do sistema obtido por simulações moleculares clássicas é dado através dos potenciais de interação intra- e intermolecular. Assim, a entalpia de adsorção de um único adsorvato pode ser calculada usando a Equação (2.1). A interação entre a molécula de gás e o COF pode ser estudada a partir energia de ligação entre eles (33), conforme expresso a seguir:

$$\Delta H = \Delta U - RT = \langle U_{gh} \rangle - \langle U_g \rangle - \langle U_h \rangle - RT \quad (2.1)$$

Na equação acima temos que ΔU é a energia interna do sistema, R é a constante universal dos gases e T a temperatura (para as simulações computacionais foi utilizado $T = 298\text{K}$). O termo $\langle U_{gh} \rangle$ representa a energia média das moléculas de gás dentro do COF (onde as siglas g e h se referem a *guest*, sendo o adsorvato e *host* o adsorvente), $\langle U_g \rangle$ é a energia média do gás fora do COF e $\langle U_h \rangle$ é a energia média apenas do COF.

Durante as simulações clássicas, o COF pode ser tratado com uma estrutura rígida e fixa, assim sua energia média é igual a zero ($\langle U_h \rangle = 0$) (34). Cabe ressaltar que para simulação, a molécula de gás também é tratada como sendo rígida, logo a energia da molécula isolada será igual a zero ($\langle U_g \rangle = 0$). O cálculo da entalpia de adsorção dos

gases nos COFs *in silico* foi realizado em condições de baixa pressão, correspondendo à adsorção da primeira molécula de gás no material poroso. Como a entalpia é igual a troca de calor, podemos, por fim, expressá-la como sendo a energia interna de uma única molécula adsorvida no COF menos RT (33). A fisissorção é caracterizada como sendo exotérmica e, por isso, a variação da entalpia na Equação (2.1) será negativa.

A energia intermolecular entre adsorvato e adsorvente que podemos visualizar na Equação (2.1) se refere a soma da energia potencial eletrostática e da energia potencial de Lennard-Jones, resultado da interação intermolecular entre pares de cada átomo do gás com os átomos do COF. Para simulação computacional os átomos foram considerados como partículas de massa m , carga q e os COFs foram tratados como corpos rígidos e fixos, ou seja, não há alteração na posição de seus átomos. A interação Coulombiana entre os pares é diretamente proporcional às cargas de cada átomo e inversamente proporcional a distância entre os mesmos. Podemos visualizá-la a partir de sua definição:

$$U_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Na Equação (2.2) temos que ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo e r_{ij} é a distância em metros entre as duas cargas q_i e q_j , com o valor de U_C sendo dado em Coulombs (C). Vale ressaltar que mesmo o COF possuindo equilíbrio eletrostático e a soma das cargas de seus átomos sendo nula, cada átomo possui uma carga fracionada. A carga fracionada simula o potencial eletrostático efetivo dentro dos poros. Geralmente, em uma simulação molecular, as cargas atômicas são geradas por meio do cálculo de densidade eletrônica pelo método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e de protocolos como os métodos REPEAT (35, 36). Como a base de dados utilizada fornece uma quantidade significativa de estruturas, os cálculos de DFT se tornam inviáveis, tornando necessário o uso de métodos mais empíricos como o Charge equilibration (Qeq), utilizado para os COFs deste estudo (37).

A força de Van der Waals é uma força fraca, de característica atrativa e repulsiva, esta força é conservativa, ou seja, o trabalho realizado depende apenas dos pontos inicial e final do movimento. Assim, podemos definir a força de Van der Waals como o gradiente do potencial associado a mesma. Nos cálculos da energia interna entre adsorvato e adsorvente, foi utilizado o potencial de Lennard-Jones (LJ), que é um tipo de potencial associado à força de Van der Waals (38). Podemos visualizar o potencial de LJ na Equação (2.3), representando a relação de atração e repulsão entre moléculas, onde o primeiro termo é repulsivo e o segundo é atrativo, sendo altamente repulsivo a curta distância:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

A partir da Equação (2.3) temos que r_{ij} é a distância entre os pares da partícula, o valor ϵ_{ij} é a profundidade do poço de potencial, ou seja, quanto maior for o valor para ϵ_{ij} , mais forte será a interação entre os pares, e σ_{ij} é uma constante com dimensão de comprimento, que determina a distância entre as moléculas em que o potencial será zero. Sendo assim, se os pares possuírem distância $r_{ij} = \sigma$ a interação devido ao potencial de LJ será nula, mas se $r_{ij} < \sigma$, pelo princípio de exclusão de Pauli, a energia potencial entre os átomos irá crescer rapidamente, colocando em evidência a característica repulsiva do U_{LJ} . Diferentemente da energia potencial de Coulomb, o potencial de LJ é de curto alcance. Por fim, a energia interna resultante entre adsorvato-adsorvente será o somatório entre as energias potenciais de LJ e de Coulomb:

$$U_{gh} = \sum_{ij} U_C + \sum_{ij} U_{LJ} \quad (2.4)$$

Na prática, para encontrar a energia média $\langle U_{gh} \rangle$ é empregado o método de Monte Carlo (MC), uma técnica de simulação computacional que consiste em gerar um extenso conjunto de configurações aleatórias para calcular valores médios esperados.

2.3.2 Adsorção física do CO_2 e do H_2S em COFs

Neste tópico, investigamos a adsorção física das moléculas de CO_2 e H_2S nos COFs, considerando a interação de uma única molécula de gás com o material poroso em condições de baixa pressão, usando a entalpia de adsorção como parâmetro. A entalpia de adsorção para o CO_2 nos COFs variou de aproximadamente -5 kJ/mol a quase -50 kJ/mol. Já para o H_2S , esses valores situam-se entre -5 kJ/mol e um pouco acima de -30 kJ/mol. Esses dados podem ser visualizados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Para efeito de comparação, na literatura, foram encontrados dados relacionados à adsorção física de CO_2 em MOFs e Zeólitas sob condições de baixa pressão (1 atm). Os valores reportados nesses estudos abrangem a faixa de -16 a -50 kJ/mol (39, 40). No caso do H_2S , também em condições de baixa pressão e utilizando os mesmos materiais mencionados, os dados encontrados na literatura variam de -14 a -30 kJ/mol (41, 42). Em relação aos resultados da entalpia de adsorção do CO_2 e H_2S nos COFs, observamos que esses sólidos porosos apresentam uma faixa de valores comparável aos materiais do tipo MOFs e Zeólitas.

Podemos visualizar na Figura 8a a relação da entalpia de adsorção do CO_2 com o volume poroso dos COFs, sendo que este último está associado a capacidade de armazenamento do adsorvato. Como ressaltado anteriormente a fisissorção é um processo exotérmico, por isso os valores negativos para entalpia. Observando ainda a Figura 8a, é evidente a diversidade das estruturas, onde para valores inferiores a 10 cm³/g, os COFs apresentam uma ampla gama de valores para a entalpia de adsorção do CO_2 , que varia

de -10 a -50 kJ/mol. É importante evidenciar que entalpias de adsorção de magnitudes elevadas indicam alta afinidade entre o adsorvente e o gás. Essa afinidade se manifesta, por exemplo, em valores próximos a -40 kJ/mol (39).

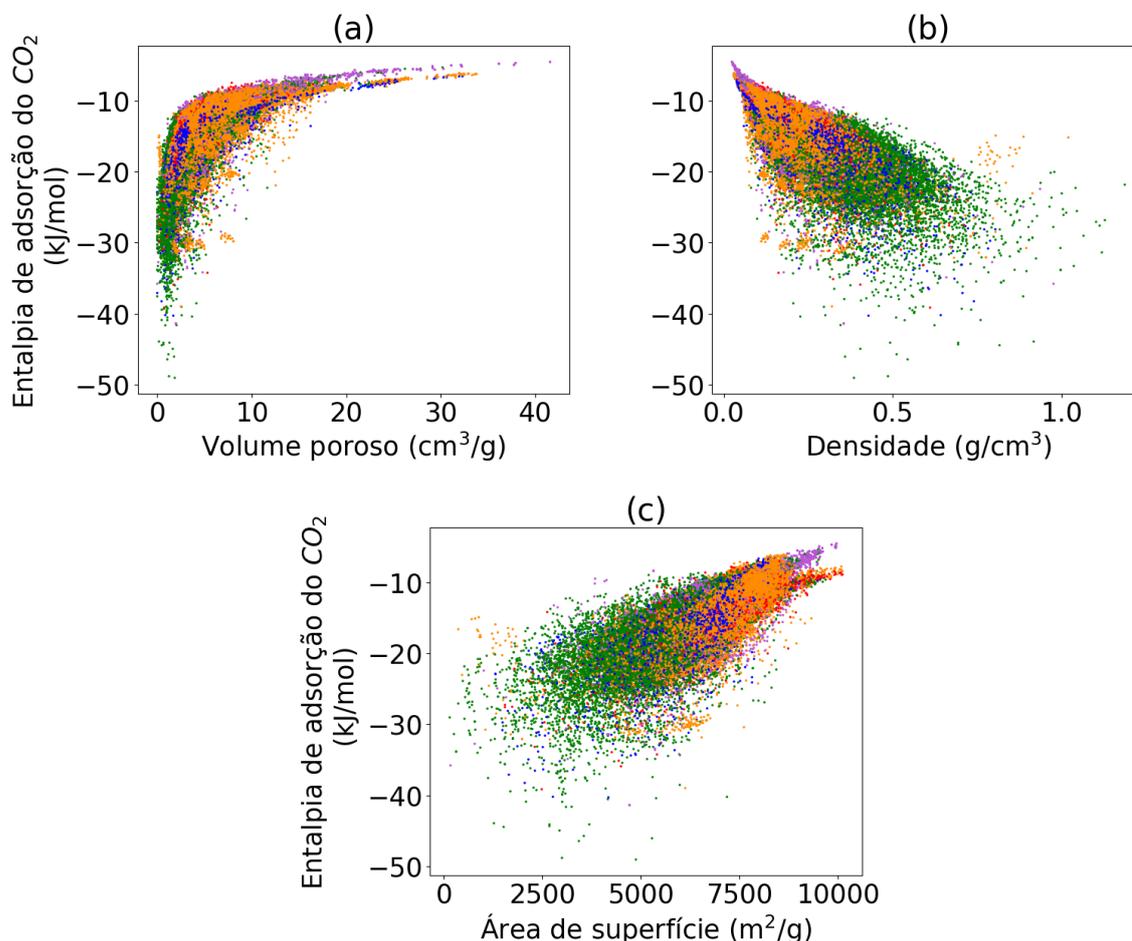


Figura 8 – Gráficos de dispersão dos COFs, representando entalpia de adsorção do CO_2 , onde cada ponto é caracterizado pelo cálculo de uma única estrutura. As cores indicam os tipos de ligações: verde equivale à ligação carbono-carbono, laranja à imina, azul à amida, vermelho à amina e lilás às ligações mistas. Temos a entalpia de adsorção do CO_2 em função do (a): volume poroso, (b): densidade e (c): área de superfície.

Ao considerar esse parâmetro e analisar a entalpia de adsorção do CO_2 na Figura 8a, podemos observar que COFs com valores inferiores a -40 kJ/mol possuem volumes porosos mais baixos. Em contrapartida, estruturas com volumes porosos acima de 20 cm³/g indicam uma interação mais fraca com o CO_2 , refletida por entalpias de adsorção abaixo de -10 kJ/mol. COFs com volumes porosos mais reduzidos podem estabelecer interações mais intensas com as moléculas de gás devido ao menor espaço no poro. Portanto, as interações entre os átomos da molécula de gás e os átomos do COF são mais próximas. Isso implica em um menor número de interações, o que pode gerar valores mais altos

para entalpia de adsorção. Este efeito é evidenciado na Figura 8b, e é explicado em parte pela relação da entalpia com a densidade de massa. Quanto maior a densidade, maior a magnitude da entalpia.

Na Figura 8b, a tendência nos valores da entalpia de adsorção fica evidente. Apesar da dispersão de pontos, nota-se que a magnitude da entalpia aumenta com a densidade de massa dos COFs. Esse aumento pode estar relacionado uma maior interação entre os pares de átomos, devido ao incremento da energia de interação entre a molécula de gás e o COF. Não obstante, cabe evidenciar que para interações acima de -30 kJ/mol, temos uma alta dispersão de dados na faixa de 0,4 até próximo de 1 g/cm³.

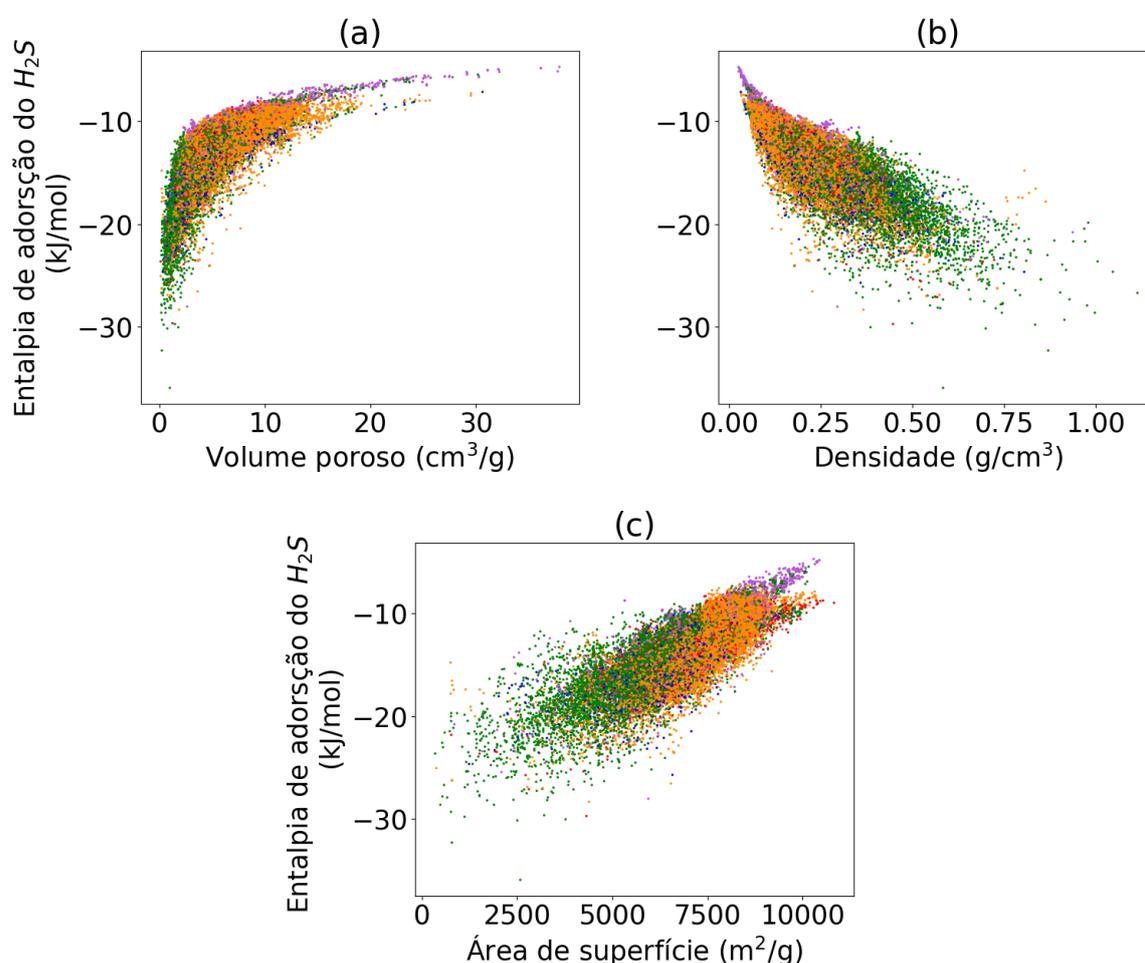


Figura 9 – Gráficos de dispersão dos COFs, representando a entalpia de adsorção do CO_2 , onde cada ponto é caracterizado pelo cálculo de uma única estrutura. As cores indicam os tipos de ligações: o verde equivale à ligação carbono-carbono, laranja à imina, azul à amida, vermelho à amina e lilás às ligações mistas. Temos a entalpia de adsorção do H_2S em função do (a): volume poroso, (b): densidade e (c): área de superfície.

Podemos observar Figura 8c uma relação inversamente proporcional entre a entalpia de adsorção do CO_2 e a área superficial do material. Isso é evidente ao analisar

os cálculos de adsorção para estruturas com área superior a $10.000 \text{ m}^2/\text{g}$, que apresentam uma interação mais fraca em torno de -10 kJ/mol . Ao examinar a diversidade dessas estruturas, notamos que os COFs com aproximadamente $5.000 \text{ m}^2/\text{g}$ exibem valores para entalpia de adsorção variando de -10 a quase -50 kJ/mol .

É importante destacar que a área superficial, o volume poroso e a densidade são propriedades geométricas correlacionadas. Uma área superficial maior implica em um volume poroso maior e, conseqüentemente, uma densidade mais baixa do material. Não obstante, a relação entre essas propriedades e a interação adsorvato-adsorvente é a mesma estabelecida no parágrafo anterior.

A Figura 9 nos possibilita verificar que os cálculos para a entalpia de adsorção do H_2S seguem a mesma tendência observada nos valores para o CO_2 . As diferenças notáveis incluem uma interação relativamente menos intensa das moléculas de sulfeto de hidrogênio com os COFs, uma vez que seus valores atingem um pouco mais de -30 kJ/mol . Outra diferença evidente, conforme demonstrado nas Figuras 9b e c, é que os valores de entalpia de adsorção do H_2S apresentam uma tendência a ter pontos menos dispersos, ao passo que, para a interação com o CO_2 , observamos um maior espalhamento dos pontos.

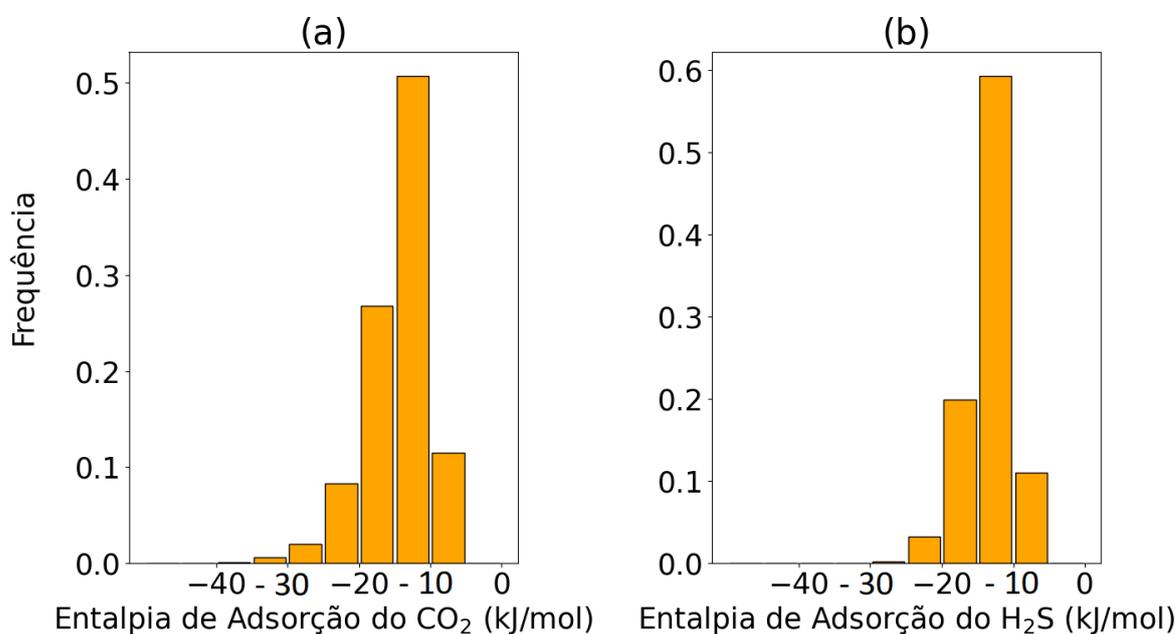


Figura 10 – Histograma representando a frequência de COFs referente a (a) entalpia de adsorção do CO_2 e (b) entalpia de adsorção do H_2S .

Nas Figuras 10a e b, podemos visualizar os histogramas com a distribuição de frequências dos valores da entalpia de adsorção, tanto para o CO_2 quanto para o H_2S . É notável uma frequência maior de COFs obtendo valores de entalpia de adsorção na faixa de -10 a -15 kJ/mol para ambos os gases. Além disso, a frequência de valores acima

de -20 kJ/mol é maior para o CO_2 , indicando uma interação adsorvato-adsorvente mais significativa para o dióxido de carbono em comparação com o sulfeto de hidrogênio.

A avaliação do desempenho na captura e armazenamento de gases em materiais porosos abrange vários parâmetros, sendo a entalpia de adsorção apenas um deles. Critérios como seletividade do adsorvente para o gás desejado e capacidade de adsorção (40) são igualmente cruciais. Um exemplo ilustrativo é o estudo conduzido por Katie et al. (21), onde um COF específico exibiu entalpia de adsorção de -27 kJ/mol para o CO_2 , indicando interação adsorvato-adsorvente relativamente baixa comparada com MOFs. Apesar da baixa entalpia inicial, o COF demonstrava excelente desempenho na captura de gás devido à sua topologia, facilitando o empacotamento. Ao atingir a saturação, a entalpia de adsorção alcançava valores mais elevados, em torno de -40 kJ/mol. Isso ressalta que, na análise do desempenho, diversos fatores devem ser considerados além da entalpia de adsorção inicial.

3 Conclusão

No presente trabalho, analisamos mais de 69 mil COFs hipotéticos, buscando analisar a relação entre a adsorção física dos gases CO_2 e H_2S e algumas propriedades dos materiais. Exploramos parâmetros fundamentais para a construção dos COFs *in silico*, como a conexão entre pares de blocos moleculares por ligação covalente e a organização espacial por meio de redes cristalinas. Após descrever a construção das redes orgânicas covalentes, examinamos suas propriedades geométricas, como área superficial, volume poroso, diâmetro do maior poro e densidade de massa. Além disso, abordamos aspectos teóricos da adsorção física, destacando o tipo de interação adsorvato-adsorvente.

O estudo realizado indicou a diversidade na base de dados por meio dos gráficos de dispersão. Destacamos uma ampla variação nos valores de área superficial e volume poroso, ampliando assim o espectro de análise das estruturas. Importante ressaltar que os COFs analisados apresentam propriedades geométricas alinhadas com as exigências desejadas para aplicações em processos de adsorção física. Assim, além da diversidade estrutural, esses sólidos porosos atendem aos requisitos específicos para utilização prática em processos de adsorção física, um parâmetro crucial em aplicações industriais e tecnológicas.

A análise da adsorção física dos gases proporcionou conclusões significativas sobre a entalpia nos COFs. Os valores da entalpia para CO_2 e H_2S seguem um padrão consistente para ambos os gases, estando dentro da faixa desejada para aplicação. Notamos uma variação marcante na interação adsorvato-adsorvente em volumes porosos mais baixos. Em situações de alta área superficial e baixa densidade, observamos uma redução na entalpia desses gases. Os gráficos de dispersão destacam a relação direta entre a entalpia de adsorção e a densidade do material. Quanto mais denso, maior a interação entre o gás e o COF. Assim, a relação entre entalpia, área superficial e volume poroso está intrinsecamente ligada à geometria, influenciando diretamente a densidade do material.

Não obstante, essas observações abrem caminho para análises mais detalhadas nos COFs que apresentaram maior interação com o gás. Seria interessante selecionar as estruturas que demonstraram interações mais fortes e investigar, dentro dos parâmetros de propriedades geométricas estudados, quais características dessas estruturas contribuem para a intensidade da interação. Podemos explorar também a correlação da entalpia de adsorção com outras propriedades desses materiais, como a composição química dos COFs. Isso engloba tanto os tipos de ligações formadas entre os blocos moleculares quanto a rede cristalina escolhida. Além disso, temos a oportunidade de explorar outros parâmetros da adsorção física nos COFs, indo além da entalpia de adsorção.

Referências

- 1 RITCHIE, H. Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from? *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>. Citado 3 vezes nas páginas 8, 12 e 13.
- 2 O'KEEFFE MAXIM A. PESKOV, S. J. R. O. M. Y. M. The reticular chemistry structure resource (rcsr) database of, and symbols for, crystal nets. *Accounts of Chemical Research*, v. 41, n. 12, p. 1782–1789, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 20.
- 3 MARTINE, G.; ALVES, J. E. D. Economia, sociedade e meio ambiente no século 21: tripé ou trilema da sustentabilidade? *Revista brasileira de estudos de população*, SciELO Brasil, v. 32, p. 433–460, 2015. Citado na página 12.
- 4 INATOMI, T. A. H.; UDAETA, M. E. M. Análise dos impactos ambientais na produção de energia dentro do planejamento integrado de recursos. *Brasil Japão. Trabalhos*, p. 189–205, 2005. Citado na página 12.
- 5 (WMO), W. M. O. Wmo global annual to decadal climate update. target years: 2022 and 2022-2026. *WMO*, WMO e-Library, v. 1, n. 1, p. 24, 2022. Citado na página 12.
- 6 NOBRE, C. A.; MARENGO, J. A. *Mudanças Climáticas em Rede*. [S.l.]: Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, 2017. Citado na página 12.
- 7 NEMA, P.; NEMA, S.; ROY, P. An overview of global climate changing in current scenario and mitigation action. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 16, n. 4, p. 2329–2336, 2012. Citado na página 13.
- 8 Chemical Abstracts Service. *Readdressing the Balance: Exploring Research Trends in Carbon Dioxide Sequestration*. Columbus, OH, 2022. Acessado em 27 de julho, de 2023. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- 9 BEN-MANSOUR, R. et al. Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations—a review. *Applied Energy*, Elsevier, v. 161, p. 225–255, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 26.
- 10 CRUZ, T. T. da et al. Life cycle assessment of carbon capture and storage/utilization: From current state to future research directions and opportunities. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Elsevier, v. 108, p. 103309, 2021. Citado na página 13.
- 11 MCQUEEN, N. et al. A review of direct air capture (dac): scaling up commercial technologies and innovating for the future. *Progress in Energy*, IOP Publishing, v. 3, n. 3, p. 032001, 2021. Citado na página 14.
- 12 BUI, M. et al. Carbon capture and storage (ccs): the way forward. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 5, p. 1062–1176, 2018. Citado na página 14.
- 13 ALAQARBEH, M. Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, v. 13, p. 43–51, 2021. Citado na página 14.

- 14 VATALIS, K. I. et al. Intermediate technologies towards low-carbon economy. the greek zeolite ccs outlook into the eu commitments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 16, n. 5, p. 3391–3400, 2012. Citado na página 15.
- 15 LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 402, n. 6759, p. 276–279, 1999. Citado na página 15.
- 16 SHARMA, R. K. et al. Recent development of covalent organic frameworks (cofs): synthesis and catalytic (organic-electro-photo) applications. *Materials Horizons*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 2, p. 411–454, 2020. Citado na página 15.
- 17 COTE, A. P. et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 310, n. 5751, p. 1166–1170, 2005. Citado na página 15.
- 18 ROTELOK, D. *Síntese de novos materiais baseados em ftalocianinas para captura de CO2*. Tese (Doutorado), 2013. Citado na página 15.
- 19 AL, M. R. et. In silico design of 2d and 3d covalent organic frameworks for methane storage applications. *Chemistry of Materials*, v. 30, n. 15, p. 5069–5086, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 15, 18, 22 e 23.
- 20 FREM, R. C. et al. Mofs (metal-organic frameworks): Uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 41, p. 1178–1191, 2018. Citado na página 15.
- 21 DEEG, K. S. et al. In silico discovery of covalent organic frameworks for carbon capture. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 12, n. 19, p. 21559–21568, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 33.
- 22 TALIRZ, L. et al. Materials cloud, a platform for open computational science. *Scientific Data*, v. 7, p. 299, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41597-020-00637-5>>. Citado na página 18.
- 23 HANWELL, M. D. et al. Avogadro: An open-source molecular builder and visualization tool. *Journal of Cheminformatics*, v. 4, 2012. Citado na página 18.
- 24 RAPPE, A. K. et al. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, p. 10024–10035, 1992. Citado na página 18.
- 25 HARANCZYK, M. *Zeo++*. 2017. Acesso em 16 de janeiro de 2024. Disponível em: <<http://www.zeoplusplus.org/>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 23.
- 26 O'KEEFFE, M. et al. The reticular chemistry structure resource (rcsr) database of, and symbols for, crystal nets. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 41, n. 12, p. 1782–1789, 2008. Citado na página 19.
- 27 LAMMPS: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator. <<http://lammmps.sandia.gov>>. Using July 30, 2016 release throughout this work. Citado na página 22.

- 28 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. Citado na página 22.
- 29 LE-MINH, N. et al. Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 48, n. 4, p. 341–375, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- 30 NASCIMENTO, R. F. d. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- 31 NUHLEN, A.; JANIÁK, C. A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal–organic frameworks, mofs. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 49, n. 30, p. 10295–10307, 2020. Citado na página 27.
- 32 KARIMI, S.; YARAKI, M. T.; KARRI, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 107, p. 535–553, 2019. Citado na página 27.
- 33 DUBBELDAM, D. et al. *RASPA 2.0: molecular software package for adsorption and diffusion in (flexible) nanoporous materials*. 2021. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- 34 TORRES-KNOOP, A. et al. Behavior of the enthalpy of adsorption in nanoporous materials close to saturation conditions. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 13, n. 7, p. 3326–3339, 2017. Citado na página 27.
- 35 CAMPAÑÁ, C.; MUSSARD, B.; WOO, T. K. Electrostatic potential derived atomic charges for periodic systems using a modified error functional. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 5, n. 10, p. 2866–2878, 2009. Citado na página 28.
- 36 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*, ACS Publications, v. 6, n. 8, p. 2455–2468, 2010. Citado na página 28.
- 37 ONGARI, D. et al. Evaluating charge equilibration methods to generate electrostatic fields in nanoporous materials. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 382–401, 2018. Citado na página 28.
- 38 CHIQUITO, A. J.; ALMEIDA, N. G. de. O potencial de lennard-jones: Aplica ção a moléculas diatômicas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 21, n. 2, 1999. Citado na página 28.
- 39 GHANBARI, T.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. A review on production of metal organic frameworks (mof) for co2 adsorption. *Science of The Total Environment*, Elsevier, v. 707, p. 135090, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- 40 BEN-MANSOUR, R. et al. Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations—a review. *Applied Energy*, Elsevier, v. 161, p. 225–255, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 33.

41 GEORGIADIS, A. G. et al. Removal of hydrogen sulfide (h₂s) using mofs: A review of the latest developments. *Chemistry Proceedings*, MDPI, v. 2, n. 1, p. 27, 2020. Citado na página [29](#).

42 GEORGIADIS, A. G. et al. Hydrogen sulfide (h₂s) removal via mofs. *Materials*, MDPI, v. 13, n. 16, p. 3640, 2020. Citado na página [29](#).