



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Simulação de Redes Porosas Metal-Orgânicas Usadas no Armazenamento de Gás Natural

Elisa Soares Leite

Recife-PE Brasil

Junho / 2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Simulação de Redes Porosas Metal-Orgânicas

Usadas no Armazenamento de Gás Natural

Elisa Soares Leite*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

***Bolsista CNPq**

Recife-PE Brasil

Junho / 2007

Leite, Elisa Soares

Simulação de redes porosas metal-orgânicas usadas no armazenamento de gás natural / Elisa Soares Leite. – Recife : O Autor, 2007.

123 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química fundamental, 2007.

Inclui bibliografia e apêndices.

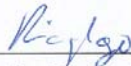
1. Físico-química. 2. Química teórica 3. Simulação computacional. I. Título.

541.3

CDD (22.ed.) FQ 2007-0012

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



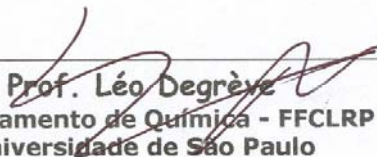
Prof. Ricardo Luiz Longo
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Severino Alves Junior
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Alfredo Arnobio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Léo Degrege
Departamento de Química - FFCLRP
Universidade de São Paulo



Prof. Luiz Carlos Gomide Freitas
Departamento de Química
Universidade Federal de São Carlos

"Simulação de Redes Porosas Metal-Orgânicas Usadas no Armazenamento de Gás Natural"

por

ELISA SOARES LEITE

**Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
29 de Junho de 2007**

Dedico estas páginas aos meus pais e irmãos.

Agradecimentos

- Aos meus pais, pelo amor e carinho.
- A Marina e Francisco, por serem bem mais que irmãos.
- A Ricardo Longo, pela orientação com bastante segurança, tranquilidade, empolgação, presença, bom-humor, amizade, ética e transmissão de conhecimento.
- A Philippe Hünenberger, pela co-orientação com importantes contribuições ao trabalho.
- Aos amigos da família, da Bulandy, do Colégio de Aplicação, da graduação, da pós, da capoeira e de Maceió, pelos bons momentos.
- A Sidney e Erico, pela ajuda computacional.
- Ao grupo de Química Computacional, pela rotina agradável e pela amizade.
- A todos que fazem parte do DQF, pelo ótimo ambiente de trabalho.
- A CAPES, ao CNPq e a FACEPE, pelas bolsas.

Resumo

O gás natural é principalmente armazenado em cilindros por sua compressão em altas pressões (205 atm). Esta pressão pode ser significativamente diminuída pelo armazenamento deste gás num material sólido poroso devido à interação entre os átomos do material e do gás (fenômeno da adsorção), o que diminui os custos e riscos do processo. Um exemplo de uma classe de materiais que podem ser usados para esse fim são as rede metal-orgânica isorreticular (IRMOF), cuja forma cristalina altamente porosa de rede cúbica é constituída por vértices metálicos conectados por espaçadores orgânicos aromáticos. Realizamos cálculos *ab initio*/semi-empíricos e de simulações de Dinâmica Molecular do material IRMOF para compreender detalhes da sua interação com componentes do gás natural, com ênfase no efeito da concentração do gás na sua difusão no material, na determinação dos sítios de ligação do material com o gás e na influência do tamanho e ramificação dos hidrocarbonetos. Percebemos a ocorrência de transição de fase gás-líquido do metano dentro da IRMOF em altas concentrações. Realizamos, então, simulações computacionais de Monte Carlo grã-canônico para obter isotermas de adsorção do material IRMOF com o metano. Com isso, sugerimos um novo material tipo IRMOF com potencial de maior eficiência no armazenamento de gás natural que os até então sintetizados e propostos na literatura. Este trabalho exemplifica como a química computacional pode atuar economizando tempo e esforço de procedimentos experimentais no desenvolvimento da tecnologia de gás natural.

Palavras-chave: GÁS NATURAL, IRMOF, DIFUSÃO, ISOTERMA DE ADSORÇÃO.

Abstract

The natural gas is mainly stored in vessels by its compression at very high pressure. This pressure can be decreased by the natural gas storage in a vessel filled of a specific solid porous material due to the interaction between the material atoms and the gas (adsorption phenomena); which decreases the costs and risks of the process. One example of material that can be used in this application is the isoreticular metal organic framework (IRMOF), a crystal with highly porosity of cubic lattice with metallic vertices connected by aromatic organic linkers. We realized *ab initio*/semi-empirical calculations and Molecular Dynamics simulations of the IRMOF framework to understand the details about its interactions with natural gas components, emphasizing the effect of the concentration of the gas in its diffusion in the framework, the determination of the bond sites of the framework with the gas and the influence of the length and ramification of the hydrocarbons. We realized the occurrence of gas-liquid methane transition phase within the IRMOF framework pores at high concentrations. We performed *Grand Canonical* Monte Carlo simulations to generate the methane adsorption isotherms of some IRMOFs. With that we suggested a new IRMOF framework with potential for better efficiency in the natural gas storage than all the others IRMOFs synthesized or proposed in the literature until the moment. This work exemplifies how the computational chemistry can act saving time and effort of experimental procedures in the development of the natural gas technology.

Key-words: NATURAL GAS, IRMOF, DIFFUSION, ADSORPTION ISOTHERMS.

Lista de Abreviaturas

(método de multicamadas de orbital molecular e mecânica molecular integradas)

AM1 – Austin-Model 1

BDC – benzene dicarboxylate (benzeno dicarboxilato)

BET –Branauer-Emmett-Teller

CASSCF – complete active space self-consistent-field (campo auto-consistente de espaço ativo completo)

CC – *coupled-cluster*

CHELPG – charges from electrostatic potential grid based (cargas baseadas no potencial eletrostático)

CI – interação de configuração

CSD – Cambridge structure database (banco de dados estrutural da Cambridge)

Cu-BTC – cobre(II) benzeno -1,3,5-tricarboxilato

DOE – department of energy (departamento de energia dos EUA)

DREIDING – a generic force field for molecular simulations (um campo de força genérico para simulações moleculares)

FFT – fast Fourier transform (transformada de Fourier rápida)

GCMC – grand canonical monte carlo (monte carlo grã-canônico)

IRMOF – isorecticular metal-organic framework (rede metal-orgânica isorreticular)

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (união internacional de química pura e aplicada)

MCSCF – multiconfiguration self-consistent-fild (campo auto-consistente multiconfiguracional)

MD – molecular dynamics (dinâmica molecular)

MEP – molecular electrostatic potential (potencial eletrostático molecular)

MKS – Merz-Kollman-Singh

MOF – metal-organic framework (rede metal-orgânica)

MOP – metal-organic polyhedra (poliedro metal-orgânico)

MPn – teoria de perturbação de ordem n

NPA – natural population analysis (análise natural da população)

ONIOM – N-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics method

OPLS-AA – optimized potentials for liquid simulations - all-atom (potenciais otimizados para as simulações de líquidos - todos os átomos)

P3M – partícula-partícula/partícula-rede (particle-particle/particle-mesh)

SBU – secondary building units (unidade de construção secundária)

TrAPPE – transferable potentials for phase equilibria (potenciais transferíveis para equilíbrio de fase)

TrAPPE-UA – transferable potentials for phase equilibria - united atom (potenciais transferíveis para equilíbrio de fase - átomos unidos)

UFF – universal force field (campo de força universal)

Sumário

1. Introdução.....	13
1.1. Redes Metal-Orgânicas MOFs.....	13
1.1.1. Definição.....	13
1.1.2. Aplicações e Propriedades.....	16
1.1.3. Diversidade Estrutural.....	17
1.1.4. Síntese.....	23
1.1.5. Química computacional aplicada às MOFs.....	25
1.2. Isotermas de Adsorção.....	32
1.2.1. Definição.....	32
1.2.2. Determinação Experimental.....	33
1.2.3. Classificação.....	33
1.2.4. Histerese e Condensação Capilar.....	37
1.2.5. Isoterma de Adsorção de Langmuir.....	38
1.2.6. Interações Laterais.....	39
1.2.7 Isoterma de Adsorção de BET.....	40
2. Objetivos e Estratégias.....	41
3. Fundamentos Teóricos.....	42
3.1. Métodos Quânticos: Hartree-Fock, Semi-empíricos e Teoria do Funcional da Densidade.....	42
3.2. Cargas Atômicas.....	43
3.3. Método ONIOM.....	46
3.4. Dinâmica Molecular Clássica.....	47
3.5. Energia Potencial de Interação.....	50
3.6. Métodos de <i>Ewald</i> e Partícula-Partícula/Partícula-Rede (P3M).....	53

3.7. Cálculos de Coeficiente de Difusão.....	56
3.8. Monte Carlo Grã-Canônico.....	57
3.9. Cálculo de <i>Loading</i> de Excesso.....	61
4. Procedimentos Computacionais.....	64
4.1. Cálculos Quânticos.....	64
4.2. Simulações de Dinâmica Molecular.....	65
4.3. Simulações de Monte Carlo Grã-Canônico.....	68
5. Resultados e Discussões.....	71
5.1. Cálculos Quânticos.....	71
5.1.1. Cargas Atômicas do Agregado $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{-CO}_2)_6$	71
5.1.2. Barreira de Rotação Interna do Espaçador Orgânico BDC.....	72
5.1.3. Análise Conformacional de Espaçadores Orgânicos.....	73
5.2. Simulações de Dinâmica Molecular.....	80
5.2.1. Interações de Longo Alcance P3M.....	80
5.2.2. Análise do Campo de Força.....	81
5.2.3. Coeficientes de Difusão.....	85
5.2.4. Funções Distribuição Radial e Sítios de Adsorção.....	91
5.2.5. Conclusões Parciais.....	94
5.3. Simulações de Monte Carlo Grã-Canônico.....	96
5.3.1. Análises de IRMOFs Propostas na Literatura.....	96
5.3.2. Análise do Campo de Força e da caixa de simulação.....	97
5.3.3. Proposta de Novos Materiais IRMOFs.....	103
5.3.4. Conclusões Parciais.....	105
6. Conclusões.....	106
7. Perspectivas.....	108

8. Bibliografia.....	109
----------------------	------------

Apêndice 1

Apendice 2

1. Introdução

1.1. Redes Metal-Orgânicas MOFs

A compreensão em escala molecular de como um processo químico ocorre pode levar ao seu aperfeiçoamento. Neste aspecto, a química computacional vem tendo uma ampla atuação, possibilitando, por simulação computacional, a proposição de novos materiais de forma otimizada antes da realização de suas sínteses e testes de suas aplicações por medidas experimentais. Esse procedimento pode economizar muito esforço e tempo.

Na prática, o gás natural é principalmente armazenado comprimido a 207 atm em cilindros de pressão, o que exige uma compressão em muitos estágios e custos elevados. Uma alternativa que simplifica o processo é armazenar o gás natural como uma fase adsorvida num material sólido poroso em pressões mais baixas (DÜREN et al., 2004).

O primeiro objetivo deste trabalho foi simular um novo material usado para o armazenamento de gases estáveis, como o gás natural (hidrocarbonetos) e o hidrogênio, com maior eficiência que os materiais atualmente empregados, como, por exemplo, as zeólitas. Com as simulações, pudemos compreender detalhes da interação do material com os componentes do gás natural, assim como o efeito da concentração do gás e do tamanho das ramificações dos hidrocarbonetos na sua difusão no material, além da determinação dos sítios de adsorção do material. A compreensão da interação do gás natural com esse material foi fundamental para o segundo objetivo deste trabalho, que foi propor novos materiais similares, entretanto, mais eficientes que os até então sintetizados. O desenvolvimento experimental e utilização dos materiais propostos neste trabalho para o armazenamento de gás natural poderiam contribuir para a ampliação de sua utilização como fonte energética no Brasil, por diminuir os riscos e custos desse processo.

1.1.1. Definição

Dentre os materiais porosos, as redes metal-orgânicas (*Metal-Organic Frameworks* - MOFs) são muito promissoras. Redes (abertas) metal-orgânicas envolvem a coordenação de íons metálicos às unidades de ligação orgânicas. Estes

materiais têm uma longa história, incluindo compostos de cianetos de metais de transição (os exemplos mais antigos são os clatratos do tipo de Hofmann, estruturas do tipo azul da Prússia e complexos de Werner) e rede tipo diamante do nitrato bis(adiponitrilo) cobre(I) (DAVIS, 2002). O maior problema destes materiais consiste na inabilidade de se manter sua estrutura e porosidade com a remoção do solvente e/ou moléculas hóspedes. Entretanto, a partir de 1999 foi preparada a MOF-5, a primeira a manter sua estrutura porosa e denominada de rede aberta, por permitir a passagem de espécies químicas ocupando suas cavidades, sendo bastante estável após a remoção ou troca de moléculas hóspedes. A MOF-5 (*Metal-Organic Framework* número 5) é uma das mais simples do ponto de vista de preparação e simulação computacional, e tem essa designação por ter sido a quinta MOF sintetizada dentre uma série. A MOF-5 está representada na Figura 1.1 (WARD, 2003 e LI et al., 1999), e é um cristal cúbico com agregados tetraédricos Zn_4O nos oito vértices de sua célula unitária e um espaçador rígido orgânico BDC (1,4-benzenodicarboxilato ou $^-OOC-C_6H_4-COO^-$) entre os vértices. Portanto, cada Zn_4O é ligado a seis espaçadores orgânicos BDCs, formando uma rede cúbica com amplas cavidades (poros). A célula unitária contém oito grupos $OZn_4(OOC-C_6H_4-COO)_3$, representados na Figura 1.2 e denominados unidades de fórmula por se repetirem para formar a célula unitária, com a diferença de que seus grupos benzênicos sofrem rotações de 90° alternadamente.

As MOFs são divididas em partes menores denominadas de unidades de construção secundárias (*secondary building units* – SBU) (YAGHI et al., 2003). A MOF-5 tem duas SBUs: o agregado inorgânico $Zn_4O(OOC)_6$ e a unidade orgânica $C-C_6H_4-C$. A SBU orgânica atua como um espaçador rígido (*link*) que faz a conexão entre as SBUs inorgânicas (Figura 1.1).

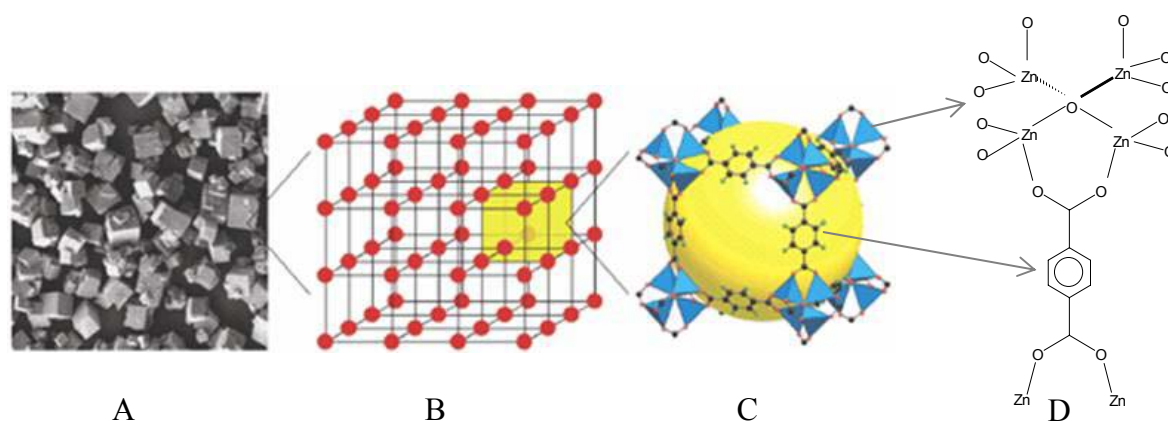


Figura 1.1. Forma externa dos microcristais da MOF-5 (A), forma da rede (B), representação molecular em que a esfera amarela indica o espaço vazio (C) e representação dos átomos (D) (WARD, 2003).

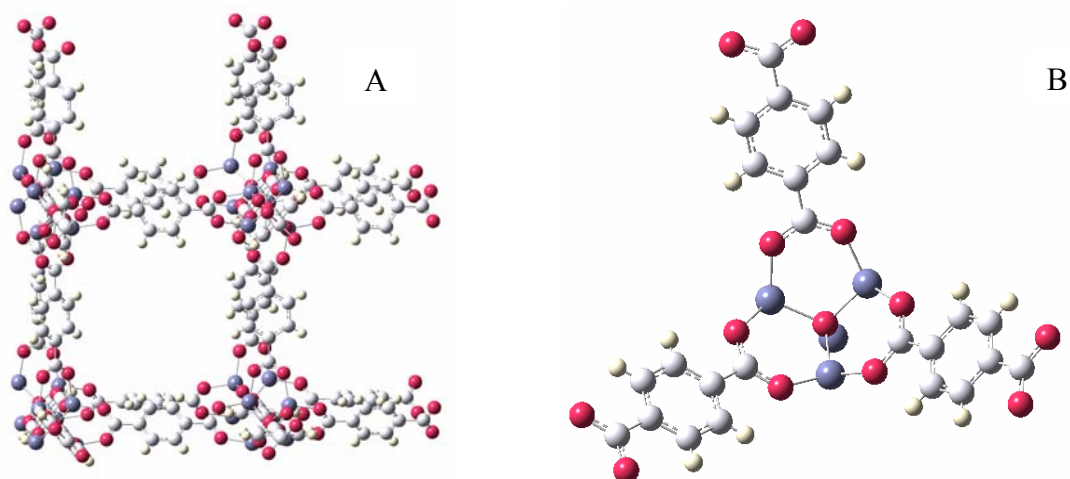


Figura 1.2. Representação da célula unitária (A) e da unidade de fórmula (B) da MOF-5, em que o oxigênio é vermelho, o zinco é azul, o carbono é cinza e o hidrogênio é branco.

Recentemente foi projetada uma nova série de MOFs denominadas IRMOF-*n* (*isorecticular* MOF – número *n*) com a mesma topologia reticular cristalina da MOF-5, mas diferentes SBUs orgânicas (YAGHI et al., 2003 e EDDAOUDI et al., 2002a). O primeiro material da série, denominado IRMOF-1 de fato corresponde à MOF-5, tem estrutura $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$. Alguns materiais da série estão representados na Figura 1.3.

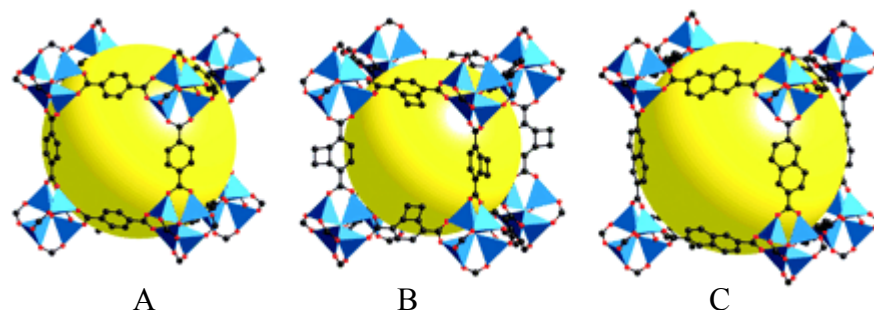


Figura 1.3. Ilustração das IRMOF-1 (A), IRMOF-6 (B) e IRMOF-8 (C) (EDDAOUDI et al., 2002a). A esfera amarela representa o espaço vazio de cada material.

1.1.2. Aplicações e Propriedades

As redes metal-orgânicas podem ser utilizadas principalmente para o armazenamento e transporte de gás, mas também podem ser vistas como novos meios reacionais, podendo ser usadas como meios catalíticos para selecionar algum produto ou induzir quiralidade em reações enantiosseletivas (EDDAOUDI et al., 2002a). Adicionalmente, o desenvolvimento de MOFs com unidades de construção polares e diferentes valências de íons metálicos geram materiais com propriedades de óptica não-lineares e magnéticas (YAGHI et al., 2000).

As MOFs também inovam por serem um exemplo de compostos e materiais com *design* baseado na simetria de suas unidades de construção secundárias (SBUs) (ZAWOROTKO, 1999 e YAGHI et al., 2003).

Especificamente, as IRMOFs são materiais muito versáteis, pois a SBU orgânica pode ser facilmente modificada e/ou funcionalizada. Por exemplo, aumentando-se o número dos anéis aromáticos nas IRMOFs, o volume livre do material poroso pode variar quase continuamente de 56 a 91%, a densidade de 1,00 a 0,21 g/cm³ (material cristalino de menor densidade já observada) e o diâmetro do poro de 0,38 a 2,88 nm, caracterizando materiais micro e mesoporosos (YAGHI et al., 2003). Isso torna esses materiais superiores às zeólitas para algumas aplicações (DAVIS, 2002). Por exemplo, é possível armazenar 240 cm³ de metano por grama de IRMOF-6 em 298 K e 36 atm, o que representa o dobro do armazenamento usando a zeólita-5A e 70% do metano armazenado num cilindro a 205 atm de pressão. Segundo ROSI et al. (2003), a IRMOF-8 armazena 2 % em peso de hidrogênio a 1 atm e temperatura ambiente, o que corresponde em média a 9,1 moléculas de hidrogênio por unidade de fórmula, tendo essa IRMOF maior adsorção de hidrogênio que a IRMOF-1 e a IRMOF-6. Além disso, os anéis aromáticos das IRMOFs podem ser funcionalizados com grupos

polares/apolares e/ou volumosos, permitindo que o ambiente químico dentro da cavidade seja ajustado para fins específicos. Outra vantagem dessas redes é sua alta estabilidade térmica, pois a degradação ocorre somente em temperaturas superiores a 400°C. Essas propriedades tornam as IRMOFs dispositivos promissores para o armazenamento de gás.

1.1.3. Diversidade Estrutural

Até 2003 mais de 11.000 compostos metal-orgânicos com estrutura estendida foram documentados no *Cambridge Structure Database* (CSD), das quais cerca de 6.000 têm estrutura bi-dimensional (2-D), isto é, são redes abertas e/ou laminares, e cerca de 3.000 têm estrutura tri-dimensional (3-D) com a possibilidade de mantê-la após a remoção das moléculas hóspedes ou do solvente (YAGHI et al., 2003). Alguns exemplos de espaçadores utilizados nas estruturas 3-D estão ilustrados na Figura 1.4.

Existem algumas regras e racionalizações para se prever a estrutura da MOF a ser formada, ou seja, o *design* da topologia da sua rede a partir da escolha de suas SBUs. Por exemplo, usando-se uma estrutura de pedalenos em posições diferentes, é possível obter-se uma estrutura equivalente a uma MOF 0-D denominada MOP (Metal-Organic Polyhedra), uma MOF 1-D, uma MOF 2-D e uma MOF 3-D, como ilustrado na Figura 1.5. Este exemplo ilustra como, por exemplo, pequenas alterações nos espaçadores podem provocar diferenças drásticas na topologia da MOF formada.

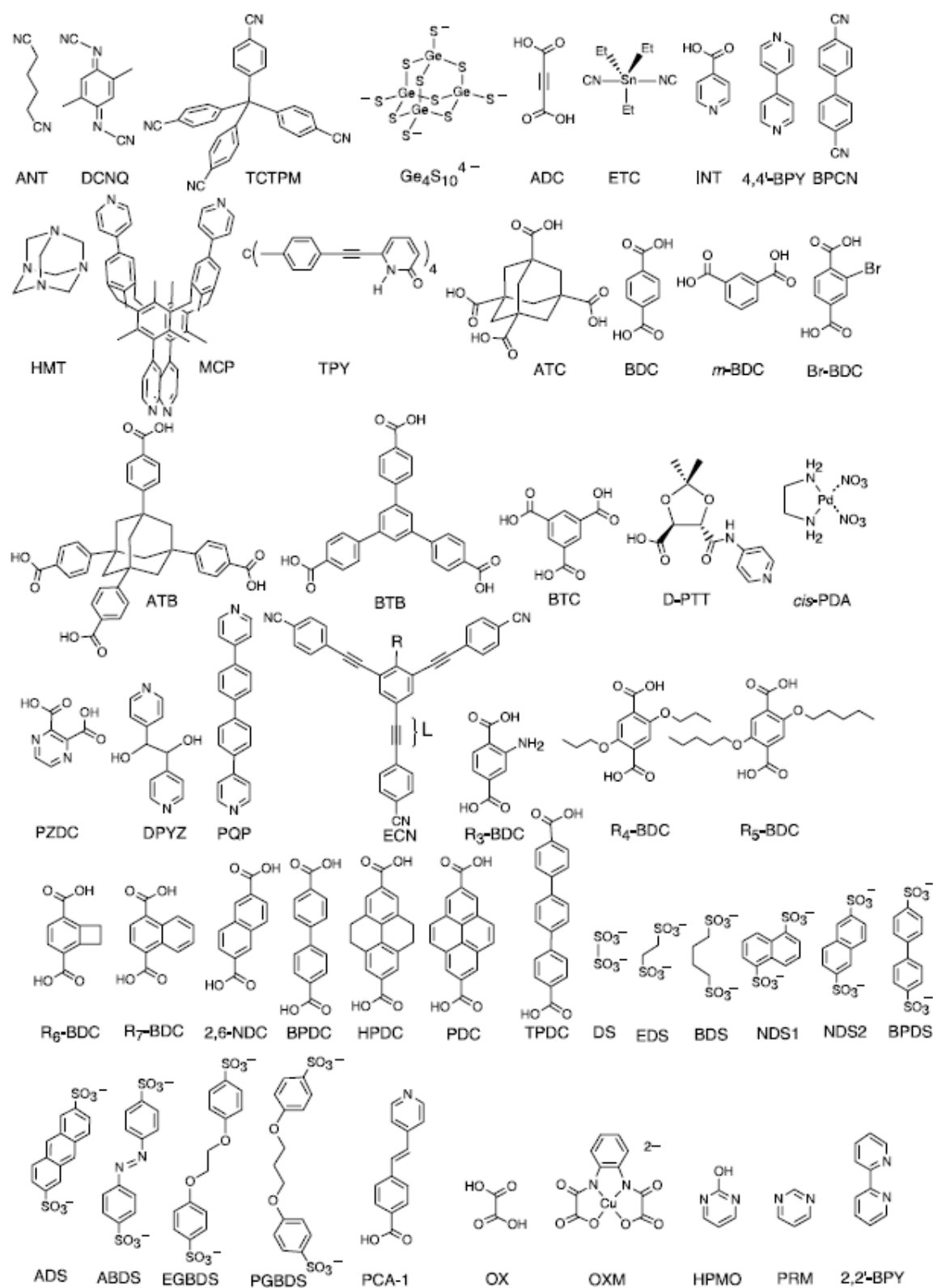


Figura 1.4. Espaçadores utilizados na construção de redes metal-orgânicas (YAGHI et al., 2003).

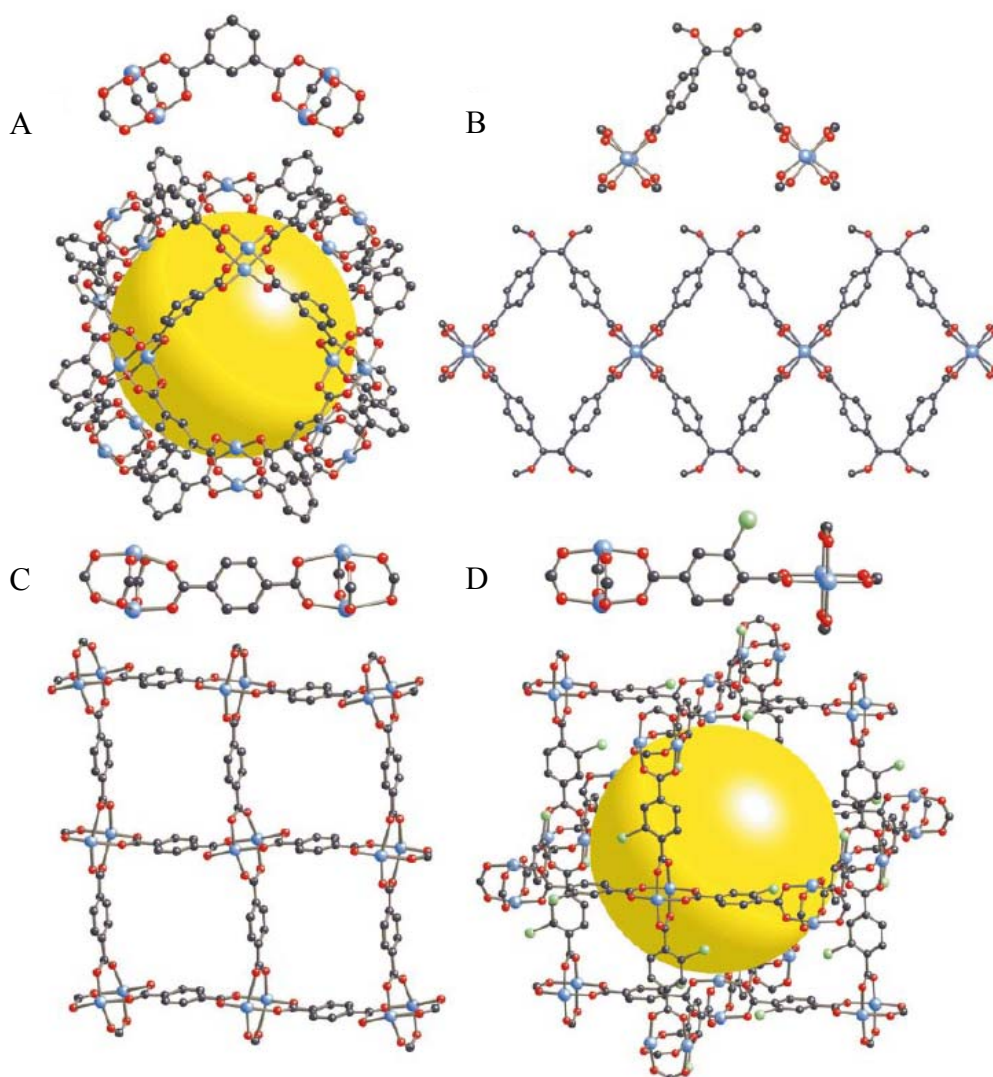


Figura 1.5. Ilustração de uma estrutura equivalente a uma MOF 0-D denominada MOP-1 (Metal-Organic Polyhedra-1) (A), uma MOF 1-D denominada MOF-222 (B), uma MOF 2-D denominada MOF-2 (C) e uma MOF 3-D denominada MOF-101 (D). Notação: C: preto; O: vermelho; Br: verde; metal: azul. Acima de cada estrutura está ilustrado o espaçador constituído de dois pedalenos ligados entre si (YAGHI et al., 2003).

Apesar das MOFs típicas mostrarem grande adsorção com moléculas de hidrogênio, elas são caracterizadas por baixas energias de adsorção (de 4 a 7 kJ/mol), tal que temperaturas baixas são requeridas para se observar uma adsorção razoável com moléculas de hidrogênio. Assim, MOFs exibindo interações mais fortes são necessárias para facilitar a adsorção de moléculas de hidrogênio em temperaturas mais altas e MOFs com centros metálicos diferentes, tais como, níquel, manganês e cobre também vêm sendo recentemente estudadas para esse fim. A substituição do aglomerado OZn_4 por esses metais provoca uma adsorção de moléculas de hidrogênio mais eficiente,

possivelmente devido ao fato dos metais terem sítios de coordenação insaturados e isso possibilita uma adsorção eficiente em temperaturas mais altas, como será detalhado abaixo. Resultados similares são esperados para outros gases, como o metano e o gás natural.

FORSTER et al. (2006) realizaram uma combinação de isoterma de adsorção, dessorção de água em temperatura programada e espectroscopia de espalhamento de nêutrons inelástica para investigar os sítios de adsorção da molécula de hidrogênio na rede metal-orgânica constituída por $\text{NaNi}_3(\text{OH})(5\text{-sulfoisofthalato})_2$ (Figura 1.6). Eles detectaram um considerável número de sítios de adsorção química devido ao íon Ni^{2+} conter sítios de ligação de coordenação insaturados. O $\text{NaNi}_3(\text{OH})(5\text{-sulfoisofthalato})_2$ é inicialmente formado contendo água como ligante do metal Ni^{2+} , mas é rearranjado com a dessorção dessa água, formando poros bem definidos. Os sítios metálicos insaturados são formados com a dessorção dessa água, o que gera uma insaturação do número de ligantes do composto de coordenação, permitindo que moléculas de hidrogênio se liguem nestes sítios. Esses sítios metálicos Ni^{2+} insaturados aumentam significativamente a adsorção de moléculas de hidrogênio das MOFs comparadas a redes similares sem sítios metálicos insaturados. Alguns sítios de adsorção física também foram detectados. A ligação de moléculas de hidrogênio na $\text{NaNi}_3(\text{OH})(5\text{-sulfoisofthalato})_2$ é mais forte que em MOFs típicas, levando a alta capacidade de adsorção de moléculas de hidrogênio e aumentando a temperatura em que essas redes podem ser utilizadas.

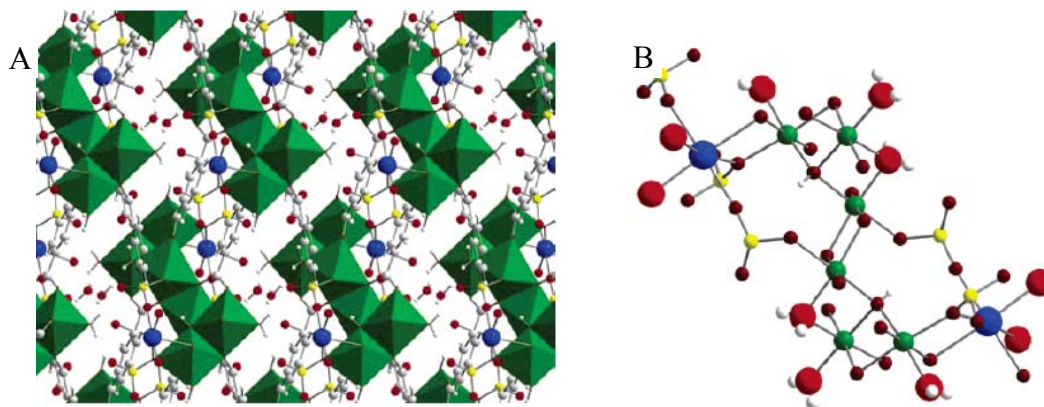


Figura 1.6. (A) Estrutura cristalográfica do $\text{NaNi}_3(\text{OH})(5\text{-sulfoisofталato})_2$ hidratado vista no plano ab . Os octaedros NiO_6 são ilustrados pelos polígonos verdes. Os átomos de sódio, enxofre, carbono, oxigênio, e hidrogênio são representados por esferas azul, amarela, cinza, vermelha e branca, respectivamente. (B) Vista de um único agregado de $\text{NaNi}_3(\text{OH})(5\text{-sulfoisofталato})_2$ com átomos de níquel, sódio, enxofre, carbono, oxigênio e hidrogênio coloridos com verde, azul, amarelo, cinza, marrom e branco, respectivamente. Moléculas de água perdidas durante a desidratação são coloridas com vermelho e destacadas por um tamanho aumentado. A parte orgânica da estrutura foi omitida para aumentar a compreensão. (FORSTER et al., 2006).

PETERSON et al. (2006) realizaram difração de nêutrons do material na forma de pó para investigar os sítios de adsorção da molécula de hidrogênio na rede metal-orgânica constituída por cobre(II) benzeno-1,3,5-tricarboxilato - $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, contendo um canal principal e cavidades laterais (Figura 1.7 A e B). Verificou-se que a rede cristalina se expande com a adsorção de D_2 , seguida por uma leve contração em *loadings* muito elevados devido às distorções das unidades BTC que provocam uma diminuição nas distâncias $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$. Com o preenchimento progressivo de D_2 na $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, encontraram-se seis sítios de adsorção, sendo o primeiro sítio localizado nos íons Cu^{2+} , e os outros localizados nos átomos de carbono e oxigênio do BTC, inicialmente ocupando as cavidades laterais e posteriormente ocupando o canal principal (Figura 1.7 C, D e E). Esta ordem de adsorção dos poros menores para os maiores está de acordo com a teoria de armazenamento em microporos.

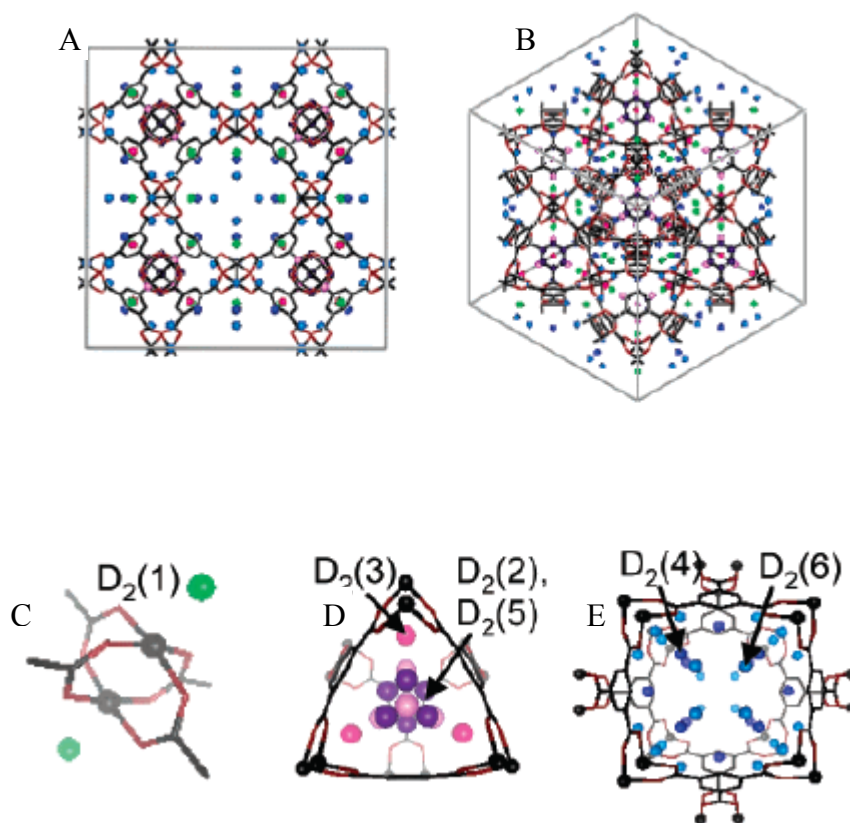


Figura 1.7. Moléculas de D_2 no $Cu_3(BTC)_2$ mostrado ao longo das direções [001] (A) e [111] (B). Os sítios D_2 são representados por esferas coloridos de acordo com (C, D e E). Sítios D_2 em $Cu_3(BTC)_2$: sítios Cu axiais (C); vista ao longo da direção [111] da cavidade lateral(D); e vista ao longo da direção [100] mostrando o canal principal (PETERSON et al., 2006).

DINCĂ et al. (2006) realizaram difração de nêutrons do material em forma de pó para investigar os sítios de adsorção da molécula de hidrogênio na rede metal-orgânica constituída por $[Mn(DMF)_6]_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(H_2O)_{12}]_2 \cdot 42DMF \cdot 11H_2O \cdot 20CH_3OH$ com espaçador 1,3,5-benzenotristetrazolato (BTT) em dimetilformamida (DMF) (Figura 1.8). Os resultados sugerem que as moléculas de hidrogênio adsorvem no centro de coordenação insaturado Mn^{2+} quando a MOF perde a água e DMF. Os resultados mostraram que essa MOF com centros metálicos insaturados excede o armazenamento de hidrogênio sugerido pelo Departamento de Energia (DOE) dos EUA para 2010 de 6,0 % em peso e 45 g/L.

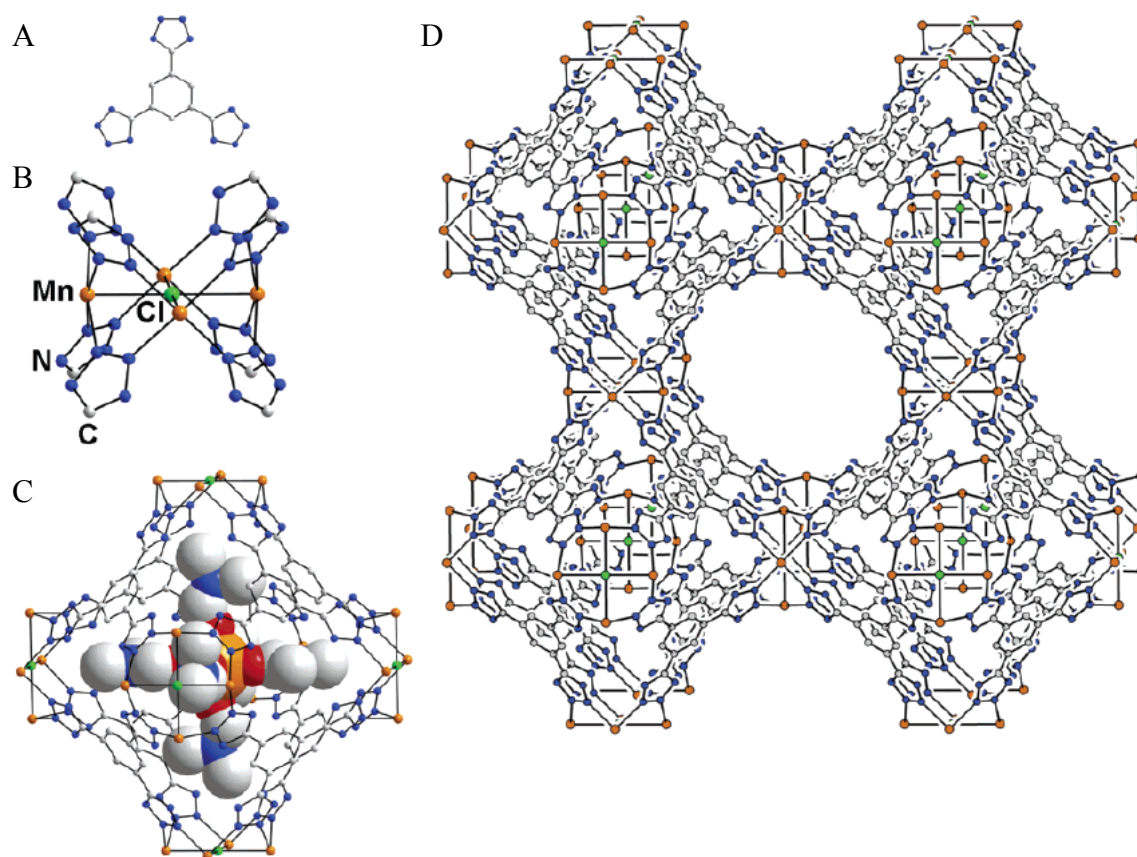


Figura 1.8. Parte da estrutura cristalina de $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2 \cdot 42\text{DMF} \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 20\text{CH}_3\text{OH}$: (A) estrutura molecular do ligante H3BTT, (B) agregado Mn_4Cl rodeado por oito anéis tetrazolatos, (C) uma unidade de sodalita encapsulando um complexo $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]^{2+}$ e (D) um cubo de oito dessas unidades. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvente são omitidos (DINCĂ et al., 2006.),

Nota-se assim, a vasta diversidade estrutural e de ambiente químico possível nas MOFs. Logo, a racionalização da síntese e a previsão da estrutura cristalina e 3-D (EDDAOUDI et al., 2002b) destes materiais assim como de suas propriedades físico-químicas são importantes para viabilizar as suas inúmeras potencialidades, tanto para a área de armazenamento de gases, quanto de ambiente químico ou meio reacional para processos químicos diversos, inclusive reações enantiosseletivas (KESANLI & LIN, 2003).

1.1.4. Síntese

A síntese das MOFs se dá por síntese reticular (processo de auto-montagem semelhante ao de reconhecimento molecular, com a diferença de que forma ligações fortes) e está amplamente discutida na literatura, podendo levar apenas alguns minutos para ser realizada quando microondas são utilizadas. A maior dificuldade consiste na

escolha dos espaçadores, que devem ser produtos de fácil síntese ou preferencialmente, comerciais. A síntese das MOFs deve ser realizada em condições suaves para manter a funcionalidade e conformação dos espaçadores orgânicos, mas em condições reativas o bastante para promover a ligação metal-orgânica. A síntese ocorre em uma única etapa, com a introdução lenta das unidades de construção SBU para reduzir a velocidade de nucleação de cristais, portanto, levando a monocristais grandes e com poucos defeitos.

Várias rotas sintéticas para as MOFs estão descritas na literatura, como a síntese solvotérmica descrita por CLAUSEN et al. (2005) e as sínteses por mistura simples, difusão e diluição descritas por EDDAOUDI et al. (2002b). Métodos sintéticos diferenciados fornecem estruturas bem distintas e pequenas alterações da geometria das SBUs levam a mudanças significativas das estruturas sintetizadas (ROWSELL e YAGHI, 2004).

A síntese solvotérmica das MOFs assistida por microondas com duração de apenas um minuto, ilustrada no esquema da Figura 1.9, foi realizada por NI & MASEL (2006) com a obtenção da mesma qualidade dos cristais produzidos pela síntese solvotérmica convencional. Essa síntese se baseou em um processo de aquecimento de solução por 1 hora ou mais assistido por microondas na produção de partículas nanométricas de metais e óxidos. Alguns efeitos interessantes podem ocorrer dependendo das condições da síntese assistida por microondas. Exemplificando, a diluição da solução possibilita a produção de partículas menores. Existe também o efeito do tempo de reação na formação do cristal: nenhum cristal é formado para um tempo menor que 20 segundos, mas não há alteração do tamanho significativo dos microcristais formados para um tempo maior que 25 segundos. Além disso, na síntese solvotérmica convencional o crescimento dos cristais se inicia nas paredes ou em partículas em suspensão na solução, sendo um crescimento lento (poucas sementes). Uma vantagem da síntese solvotérmica assistida por microondas é que os cristais crescem por todo o volume da solução, ocorrendo a geração de mais sementes e um crescimento mais rápido, proporcionando um rendimento maior. Além disso, todos os cristais crescem de uma vez, o que gera cristais de tamanho uniforme. Uma desvantagem do método é o perigo de explosão devido ao aquecimento do solvente e de nitratos.

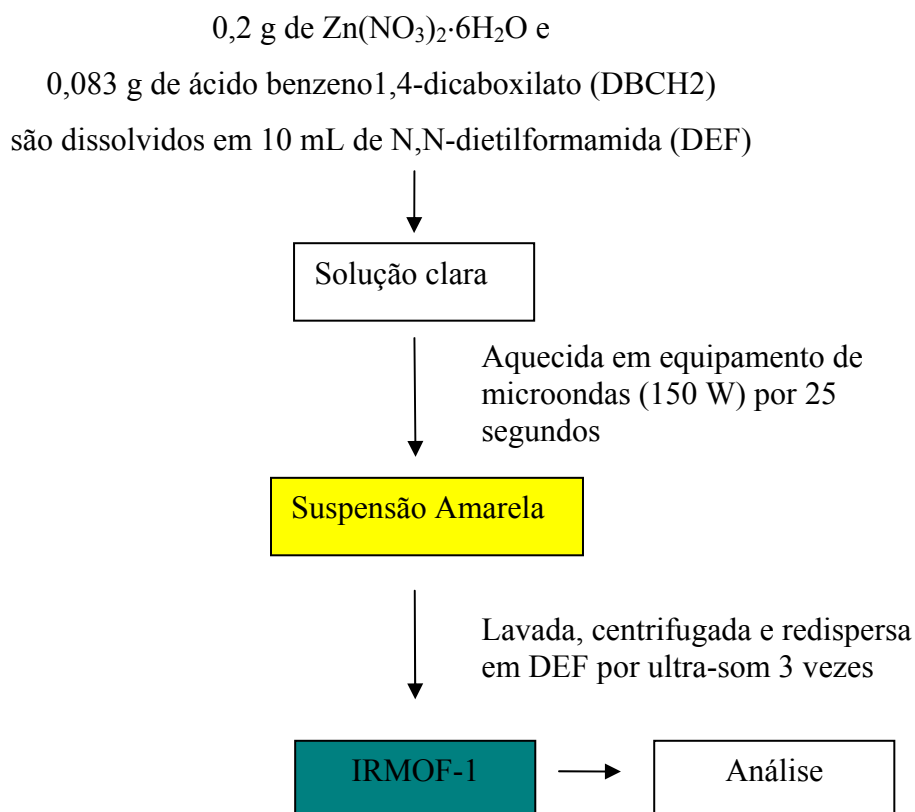


Figura 1.9. Síntese típica da IRMOF-1 assistida por microondas. Condições idênticas são utilizadas para sintetizar as outras IRMOFs da série.

1.1.5. Química computacional aplicada às MOFs

Uma revisão bibliográfica recente indicou que ainda são poucos os trabalhos de química computacional aplicada às MOFs.

Por exemplo, SARKISOV, DÜREN e SNURR (2004) realizaram simulações de Monte Carlo Grã-Canônico (GCMC) com o programa MUSIC para calcular a isoterma de adsorção dos gases metano, n-pentano, ciclohexano, n-hexano e n-heptano na IRMOF-1. As simulações GCMC serão detalhadas posteriormente nesta tese. A caixa de simulação com a MOF foi mantida rígida contendo 64 cavidades e sob condições periódicas. As interações de van der Waals entre os gases e a MOF foram descritas por um potencial 12-6 de Lennard-Jones com a MOF sendo descrita pelo campo de força DREIDING, que é um campo de força relativamente simples desenvolvido para tratar uma grande variedade de moléculas orgânicas pequenas, incluindo sistemas organometálicos. Já o metano foi descrito pelo modelo de GOODBODY et al. (1991) que é usado com razoável frequência para estudos de adsorção de metano e os outros alcanos (pentano, hexano e heptano) foram descritos pelo campo de força TraPPE com representação de átomos unidos para os grupos CH , CH_2 e CH_3 . Para o cálculo dos

parâmetros de Lennard-Jones cruzados (ij) entre os sítios da MOF (i) e os sítios dos gases (j), foi usada a regra de mistura de Lorenz-Berthelot, isto é, média geométrica para ϵ e aritmética para σ (ALLEN & TILDESLEY, 1987). Para a inserção e aniquilamento de moléculas, a caixa de simulação foi dividida em pequenas células cúbicas, cada uma com um peso estatístico p_i , tal que $\sum p_i = 1$. A inserção foi realizada escolhendo-se a célula com probabilidade de acordo com o peso $1/p_i$ e colocando-se a molécula com posição e orientação aleatória na célula escolhida. Consequentemente, a probabilidade de aceitação do aniquilamento foi escalada por p_i para garantir a reversibilidade macroscópica. O principal resultado deste trabalho é que a adsorção na IRMOF-1 exibiu características de material mesoporoso, apesar da IRMOF-1 ser microporosa com cavidades de 10,9 e 14,3 Å de diâmetro. Todos os fluidos, exceto o n-pentano, exibiram condensação capilar aguda típica de materiais mesoporosos, além de se observar uma histerese estreita apenas para o ciclohexano. Os conceitos de condensação capilar e histerese serão posteriormente detalhados neste capítulo. Uma crítica a esse estudo é que não se faz referência à comparação entre dados teóricos e experimentais para a adsorção de metano na IRMOF-1. SARKISOV, DÜREN e SNURR (2004) também usaram dinâmica molecular (MD) em temperatura constante para calcular os coeficientes de autodifusão de hidrocarbonetos na IRMOF-1 em baixas densidades (1,25 molécula por cavidade de MOF) pela relação de Einstein. A conclusão dessa parte do estudo é que todas as moléculas difundem na IRMOF-1 em baixas densidades. Entretanto, não foram realizados estudos da difusão dos hidrocarbonetos em altas densidades.

DÜREN, SARKISOV, YAGHI e SNURR (2004) usaram simulações GCMC para calcular isotermas de adsorção de metano nas IRMOFs pelo mesmo procedimento descrito anteriormente. Realizou-se uma comparação entre dados teóricos e experimentais para a adsorção de metano na IRMOF-1 e IRMOF-6 com erros médios de 5,7 e 9,9%. Resultados similares foram obtidos para outro campo de força padrão, o campo de força UFF (erros médios de 7,4% para a IRMOF-1 e de 9,8% para a IRMOF-6). Para isso, calculou-se o número de excesso de moléculas adsorvidas, como será explicado posteriormente nesta tese. Apesar de o artigo mencionar o contrário, acreditamos que os parâmetros foram otimizados com relação às curvas experimentais para se atingir esses bons resultados computacionais. O trabalho chama a atenção para o fato de a concentração dentro dos poros para as IRMOF-1, IRMOF-6 e IRMOF-14 ser várias centenas de vezes maior que no fluido homogêneo, e que as adsorções são

preponderantemente do tipo físicas, e não químicas. É de se esperar que um material ideal para o armazenamento de metano tenha as seguintes características: grande área acessível, grande volume livre, baixa densidade de rede e forte interação com o metano. Entretanto, essas propriedades devem ser balanceadas. Por exemplo, o aumento ilimitado do tamanho dos poros causa uma baixa adsorção de metano nos centros dos poros e conseqüentemente cria um espaço não aproveitado nesses centros. Assim, conclui-se que a alteração do tamanho dos poros para melhorar uma dessas propriedades pode piorar as outras de forma complexa e simulações de GCMC podem ajudar na tarefa de encontrar redes metal-orgânicas mais apropriadas para o armazenamento de metano. Os autores testaram vários materiais metal-orgânicos novos, ainda não sintetizados, com possível aplicação para o armazenamento de metano. Eles sugeriram dois novos espaçadores o 1,4-tetrabromobenzenodicarboxilato e o 9,10-antracenodicarboxilato (gerando a IRMOF-992 e IRMOF-993, respectivamente) com possibilidade de aumentar a capacidade de armazenamento de metano em 23% e 36% com relação aos melhores resultados experimentais.

FROST, DÜREN e SNURR (2006) também realizaram simulações GCMC pelo mesmo procedimento explicado anteriormente para prever as isotermas de adsorção da molécula de hidrogênio numa série de dez IRMOFs diferentes em 77 K. A molécula de hidrogênio foi tratada pela aproximação de átomos unidos com o campo de força DREIDING descrevendo os átomos das MOFs e parâmetros obtidos de dados experimentais descrevendo a molécula de hidrogênio. Diferentemente dos resultados mostrados em DÜREN, SARKISOV, YAGHI e SNURR (2004), os resultados não mostraram uma concordância razoável com os resultados da literatura, chegando os valores de *loading* calculados para a IRMOF-18 de até o dobro do valor experimental. Mesmo assim, o campo de força não foi reparametrizado, com o argumento de que os resultados são razoavelmente bons considerando-se a simplicidade do modelo. Os efeitos da área, volume livre e calor de adsorção na adsorção do hidrogênio foram investigados, realizando-se simulações em várias pressões nesse conjunto de redes, tendo todas a mesma topologia, mas tamanhos dos poros variados. Os resultados mostraram que apesar das relações entre área, volume livre e calor de adsorção serem complexas, existem três regimes de adsorção para todas as IRMOFs estudadas: em baixas pressões (*loadings*) a adsorção de hidrogênio se correlaciona com o calor de adsorção; em pressões intermediárias com a área; e em pressões altas com o volume livre. Em baixas pressões, materiais com interações entálpicas mais fortes com os

hidrogênios adsorvidos mostram maior adsorção, portanto, privilegiando MOFs com poros pequenos, pois tem-se maior probabilidade de interação entre o hidrogênio e a rede. Em altas pressões, os poros estão quase preenchidos e as redes com maior volume livre tem mais espaço para o hidrogênio e, conseqüentemente, maior adsorção. Os hidrogênios tendem a se adsorver preferencialmente no átomo de zinco. A superfície acessível e o volume livre calculados a partir das estruturas cristalográficas foram usados para se determinar o potencial desses materiais no armazenamento de hidrogênio em IRMOFs sem a necessidade do cálculo ou medida de isotermas de adsorção. Considerou-se uma cobertura de monocamada em toda a área ou o preenchimento de todo o volume livre com a densidade do hidrogênio líquido. Para esses cálculos, utilizou-se uma técnica de integração por Monte Carlo, em que a área e volume foram calculadas usando-se uma molécula teste com diâmetro de 2,958 Å (igual ao parâmetro de Lennard-Jones σ) na superfície e os átomos da superfície com diâmetros dados por seus parâmetros de Lennard-Jones σ . As IRMOFs foram consideradas materiais promissores para o armazenamento de hidrogênio devido a sua grande área e seu alto volume livre. Um desafio proposto é o desenvolvimento de novas redes metal-orgânicas com entalpia de adsorção elevada para que a densidade do hidrogênio possa ser concentrada no interior dos poros em temperaturas e pressões ambientes.

DÜREN e SNURR (2004) também avaliaram a utilização de cinco IRMOFs diferentes para separar por adsorção uma mistura de metano e n-butano usando simulações GCMC pela mesma metodologia explicada anteriormente, com o potencial TraPPE usado para descrever o n-butano. O tamanho dos poros variou de 10,9 a 23,3 Å, caracterizando micro e mesoporos, ficando as isotermas de adsorção do metano longe da saturação mesmo a pressões de 40 atm. Para as isotermas do n-butano, três tendências foram observadas. A primeira é que a máxima quantidade adsorvida aumenta com o aumento do tamanho da cavidade. A segunda é que o ponto da condensação capilar é mais direcionado para pressões menores com a diminuição da cavidade. A terceira é que para um dado tamanho de poro, a condensação capilar ocorre em pressões menores para materiais com mais átomos de carbono no espaçador devido à força de interação do n-butano com a IRMOF ser maior. O conceito de condensação capilar será explicado posteriormente neste capítulo. A seletividade também variou bastante com o espaçador. A análise detalhada de energia, assim como da localização dos metanos e n-butanos nas cavidades, permitiu a observação do impacto das moléculas dos espaçadores na seletividade. A seletividade com relação ao n-butano aumenta com a

diminuição do tamanho da cavidade e o aumento do número de átomos de carbono no espaçador, portanto, com o aumento das interações entre as moléculas de sorbato e a MOF. Um estudo detalhado da localização das moléculas revelou que as moléculas de n-butano preferem os cantos das cavidades das IRMOFs, enquanto as moléculas de metano são forçadas a ocupar os centros das cavidades, que são energeticamente menos favoráveis. Os autores propuseram um novo espaçador ainda não sintetizado chamado 9,10-antracenodicarboxilato com seletividade calculada para misturas contendo n-butano comparável às melhores medidas experimentais em carvão ativado, sugerindo que as IRMOFs podem ser materiais promissores para a separação de hidrocarbonetos.

JIANG e SANDLER (2006) realizaram simulações GCMC para tratar a adsorção e separação de alcanos lineares e substituídos na IRMOF-1. A caixa de simulação usada consistiu de uma célula unitária mantida rígida e o campo de força usado foi o UFF para tratar a IRMOF-1 e o TraPPE-UA para tratar os alcanos por um modelo de átomos unidos. Não foram realizadas comparações das isotermas com dados experimentais. As isotermas de adsorção e dessorção foram calculadas para os diferentes hidrocarbonetos, ficando idênticas entre si. Para uma mistura dos alcanos lineares de C_1 até C_5 , os alcanos maiores são preferencialmente adsorvidos em relação aos alcanos menores a baixas pressões, pois o número de sítios de interação com a IRMOF-1 é maior para alcanos maiores. Já a adsorção de alcanos pequenos aumenta continuamente e substitui progressivamente os alcanos maiores em altas pressões devido a um efeito de tamanho em altos *loadings*, em que pequenas moléculas podem se ajustar em poros parcialmente preenchidos mais facilmente, tal que um dado volume pode comportar mais moléculas pequenas. Para uma mistura de três componentes de isômeros do C_5 , é possível separar esses isômeros por adsorção. A adsorção de cada isômero aumenta com o aumento da pressão até a saturação, em que há menos adsorção dos isômeros substituídos devido a efeitos de configuração, pois o isômero linear tem menor impedimento estérico com a IRMOF-1 e pode se agrupar mais eficientemente que seu isômero substituído. A quantidade de alcanos adsorvidos na IRMOF-1 é substancialmente maior que em nanotubo de carbono e em silicalita usados para comparação, entretanto, a seletividade de adsorção dos alcanos dessas espécies é maior que a seletividade da IRMOF-1.

Pouco se conhece sobre a difusão de moléculas de hidrogênio em MOFs e sobre sua interação com as paredes dos poros. Assim, YANG e ZHONG (2005) realizaram simulação molecular da adsorção e difusão de hidrogênio em IRMOFs. Realizou-se

simulações GCMC das IRMOFs-1, -8 e -18, modelando-se os hidrogênios como dois sítios de Lennard-Jones. Para a interação hidrogênio-MOF testaram-se os campos de força UFF, DREIDING e OPLS-AA, mas utilizou-se o campo de força OPLS-AA por ele distinguir os tipos de átomos das IRMOFs com mais detalhes. Como esse campo de força foi desenvolvido para o cálculo de propriedades estruturais e termodinâmicas de líquidos orgânicos puros por simulações de Monte Carlo, realizou-se um refinamento de seus parâmetros para se ter uma melhor representação das isotermas de adsorção experimental do hidrogênio nas IRMOFs. Assim, mostrou-se que os aglomerados metal-oxigênio são os sítios de adsorção preferenciais das moléculas de hidrogênio nas IRMOFs, mas em altas pressões os espaçadores orgânicos também se tornam sítios de adsorção. A capacidade de armazenamento de hidrogênio das IRMOFs é similar a dos nanotubos de carbono e superior a das zeólitas. Realizaram-se simulações MD em temperatura constante para calcular o coeficiente de difusão de hidrogênio nas IRMOFs-1, -8 e -18. Os coeficientes de auto-difusão das moléculas de hidrogênio nas IRMOFs foram de $1 \text{ a } 3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}$, quantitativamente similares à difusão nas zeólitas, em torno de $0,1 \text{ a } 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}$. Os resultados obtidos para as IRMOFs podem provavelmente ser extrapolados para outras MOFs, dada a semelhança estrutural, pois são constituídas de unidades ligadas de metal-oxigênio e espaçadores orgânicos.

BRAGA e LONGO (2005) usaram métodos de química quântica para modelar a estrutura das componentes das IRMOF-1, -2 e -3. Comparações com os resultados cristalográficos demonstraram que as estruturas são muito bem reproduzidas com os métodos HF e B3LYP. Efeitos de correlação eletrônica e funções de polarização nas funções de base tiveram efeitos pequenos nas estruturas calculadas, provavelmente devido a sua rigidez.

SAGARA et al. (2004) usaram cálculos de química quântica para estudar a ligação de moléculas de hidrogênio na IRMOF-1, gerando as posições atômicas, constante de rede, potencial eletrostático e cargas atômicas efetivas para a estrutura cristalina da IRMOF-1. Cálculos de teoria de perturbação *Møller-Plesset* de segunda ordem (MP2) foram usados para comparar a energia de interação do hidrogênio com o espaçador BDC finalizado com hidrogênios e aos aglomerados de óxido de zinco Zn_4O , em que a energia de interação com este último é mais forte que ao BDC. Realizaram-se simulações de GCMC para a IRMOF-1 com o campo de força UFF após modificações para incluir um termo repulsivo na interação entre os átomos de hidrogênio em fase gasosa. As simulações geradas ficaram com valores de *loading* bem superiores aos

experimentais para a temperatura de 78 K e pressões até 1 atm e bem inferiores aos experimentais para temperatura ambiente e pressões até 48 atm, indicando que o campo de força deveria ser refinado. As simulações identificaram um sítio de adsorção de energia alta de interação nas extremidades metálicas Zn_4O da rede que saturam com 1,27 moléculas por unidade de fórmula em 78 K. Em 300 K vários sítios de adsorção foram identificados, inclusive no espaçador BDC e em regiões relativamente distantes da superfície da IRMOF-1.

VISHNYAKOV et al. (2003) realizaram simulações GCMC para investigar a isoterma de adsorção do argônio em outra rede metal-orgânica constituída por cobre(II) benzeno-1,3,5-tricarboxilato (Cu-BTC), contendo um canal principal e cavidades laterais. A adsorção foi realizada experimentalmente e simulada em 87,3 K e baixas pressões (de 10^{-6} até 1 atm), usando sua estrutura cristalográfica e mantendo os átomos da rede imóveis na simulação. Eles usaram quatro campos de força diferentes para representar a interação da MOF com o argônio. O primeiro foi o campo de força UFF, cujos parâmetros foram ajustados a resultados de cálculos *ab initio* de moléculas orgânicas de classes diferentes e o segundo foi o campo de força OPLS. O terceiro foi um campo de força compilado de várias fontes diferentes com os átomos de carbono e hidrogênio do benzeno tratados como átomos unidos. O quarto campo de força forneceu os melhores resultados, e foi parametrizado a partir do terceiro campo de força para reproduzir as isotermas experimentais. Todos os campos de força superestimaram consideravelmente a capacidade de adsorção do Cu-BTC para o argônio em 87,3 K. O campo de força UFF apresentou um resultado mais próximo da isoterma experimental que o OPLS. Para interpretar as isotermas simuladas, os autores usaram representações gráficas das configurações do argônio nas redes da Cu-BTC na pressão de 0,001 atm onde apenas as cavidades laterais da MOF ficaram preenchidas; já na pressão de 0,01 atm, toda a MOF foi preenchida. Determinaram assim os sítios de adsorção preferenciais e o mecanismo de adsorção, com o preenchimento gradual das cavidades laterais até uma adsorção por passos seguida de condensação do canal principal.

SKOULIDAS (2004) realizou simulações MD para investigar a difusão de argônio na Cu-BTC, pois essa difusão pode facilitar ou atrapalhar o potencial das MOFs para diferentes aplicações. Este artigo é o primeiro estudo da difusão de gases dentro de uma MOF e sua principal conclusão é que a difusão de argônio na Cu-BTC é similar à sua difusão em zeólitas com relação à magnitude e dependência com a concentração. Espera-se que essa conclusão seja aplicada para outras MOFs e gases, dada a relação

estrutural e química da Cu-BTC com outras MOFs. As simulações MD foram realizadas em temperatura constante de 298 K com a MOF mantida rígida, mas o próprio autor atesta que simulações com a MOF flexível são necessárias para se observar seu impacto na difusão.

Concluimos desta seção que diferentes campos de força foram usados para descrever as isotermas de adsorção de hidrocarbonetos e hidrogênio nas IRMOFs, mas nenhum deles forneceu resultados quantitativamente satisfatórios sem seu refinamento.

1.2. Isotermas de Adsorção

1.2.1. Definição

A compreensão de processos de adsorção é importante para o desenvolvimento de várias tecnologias industriais, como, por exemplo, o armazenamento e transporte de gases combustíveis em materiais porosos. Segundo a definição da IUPAC, a adsorção é caracterizada por um aumento na concentração de uma substância dissolvida na interface entre uma fase condensada com uma fase gasosa (ou líquida) pela atuação de forças de superfície. A fase condensada em que ocorre a adsorção é denominada adsorvente, o gás ou líquido capaz de ser adsorvido é denominado adsorbato. O processo inverso da adsorção, ou seja, a diminuição na quantidade de substância adsorvida é denominado dessorção (IUPAC, 1997). Comumente o processo de adsorção é confundido ao de absorção. A principal distinção entre os dois é que enquanto a adsorção ocorre na superfície de um material condensado, a absorção ocorre dentro desse material (*bulk*), conforme ilustrado na Figura 1.10.

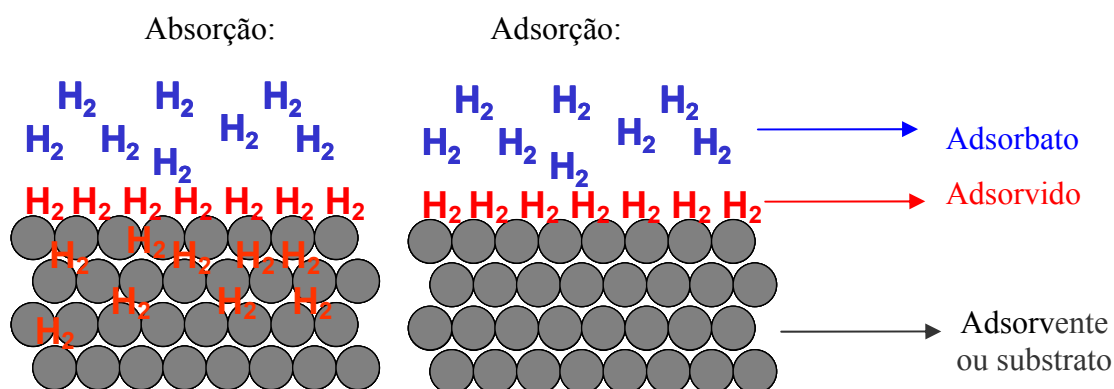


Figura 1.10. Absorção e adsorção de gás hidrogênio, H_2 , em paládio, com indicação do adsorbato, adsorvido e adsorvente.

A relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorvido e a pressão (ou concentração) de adsorbato numa dada temperatura (constante) é expressa pela função isoterma de adsorção, em geral, representada graficamente (BRUNAUER et al., 1940 e ROUQUEROL et al., 1999). Assim, a isoterma de adsorção numa dada temperatura para um gás que se adsorve num sólido é um gráfico que relaciona a quantidade de gás adsorvido em equilíbrio dinâmico com o gás livre, isto é, com relação à pressão parcial do gás livre.

1.2.2. Determinação Experimental

O principal método experimental de determinação das isotermas de adsorção é o método gravimétrico, que consiste na determinação da massa da substância adsorvida pela pesagem do substrato numa microbalança durante o experimento a uma dada pressão. Na realidade, a quantidade medida experimentalmente é a adsorção de excesso e não a quantidade absoluta de gás adsorvido, já que em baixas pressões a diferença entre os dois pode ser desprezada (IUPAC, 1997).

1.2.3. Classificação

As isotermas podem ser classificadas em vários tipos, dependendo das características da adsorção, como a energia envolvida nesse processo, o tamanho dos poros do substrato e o número de camadas adsorvidas. Inicialmente, a energia envolvida na adsorção permite sua divisão em duas categorias: físicas e químicas. A adsorção física é aquela em que as forças envolvidas são intermoleculares fracas (forças de van der Waals), não envolvendo uma mudança significativa das densidades eletrônicas das espécies envolvidas. A adsorção química é aquela que resulta na formação de ligação química (interações fortes) entre o adsorvente e o adsorbato numa monocamada na superfície (IUPAC, 1997). As principais diferenças entre a adsorção física e química estão resumidas na Tabela 1.1 (TEIXEIRA et al., 2001).

Tabela 1.1. Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de carga	Há transferência de carga
Entalpia de adsorção da ordem de 10-30 kJ/mol	Entalpia de adsorção da ordem de 50-800 kJ/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também em altas temperaturas
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Os poros dos materiais porosos são classificados de acordo com seus tamanhos. Poros com diâmetros de até 2 nm são denominados microporos, com diâmetros entre 2 e 50 nm são denominados mesoporos e acima de 50 nm, macroporos (IUPAC, 1997). Finalmente, quando a adsorção envolve a formação de apenas uma camada de adsorbato, denomina-se *monocamada*, mas se a camada inicial adsorvida puder atuar como substrato (superfície adsorvente) para uma nova adsorção (por exemplo, física), então a adsorção forma *multicamadas* (ATKINS, 1999).

As isotermas de adsorção são classificadas, segundo a IUPAC, de acordo com suas formas, como tipos I, II, III, IV, V e VI, ilustrados na Figura 1.11.

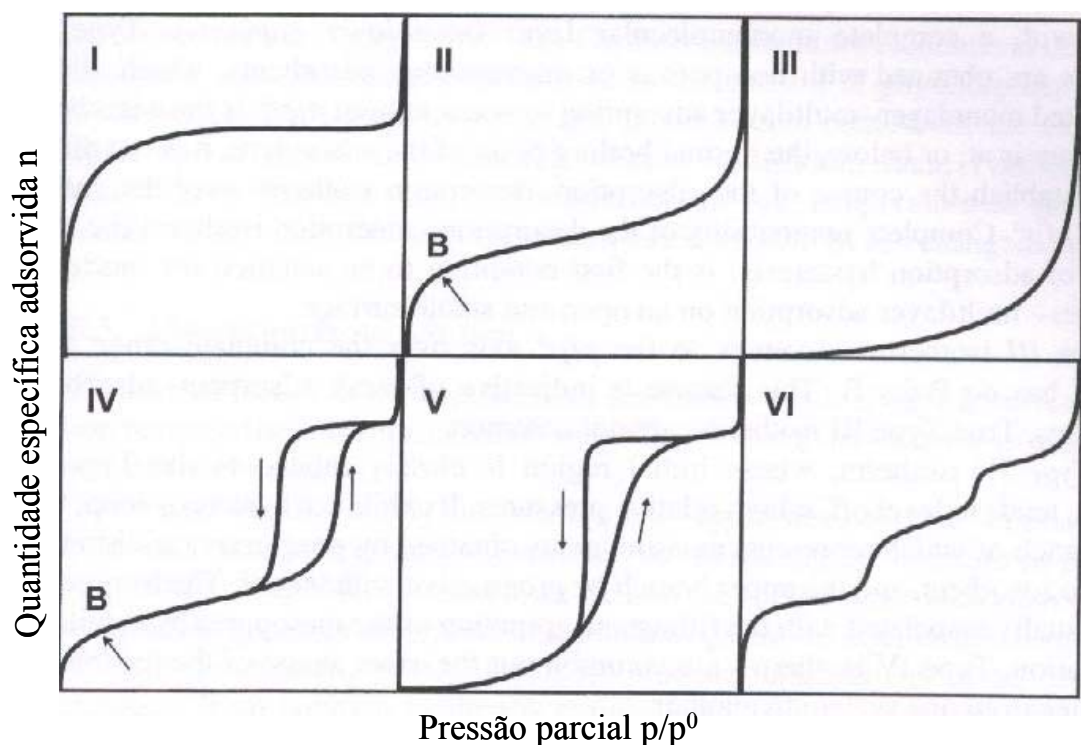


Figura 1.11. Classificação da IUPAC das isotermas de adsorção como tipo I, II, III, IV, V e VI.

A isoterma de adsorção de tipo I ocorre em substratos microporosos e as de tipos II e III ocorrem em substratos macroporosos com afinidades forte e fraca com o adsorbato, respectivamente. As isotermas dos tipos IV e V caracterizam substratos mesoporosos com interação forte e fraca com o adsorbato, respectivamente. Essas isotermas têm a curva de adsorção diferente da curva de dessorção, apresentando histerese, como será detalhado posteriormente. Finalmente, isotermas do tipo VI ocorrem com substratos não porosos de superfície quase uniforme formando multicamadas.

As principais informações que podem ser obtidas de uma isoterma de adsorção são a quantidade máxima de gás que o substrato pode adsorver e a posterior facilidade de dessorção desses gases pelo processo inverso. A Figura 1.11 mostra que inicialmente a quantidade de gás adsorvido aumenta com o aumento da pressão de gás livre (adsorbato). Numa determinada pressão, a curva da isoterma se estabiliza com declividade zero, o que significa que o substrato atingiu seu limite máximo de adsorção, ou seja, mesmo com o aumento da pressão de gás adsorbato, a quantidade de gás adsorvido não aumenta. Quando a pressão aumenta muito, entretanto, a curva volta a crescer, o que ocorre principalmente pela mudança de fase do gás no substrato.

O substrato ideal para aplicações envolvendo adsorção é aquele que adsorve a maior quantidade de gás na menor pressão de gás adsorbato possível. Uma isoterma de tipo I é a que melhor descreve esses substratos, pois a forma de sua curva indica que a adsorção ocorre com maior quantidade de gás adsorvido para uma menor pressão de adsorbato quando é comparada com os outros tipos de isotermas (II, III, IV, V e VI). As isotermas dos materiais metal-orgânicos IRMOFs estudados neste trabalho são do tipo I (Tabela 1.2).

A classificação das isotermas segundo a IUPAC proporciona uma forma eficiente e sistemática de determinação das características da adsorção, dos adsorbatos e adsorventes, como está resumido na Tabela 1.2 (DO, 1998).

Tabela 1.2. Principais características dos tipos de isotermas de adsorção.

Tipo	Interação	Particularidade	Porosidade do adsorvente	Exemplos
I	Forte	Facilidade inicial de adsorção	Microporo	Carvão ativado, zeólitas, IRMOFs
II	Forte	Forma multicamadas	Macroporo ou não poroso	Argilas, cimentos
III	Fraca	---	Macroporo	Sílica gel
IV	Forte	Histerese	Mesoporo	Gels óxidos, zeólitas
V	Fraca	Histerese	Mesoporo	Água em carvão
VI	Forte	Envolve passos	Não poroso	Metais (ex: H ₂ em Pd)

A maioria das análises de adsorção envolve a classificação de suas isotermas. Atualmente, novas formas de isotermas de adsorção têm sido descritas na literatura, apesar de ainda não terem sido reconhecidas pela IUPAC, possivelmente por serem variações dos seis tipos atualmente aceitos. Entretanto, a atual classificação da IUPAC tem sido criticada por ser incompleta e por só considerar isotermas de adsorção em temperaturas subcríticas, dando a impressão incorreta de que todas as isotermas são funções monotônicas da pressão. Uma nova e mais detalhada classificação obtida pela combinação de análise de dados experimentais e predições teóricas de modelagem, está ilustrada na Figura 1.12. A principal explicação para o surgimento de novas isotermas de adsorção nessa classificação se deve ao fato dela também considerar condições supercríticas, e não apenas condições subcríticas.

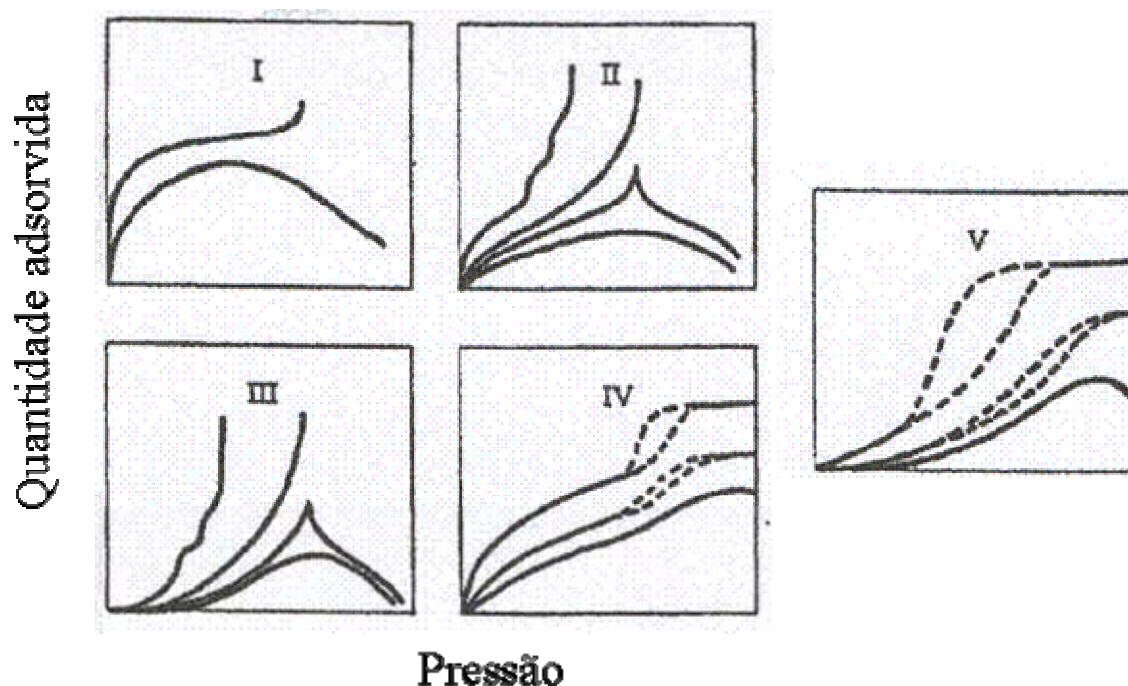


Figura 1.12. Nova classificação das isothermas de adsorção, em que os gráficos representam funções da quantidade adsorvida para diferentes pressões.

Como na classificação da IUPAC, a isoterma de tipo I da Figura 1.12 ocorre em substratos microporosos, as de tipos II e III em substratos macroporosos (com afinidades forte e fraca com o adsorbato, respectivamente) e as de tipos IV e V com substratos mesoporosos (com interação forte e fraca, respectivamente). Entretanto, nas isothermas de adsorção de tipos II e III a declividade das curvas se inverte drasticamente perto da temperatura crítica, produzindo um ponto de máximo não monotônico em cada curva.

1.2.4. Histerese e Condensação Capilar

Determinadas isothermas, como as de tipos IV e V da Figura 1.11, apresentam a curva de adsorção diferente da curva de dessorção. Essa diferença entre os valores de adsorção e dessorção é denominada histerese de adsorção (IUPAC, 1997). Nas isothermas dos tipos IV e V, a curva inferior representa a quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão e a curva superior representa a quantidade de gás dessorvido com a diminuição da pressão. Isso significa que as pressões envolvidas na condensação são menores que as pressões na transição inversa (evaporação) para uma dada temperatura.

A histerese é ocasionada pelo fenômeno de condensação capilar (*capillary condensation*), que frequentemente ocorre quando gases condensam em sólidos mesoporosos. Inicialmente, o gás adsorve nos poros a uma baixa densidade porque as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas dentro dos poros. Após uma quantidade suficiente de gás ter sido adsorvida, ele condensa espontaneamente para um estado tipo líquido dentro dos poros. Em alguns casos, o líquido adsorvido pode ser mais denso que o líquido não adsorvido (condições normais), permitindo que grande quantidade de gás seja armazenada dentro do sólido poroso. No processo inverso, a evaporação é dificultada pela formação do líquido e pelo formato dos poros (TEIXEIRA et al., 2001). Assim, esses fatores explicam a diferença das curvas de adsorção e dessorção. A condensação capilar ocorre principalmente em mesoporos, pois quando as dimensões dos poros são muito pequenas ou muito grandes os fatores acima descritos são desprezíveis. (IUPAC, 1997). Grande parte do sucesso do armazenamento de gases combustíveis em materiais mesoporosos se deve à ocorrência de condensação capilar, pois, devido a esse fenômeno, grande quantidade de gás pode ser adsorvida nos poros desses materiais.

As histereses também podem ser classificadas de acordo com o formato de seus gráficos de isotermas de adsorção, já que diferentes estruturas de rede de um adsorvente resultam em diferentes histereses.

1.2.5. Isoterma de Adsorção de Langmuir

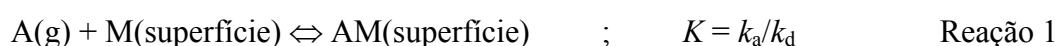
O modelo teórico mais simplificado para descrever as isotermas de adsorção com formação de monocamada foi proposto por Langmuir em 1918 e se baseia nas seguintes considerações: todos os sítios são equivalentes, a superfície do adsorvente é uniforme e a ocupação de um sítio ocorre independentemente da ocupação de seus sítios vizinhos (ATKINS, 1999; TEIXEIRA et al., 2001).

A extensão da superfície do adsorvente coberta pela adsorção é normalmente expressa pela fração de área coberta, θ :

$$\theta = \frac{S}{N} \quad (1.1)$$

em que S é o número de sítios de adsorção ocupados e N é o número de sítios de adsorção disponíveis.

A reação de adsorção em equilíbrio dinâmico pode ser descrita como,



em que K é a constante de equilíbrio, k_a e k_d são as constantes de velocidade de adsorção e dessorção, respectivamente. Ao igualar as velocidades de evaporação e condensação nesse equilíbrio, facilmente se obtém a isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (1.2)$$

que relaciona a fração de área coberta θ com a pressão parcial do gás p e que depende de uma constante b denominada constante de Langmuir, que coincide com a constante de equilíbrio K .

A isoterma de adsorção de Langmuir também pode ser deduzida com maior rigor a partir da termodinâmica estatística. Essa dedução (ADAMSON, 1990) se baseia no fato de que, no equilíbrio, o potencial químico do gás μ^g é igual ao potencial químico do adsorvido μ^s . Do ponto de vista termodinâmico, a energia interna e a entropia em fase gasosa alteram-se quando as moléculas se adsorvem, principalmente pela perda de graus de liberdade translacional e rotacional, o que muda sua função de partição. Relacionando os potenciais químicos com a função de partição do gás e do adsorbato, é possível obter-se a relação entre a fração de área coberta θ e a pressão parcial do gás p , conforme a Equação 1.2. Entretanto, nesse caso a constante de Langmuir b pode ser expressa em termos das funções de partição, podendo ser calculada a partir de dados microscópicos (energias de interação inter e intramoleculares).

1.2.6. Interações Laterais

A isoterma de adsorção de Langmuir descreve um processo de adsorção ideal, diferente do que ocorre experimentalmente. Por isso, existem várias equações baseadas na de Langmuir, pois mantêm a mesma forma, mas que incluem pequenas correções (muitas vezes obtidas semi-empiricamente). Por exemplo, a isoterma de Langmuir assume que as moléculas adsorvidas não interagem entre si. Uma das formas de se considerar essa interação entre moléculas em sítios diferentes é a inclusão de um fator na constante b , o que resulta numa equação de Langmuir modificada. Esse fator adicional corresponde à inclusão de uma energia de interação entre os sítios, denominada energia de interação lateral. A isoterma de Langmuir modificada descreve de forma mais apropriada as isotermas experimentais provenientes de substratos com sítios de adsorção muito próximos entre si, que possuem moléculas adsorvidas vizinhas com fortes interações. Os efeitos das interações laterais na isoterma de Langmuir são

grandes, pois na isoterma modificada aparecem duas fases em equilíbrio para uma mesma pressão (ADAMSON, 1990).

1.2.7 Isoterma de Adsorção de BET

Quando a adsorção forma multicamadas, ao invés da isoterma atingir um patamar a partir de algum valor saturado a altas pressões, ela pode aumentar indefinidamente (ATKINS, 1999). Nesse caso, a isoterma de Langmuir não descreve satisfatoriamente o processo. A equação de adsorção desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, por isso denominada de método de BET (ADAMSON, 1990), tem grande utilidade para descrever isotermas de adsorção com ocorrência de multicamadas. A isoterma de BET é dada por:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{(c-1)x}{n_m c} \quad (1.3)$$

em que n é a quantidade de gás total adsorvido, n_m é a quantidade de gás numa monocamada, x é a pressão relativa p/p^0 (p^0 é a pressão de saturação, pois $n \rightarrow \infty$ quando $p = p^0$), e c é uma constante dada por,

$$c = \exp\left(-\frac{H_1 - H_L}{RT}\right) \quad (1.4)$$

com H_1 e H_L representando as entalpias de adsorção da primeira camada e das camadas subseqüentes, respectivamente.

2. Objetivos e Estratégias

2.1. Objetivos

O objetivo principal consistiu em estabelecer as relações entre a adsorção e difusão de gases em IRMOFs com suas estruturas e interações, isto é, com suas propriedades microscópicas, que possam ser utilizadas no *design* de novos materiais.

2.2. Estratégias

1) Utilização de métodos de química quântica na determinação das estruturas (análise conformacional) e parâmetros de interação das IRMOFs.

2) Utilização de dinâmica molecular na determinação da difusão do metano e butanos na IRMOF-1 para obtenção da suas transições de fase gás-líquido IRMOF-1.

3) Utilização de dinâmica molecular na determinação dos sítios de adsorção do metano e butanos na IRMOF-1.

4) Utilização de Monte Carlo grã-canônico na determinação de isothermas de adsorção para o metano em IRMOFs para, em seguida, propor uma nova IRMOF mais eficiente no armazenamento de metano que todas as sintetizadas até o presente.

3. Fundamentos Teóricos

Nesta seção, faremos apenas um resumo dos fundamentos teóricos necessários para introduzir os métodos de química quântica e principalmente de termodinâmica estatística. A fundamentação teórica utilizada se baseia em métodos amplamente usados para descrever sistemas químicos. Os métodos de química quântica utilizados são padrão para a área e estão descritos em FORESMAN e FRISCH (1996), VIANNA et al. (2004), HEHRE et al. (1986), KOCH e HOLTHAUSEN (2001) e PARR e YANG (1989) e por isso faremos aqui apenas um breve resumo da teoria envolvida. O método de Dinâmica Molecular Clássica já foi extensamente discutido na literatura, em particular por van Gusteren e colaboradores no manual do programa GROMOS96 (VAN GUSTEREN et al., 1996) e nos livros FRENKEL e SMIT (2002) e ALLEN e TILDESLEY (1987). Finalmente, discutiremos brevemente os métodos de *Ewald* e Partícula-Partícula/Partícula-Rede (P3M) e de Monte Carlo Grã-Canônico segundo FRENKEL e SMIT (2002).

3.1. Métodos Quânticos: Hartree-Fock, Semi-empíricos e da Teoria do Funcional da Densidade

O método de Hartree-Fock fornece uma solução aproximada para a equação de Schrödinger associada aos estados estacionários de moléculas. A principal aproximação consiste em expressar a função de onda eletrônica como um produto antissimetrizado de spin-orbitais mono-eletrônicos (orbitais moleculares) $\{\phi_i\}$, os quais são expandidos num conjunto de funções de base $\{\chi_\mu\}$, geralmente descritos por uma combinação linear de funções Gaussianas, isto é,

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.1)$$

em que $c_{\mu i}$ são os coeficientes dos orbitais moleculares associados às funções de base.

O princípio variacional estabelece que a energia obtida de uma função de onda aproximada é sempre maior que a energia associada à função de onda exata. Usando esse princípio, é possível determinar os coeficientes $c_{\mu i}$ que minimizam a energia da função de onda eletrônica sujeita à condição de ortonormalidade dos spin-orbitais. A

equação que fornece esses coeficientes é chamada equação de Hartree-Fock, dando origem ao nome do método. Essa equação é não-linear e, portanto, tem que ser resolvida de forma auto-consistente, e quando a energia é mínima (convergência), os orbitais moleculares correspondentes geram um campo ou densidade eletrônica que por sua vez produz os mesmos orbitais (FORESMAN e FRISCH, 1996; HEHRE et al., 1986).

A principal deficiência do método de Hartree-Fock é não incluir os efeitos de correlação eletrônica. Assim, métodos pós-Hartree-Fock como de interação de configuração (CI), de teoria de perturbação (MPn), *coupled-cluster* (CC), multiconfiguracionais (MCSCF e CASSCF) foram desenvolvidos. Entretanto, estes métodos apresentam alta demanda computacional e, para certos sistemas, mesmo o método de Hartree-Fock é inviável. Para suprir essa necessidade, podemos utilizar os métodos semi-empíricos, que se baseiam, na sua maioria, no método de Hartree-Fock, mas utilizam várias aproximações que são corrigidas com parâmetros empíricos. Um dos métodos semi-empíricos mais amplamente utilizados é o método AM1 (“Austin-Model 1”) (DEWAR et al., 1985) que fornece resultados semi-quantitativos e quantitativos para as entalpias de formação e estruturas moleculares.

Alternativamente, pode-se utilizar a teoria do funcional da densidade para inúmeras propriedades moleculares, principalmente para se obter resultados mais precisos de estruturas moleculares. O método consiste na modelagem da energia e efeitos de troca e de correlação eletrônica por funcionais da densidade eletrônica. Por exemplo, o funcional B3LYP é um funcional aproximado que particiona a energia nos termos cinético e potencial, incluindo um termo de troca e correlação da densidade eletrônica, que leva em consideração a energia de troca proveniente da antissimetria da função de onda eletrônica e da correlação eletrônica (KOCH e HOLTHAUSEN, 2001; PARR e YANG, 1989).

3.2. Cargas Atômicas

Em geral, dentre os parâmetros que descrevem as interações intermoleculares estão as cargas atômicas parciais.

O modelo de cargas atômicas parciais (BARLETTE e FREITAS, 1999) é uma simplificação clássica de cargas pontuais centradas em átomos para representar a

densidade de carga do sistema. A densidade eletrônica de uma molécula com N -elétrons pode ser obtida diretamente dos orbitais moleculares, (Hartree-Fock ou Kohn-Sham)

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.2)$$

em que $\psi_i(\vec{r})$ representa o i -ésimo orbital molecular duplamente ocupado da molécula. Portanto, essa propriedade é definida em cada ponto do espaço pelo vetor posição $\vec{r}$.

Cargas atômicas pontuais não são diretamente calculadas pela química quântica, pois não são observáveis, isto é, não possuem operadores associados, sendo então ambigüamente obtidas por análises populacionais, partições e ajustes.

A análise populacional de Mulliken (MULLIKEN, 1955) é comumente usada na obtenção de cargas atômicas parciais de uma molécula, pela facilidade computacional que esse método proporciona. As cargas atômicas são obtidas pela projeção da densidade eletrônica ρ num conjunto de base de orbitais atômicos da molécula, mantida a seguinte condição,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.3)$$

em que N é o número de elétrons. Esta população eletrônica é inicialmente separada em contribuições associadas a cada orbital atômico e às regiões de recobrimento entre os orbitais atômicos que são divididas igualmente entre os átomos. Porém, esse método não fornece valores confiáveis de carga parcial para reproduzir o potencial eletrostático intermolecular, pois falha na divisão das populações de recobrimento e tem forte dependência do conjunto de base usado.

Existem outras análises populacionais alternativa à de *Mulliken*, como a análise populacional de *Löwdin* (LÖWDIN, 1953) e a análise natural de população (NPA) (REED et al., 1985). A análise populacional de *Löwdin* usa a transformação simétrica de Löwdin na projeção da densidade eletrônica em um conjunto de bases ortogonais. A análise NPA particiona a carga em cada átomo com relação ao conjunto de orbitais atômicos naturais ortonormais. As populações naturais $ni(A)$ são as ocupações dos orbitais atômicos naturais. Elas satisfazem rigorosamente o princípio de exclusão de Pauli: $0 < ni(A) < 2$. A população de um átomo $n(A)$ é a soma das populações naturais $n(A) = \sum_A ni(A)$. Orbitais atômicos naturais são orbitais atômicos cuja obtenção envolve a diagonalização do bloco localizado da matriz densidade completa de uma dada molécula associada com funções de base $\chi_i(A)$ nesse átomo. Uma característica

dos orbitais atômicos naturais é que eles satisfazem o requerimento simultâneo da ortonormalidade e da máxima ocupação. Para átomos isolados, os orbitais atômicos naturais coincidem com os orbitais naturais. Numa molécula poliatômica os orbitais atômicos naturais retêm basicamente a característica de um centro, e, portanto são mais adequados para descrever a densidade eletrônica molecular ao redor de cada átomo. Algumas vantagens do método NPA em relação á análise populacional de *Mulliken* é que ele não gera populações negativas por trabalhar com bases ortogonais, além de exibir uma excelente estabilidade numérica com a mudança do conjunto de base utilizado.

Um método alternativo mais apropriado para reproduzir valores de potencial eletrostático intermolecular é o uso de cargas atômicas ajustadas ao potencial eletrostático molecular quântico (MEP, *Molecular Electrostatic Potential*), detalhado em CHIRLIAN e FRANCL (1987). Inicialmente, obtém-se o potencial eletrostático quântico, V^Q , de uma molécula com K -núcleos e N -elétrons (N par), utilizando sua função de onda expandida em termos de orbitais moleculares ψ_i ,

$$V^Q(\vec{r}) = - \left[\sum_{\alpha=1}^K \frac{-Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^{N/2} \int \frac{\psi_i^* \psi_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d\tau_i \right] \quad (3.4)$$

em diversos pontos $\vec{r}$. Em seguida, calcula-se o potencial eletrostático, V^c , num dado ponto i gerado por M -cargas pontuais $\{q_j\}$, isto é,

$$V_i^c = \sum_{j=1}^M \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

em que r_{ij} é a distância entre a j -ésima carga e o ponto i . Na prática, um número arbitrário de centros M , não necessariamente localizados sobre átomos da molécula, pode ser utilizado.

As cargas atômicas q_j são obtidas pelo método de ajuste de mínimos quadrados na minimização de,

$$\Delta = \sum_{i=1}^L \left(V_i^Q - V_i^c \right)^2 \quad (3.6)$$

sendo L o número de pontos usados no cálculo do potencial.

Segundo BRENEMAN e WIBERG (1990), o método CHELPG (*Charges from Electrostatic Potential Grid based*) pode ser usado para escolher a melhor distribuição de pontos L usada no cálculo de MEP para uma molécula a um baixo custo computacional. O algoritmo usado pelo método CHELPG só gera pontos no espaço

compreendido acima do raio de van der Waals associado à origem de cada átomo, denominado de raio de Breneman. Pontos dentro do raio de Breneman não são considerados porque a proximidade ao núcleo pode provocar distorções no cálculo do potencial eletrostático. A escolha do raio de Breneman, entretanto, é arbitrária e o resultado não é independente da escolha dos pontos.

Assim, o método CHELPG pode ser usado no cálculo de MPE para obtenção de cargas atômicas parciais, que representam aproximadamente o potencial eletrostático gerado com a função de onda molecular.

Outro método utilizado para obter cargas derivadas do potencial eletrostático é o proposto por *Merz-Kollman-Singh* (MKS), que ajusta o potencial eletrostático a pontos selecionados num conjunto de esferas concêntricas ao redor de cada átomo (FORESMAN e FRISCH, 1996).

Existem também muitas outras análises populacionais que não foram citadas aqui.

3.3. Método ONIOM

Em estudos computacionais de sistemas grandes, modelos menores de um sistema podem ser adotados ou o sistema real pode ser tratado por métodos pouco precisos, mas essas duas aproximações têm limitações óbvias. A primeira exclui efeitos eletrônicos e estéricos da parte da molécula não presente no modelo menor e a segunda requer uma descrição menos sofisticada em que vários efeitos, como, por exemplo, os da correlação eletrônica, são desprezados reduzindo a credibilidade do cálculo. Uma idéia para resolver esse problema é desenvolver métodos que combinem ambas as aproximações em um único método. Vários esquemas diferentes foram desenvolvidos em que a molécula é dividida em duas partes com uma descrita com precisão e a outra tratada com um nível de teoria menos preciso, mas a energia total do sistema real é uma combinação de ambas as partes. O método ONIOM (SVENSSON et al., 1996) consiste na divisão da molécula estudada em duas ou três camadas que são tratadas por diferentes métodos computacionais. Os resultados são automaticamente combinados dando um único resultado final. Em cálculos de duas camadas, elas são convencionalmente conhecidas como camada baixa e alta e são especificadas na entrada do cálculo. Exemplificando, a camada alta consiste em especificar uma parte menor do sistema (denominada de modelo) que será tratada com um método mais preciso, por

exemplo, métodos *ab initio* incluindo correlação eletrônica, e a camada baixa consiste em utilizar um método mais aproximado, por exemplo, métodos semi-empírico ou de mecânica molecular, para tratar o sistema completo. Para a construção do modelo, que representa uma parte menor do sistema real, a conexão entre o modelo e o sistema real é quebrada e átomos de hidrogênio são ou não adicionados para completar a valência dos átomos no modelo. A energia do sistema real num nível mais preciso de cálculo é dada por um esquema de extrapolação segundo,

$$E(\text{ONIOM}) = E(\text{alta, modelo}) + E(\text{baixa, real}) - E(\text{baixa, modelo}) \quad (3.7)$$

em que $E(\text{ONIOM})$ representa $E(\text{alta, real})$, a energia do sistema real num cálculo de alto nível que não pode ser calculada diretamente pelos recursos computacionais serem limitados. $E(\text{baixa, modelo})$ é a energia do modelo num cálculo de baixo nível e assim por diante. A equação (3.7) é então acrescida de uma correção sistemática já que se espera que a subtração $E(\text{baixa, real}) - E(\text{baixa, modelo})$ seja igual à subtração $E(\text{alta, real}) - E(\text{alta, modelo})$. É importante não confundir o método ONIOM com o método QM/MM, que consiste na separação do sistema em duas partes tratadas com métodos distintos, mas com um único hamiltoniano híbrido.

3.4. Dinâmica Molecular Clássica

Segundo a Mecânica Estatística, uma propriedade A de um sistema pode ser obtida pela média do valor dessa propriedade sobre as configurações espaciais desse sistema ao longo do tempo. Portanto, é preciso gerar uma amostragem estatisticamente significativa que esse sistema assume num determinado intervalo de tempo. Quanto mais representativas do estado de equilíbrio termodinâmico forem estas configurações geradas, melhor a propriedade A será descrita. O método de Dinâmica Molecular Clássica (MD) pode ser usado para gerar a evolução temporal de um sistema a partir de uma configuração inicial.

Essa metodologia é apropriada para a determinação de propriedades macroscópicas e microscópicas de sistemas como líquidos, sólidos cristalinos e amorfos, soluções, macromoléculas (proteínas, polímeros), dentre outros, uma vez que as energias potenciais de interação inter- e intramoleculares sejam conhecidas. Um

passo de simulação MD é contado a cada novo passo temporal, que gera uma nova configuração pela alteração espacial dos átomos do sistema. Essa alteração é realizada por uma aceleração provocada pela atuação de forças inter- e intramoleculares exercidas sobre os átomos.

As equações de movimento dos átomos de um sistema na MD podem ser expressas pela lei de Newton de mecânica clássica, ou através de formulações mais gerais, como a de Lagrange e de Hamilton. A força $\vec{f}_i(t)$ atuando num átomo i no tempo t pode ser expressa como,

$$\vec{f}_i(t) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.8)$$

em que, $\vec{r}_i$ é o vetor posição do átomo i e U a energia potencial do sistema. Uma vez conhecidas as forças atuando sobre os átomos ou sítio de interação, no caso da descrição do sistema ser feita no espaço Cartesiano, temos que as equações de movimento dos átomos são dadas, por exemplo, pela segunda lei de Newton,

$$\vec{f}_i(t) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = m_i \ddot{\vec{r}}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (3.9)$$

em que, $\ddot{\vec{r}}_i$ é a aceleração do i -ésimo átomo. Numa simulação MD, essas equações de movimento são integradas ao longo do tempo. Por se tratar de equações diferenciais de segunda ordem, são necessários dois valores iniciais, a saber, as posições e velocidades iniciais para cada átomo ou sítio de interação do sistema. Estipula-se um intervalo temporal (δt), geralmente, cem a mil vezes menor que o período da maior frequência de movimento atômico, e faz-se a propagação das coordenadas dos átomos baseadas em algoritmos especiais para minimização dos erros numéricos. Esta propagação é feita durante um tempo longo o suficiente para que os resultados (médias temporais) sejam independentes das condições iniciais (configuração e velocidades). Por isso, a realização de uma rápida minimização de energia para eliminar as tensões entre os átomos é indicada antes da simulação MD.

Um dos algoritmos mais simples e preciso é o proposto por Verlet e facilmente obtido com a expansão de Taylor:

$$x(t + \delta t) = x(t) + \dot{x}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{6}\dddot{x}(t)(\delta t)^3 + \dots \quad (3.10)$$

$$x(t - \delta t) = x(t) - \dot{x}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)(\delta t)^2 - \frac{1}{6}\dddot{x}(t)(\delta t)^3 + \dots \quad (3.11)$$

$$x(t + \delta t) = 2x(t) - x(t - \delta t) + \ddot{x}(t)(\delta t)^2 + \mathcal{O}[(\delta t)^4] \quad (3.12)$$

A estimativa da nova posição contém um erro da ordem de $(\delta t)^4$, em que δt é o passo de tempo na dinâmica molecular.

É possível calcular a velocidade conhecendo-se a trajetória segundo,

$$x(t + \delta t) - x(t - \delta t) = 2\dot{x}(t)\delta t + \mathcal{O}[(\delta t)^3] \quad (3.13)$$

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + \delta t) - x(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}[(\delta t)^2] \quad (3.14)$$

donde conclui-se que a velocidade tem precisão apenas até ordem $(\delta t)^2$.

Na simulação de um sistema finito, algumas considerações devem ser feitas sobre a forma como a vizinhança do sistema é tratada. A forma mais simples é tratar o sistema no vácuo (sem vizinhança), o que corresponde a considerar esse sistema em fase gás a pressão zero e com momentos lineares e angulares conservados. No caso de sistemas macroscópicos, a aproximação mais comum consiste em utilizar condições periódicas de contorno (FRENKEL e SMIT, 2002), representando o sistema (denominado caixa de simulação) por réplicas infinitas em todas as direções, eliminando assim quaisquer efeitos de superfície. Segundo esse procedimento, basta provocar alterações temporais nas moléculas da caixa de simulação, pois cada réplica sofre a mesma alteração. O valor de uma propriedade A para a caixa de simulação passa a ser equivalente ao valor dessa propriedade para o sistema macroscópico. Essa aproximação gera uma simplificação enorme, já que um sistema típico experimental (da ordem de 10^{23} moléculas) quando é simulado passa a ser representado por uma caixa de simulação com centenas ou milhares de moléculas, tornando assim factível a simulação de sistemas macroscópicos.

Numa simulação de MD padrão, a energia total do sistema E é uma constante de movimento (sistema conservativo). Quando o número de átomos N e o volume da caixa computacional V são mantidos constantes, as simulações MD são equivalentes ao *ensemble* microcanônico ou (N, V, E) . Na prática, pode ser preferível manter a temperatura T e/ou a pressão P fixas, gerando simulações MD equivalentes aos *ensemble* canônico (N, V, T) e/ou isotérmico-isobárico (N, T, P) . Isso é feito pelo

acoplamento do sistema a um banho de temperatura e/ou de pressão que implica na alteração das equações de movimento.

3.5. Energia Potencial de Interação

O potencial de interação intra- e intermolecular $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ do sistema, descrito nas equações (3.8) ou (3.9), é um ingrediente essencial em simulações MD. Além disso, este potencial tem que ser calculado quantas vezes forem os passos de integração. Sendo assim, seu cálculo determina o tempo computacional da simulação MD. Para o cálculo de $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ é comum realizar a aproximação de campo de força, que descreve este potencial de interação em termos das interações entre pares de átomos (ligados e não-ligados), entre triplas (ângulos de ligação) e entre quádruplas (ângulos diédricos e impróprios). Cada um destes termos é parametrizado para reproduzir dados experimentais, principalmente estruturas moleculares e constantes de força. Existem diversos campos de força com parâmetros associados, mas somente o campo de força GROMOS (VAN GUSTEREN et al., 1996), utilizado para realizar as simulações MD deste trabalho será descrito. A energia potencial é representada por um termo de interações físicas entre os átomos, U^{fis} , e um termo com os outros tipos de interações, U^{especial} , isto é,

$$U(\vec{r}; s) = U^{\text{fis}}(\vec{r}; s) + U^{\text{especial}}(\vec{r}; s) \quad (3.15)$$

em que $\vec{r}$ representa coletivamente as coordenadas dos N -átomos do sistema e s representa todos os parâmetros envolvidos.

Geralmente, o potencial U^{especial} é usado para restringir determinados movimentos (distâncias) numa simulação e não será aqui detalhado por não ter sido utilizado neste trabalho. Ela pode ser usada, por exemplo, para incluir informações experimentais de uma molécula numa simulação pela restrição de determinadas distâncias e ângulos de ligação da molécula.

A energia potencial entre todos os átomos do sistema é separada em interações ligadas (lig) e não-ligadas (n-lig),

$$U^{\text{fis}}(\vec{r}; s) = U^{\text{lig}}(\vec{r}; s) + U^{\text{n-lig}}(\vec{r}; s) \quad (3.16)$$

As interações ligadas são separadas da seguinte forma,

$$U^{\text{lig}}(\vec{r}; s) = U^{\text{ligac}}(\vec{r}; s) + U^{\text{ang}}(\vec{r}; s) + U^{\text{har}}(\vec{r}; s) + U^{\text{trig}}(\vec{r}; s) \quad (3.17)$$

em que, U^{ligac} descreve o estiramento das ligações covalentes e por isso é calculada entre dois átomos diretamente ligados (interação entre átomos 1 e 2 ligados), U^{ang} descreve as deformações angulares (interação entre átomos 1 e 3 ligados em comum ao átomo 2), U^{har} descreve as torções impróprias ou deformações fora do plano (interação entre átomos 1 e 4 ligados aos átomos 2 e 3 ligados entre si) e U^{trig} descreve as rotações internas dos ângulos diédricos (interação entre átomos 1 e 4 ligados aos átomos 2 e 3 ligados entre si).

Mais precisamente, a energia potencial U^{ligac} é descrita pelo modelo mecânico clássico de massa-mola, que na aproximação harmônica tem a seguinte forma,

$$U^{\text{ligac}} = \sum_{n=1}^{N_b} K_n^{(b)} [b_n - b_n^{(0)}]^2 \quad (3.18)$$

em que $K_n^{(b)}$ é o parâmetro constante de força e $b_n^{(0)}$ é o parâmetro de deformação angular de referência, sendo parâmetros ajustáveis associados à uma dada ligação n , e N_b é o número de ligações covalentes do sistema. As energias potenciais U^{ang} , U^{har} e U^{trig} têm a forma,

$$U^{\text{ang}} = \sum_{n=1}^{N_\theta} K_n^{(\theta)} [\theta_n - \theta_n^{(0)}]^2 \quad (3.19)$$

$$U^{\text{har}} = \sum_{n=1}^{N_\xi} K_n^{(\xi)} [\xi_n - \xi_n^{(0)}]^2 \quad (3.20)$$

$$U^{\text{trig}} = \sum_{n=1}^{N_\varphi} K_n^{(\varphi)} [1 + \cos(\delta_n) \cos(m_n \varphi_n)]^2 \quad (3.21)$$

em que $K_n^{(\theta)}$ e $K_n^{(\xi)}$ são constantes de força harmônicas, $\theta_n^{(0)}$ é o parâmetro de deformação angular de referência, $\xi_n^{(0)}$ é o parâmetro de torções impróprias de referência, $K_n^{(\varphi)}$ é o valor da barreira de rotação interna, δ_n é a fase, m_n é a simetria de rotação e N_θ , N_ξ e N_φ são os números de deformações angulares, torções impróprias e rotações internas, respectivamente. As interações entre átomos 1-3 são representadas pelas deformações angulares e as 1-4 são representadas pelas rotações internas.

A energia potencial não-ligada (1-n, com $n > 5$) e intermolecular do campo de força GROMOS contém as contribuições de van der Waals e de Coulomb,

$$U^{\text{n-lig}} = \sum_{\substack{\text{pares} \\ (i,j)}} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}} \right] \quad (3.22)$$

em que, i e j indexam pares de átomos não-ligados. Isso significa que pares de átomos i e j já considerados nas interações ligadas não são incluídos nessa expressão, ou seja, as interações de segundos e terceiros vizinhos são removidas. Segundo esse modelo clássico, as interações eletrostáticas, atrativas ou repulsivas, são representadas pelo potencial de Coulomb, em que, q_i é a carga pontual associada ao átomo i , ϵ_0 é a constante elétrica, ϵ é a constante dielétrica e r_{ij} é a distância entre os átomos i e j . Todas as interações não-coulômbicas entre os átomos, também chamadas de van der Waals, são representadas pelo potencial de Lennard-Jones (MCQUARRIE e SIMON, 1997), contido nos dois primeiros termos da equação 3.13. Apesar dessas interações serem de natureza eletromagnética elas não se devem à carga estática associada a seus sítios. Um exemplo seria uma interação de momento de dipolo induzido do átomo i com o momento de dipolo induzido do átomo j . O primeiro termo, positivo, contém a parte repulsiva da interação e o segundo, negativo, a parte atrativa. A potência associada a r_{ij} no denominador determina que o potencial eletrostático tem um efeito de longo alcance (átomos muito distantes entre si continuam interagindo eletrostaticamente), enquanto o potencial de Lennard-Jones é de curto alcance, especialmente sua parte repulsiva (átomos distantes entre si têm interação Lennard-Jones desprezível). Geralmente, os termos parâmetros interatômicos A_{ij} e B_{ij} são aproximados pelos parâmetros atômicos, utilizando-se as seguintes regras de combinação,

$$A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{1/2} \quad \text{e} \quad B_{ij} = (B_{ii} B_{jj})^{1/2} \quad (3.23)$$

Cada parâmetro atômico, por sua vez, é expresso como,

$$A_{kk} = 4\epsilon_k \sigma_k^{12} \quad \text{e} \quad B_{kk} = 4\epsilon_k \sigma_k^6 \quad (3.24)$$

em termos dos parâmetros de Lennard-Jones ϵ_k e σ_k , que podem ser fisicamente interpretados como a energia de atração máxima entre dois átomos do tipo k e o diâmetro do átomo k , respectivamente.

A energia potencial não-ligada diminui drasticamente (curto-alcance) com a distância r_{ij} . Portanto, átomos muito afastados interagem tão fracamente que, na prática, não é preciso usar a equação (3.22) para calcular a energia entre eles. Para distâncias entre átomos i e j acima de um determinado raio de corte, r_c , as componentes de Lennard-Jones para a energia potencial de interação podem ser calculadas de forma

mais aproximada através da densidade média do sistema. Assim, o sistema passa a ser considerado como contínuo após o raio de corte para interações de longo alcance de Lennard-Jones. As interações coulômbicas também podem ser aproximadas após longas distâncias por outra expressão, denominada de campo de reação generalizado, em que o meio é representado por um contínuo dielétrico. Técnicas mais exatas para tratar as interações coulômbicas podem também ser utilizadas, apesar do custo computacional mais elevado, como o somatório de Ewald ou o método Partícula-Partícula/Partícula-Rede (ALLEN e TILDESLEY, 1987) tratados a seguir.

Portanto, para calcular a energia potencial de um sistema por simulação computacional é preciso conhecer os parâmetros de campo de força intermolecular (q , σ , ϵ) e intramolecular ($K_n^{(b)}$, $b_n^{(0)}$, etc.) (ALLEN e TILDESLEY, 1987) do sistema.

3.6. Métodos de Ewald e Partícula-Partícula/Partícula-Rede (P3M)

À medida que os recursos computacionais aumentam, é possível simular sistemas cada vez maiores. Por exemplo, os sistemas estudados neste trabalho consistem em caixas de simulação com aproximadamente 400 partículas repetidas por condições de contorno periódicas. Em sistemas muito grandes é crucial evitar o cálculo de todos os pares de interação, como as interações intermoleculares coulômbicas. Na truncagem do potencial numa distância r_c , a contribuição assintótica do potencial $u(r)$ pode ser estimada por,

$$U^{assim} = \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) 4\pi r^2 \quad 3.25$$

em que ρ é a densidade média e N o número de partículas. Esta equação é obtida considerando que r_c é grande o suficiente para que a função de distribuição radial $g(r)$ seja constante (e igual a um). Além disso, esta equação mostra que a correção assintótica para a energia potencial diverge, a não ser que a função energia potencial $u(r)$ decaia mais rápido que r^{-3} . Por isso não se pode usar truncagem associada à correção de cauda para tratar interações coulômbicas, que decaem com r^{-1} .

O método de Ewald pode ser utilizado para descrever a energia de interação coulômbica em sistemas periódicos. O método assume implicitamente que o sistema

estudado é infinitamente periódico, como, por exemplo, um cristal ou a descrição computacional por condição periódica. O problema central consiste em se calcular a energia de uma dada distribuição de cargas. Formalmente, isso corresponde a resolver a equação de Poisson para o potencial eletrostático. As cargas atômicas pontuais (figura 3.1 - A) são neutralizadas pela superposição de nuvens esféricas gaussianas (de carga total oposta a cada carga pontual) centradas nos átomos (figura 3.1 - B). Para compensar essa neutralização soma-se uma superposição de nuvens de cargas gaussianas com sinal oposto (figura 3.1 - C). Assim, o conjunto de cargas pontuais blindado por nuvens de cargas opostas com formato de gaussianas (figura 3.1 - B) é somado no espaço real, pois converge rapidamente. Já o conjunto de nuvens de cargas gaussianas com sinal oposto (figura 3.1 - C) é somado no espaço de Fourier (FRENKEL e SMIT, 2002), pois explora as condições periódicas. Além disso, subtrai-se um termo referente à auto-interação entre as nuvens de cargas da figura 3.1 - B e as nuvens de cargas opostas da figura 3.1 - C, já que essa contribuição é artificial, e está inclusa no somatório no espaço de Fourier. Assim, o método consiste na substituição do somatório de cargas pontuais de convergência condicional por um somatório de cargas blindadas necessariamente convergente. Além disso, parte do somatório das energias de interação no espaço real é substituída por um somatório equivalente no espaço de Fourier que converge mais rapidamente que no espaço real.

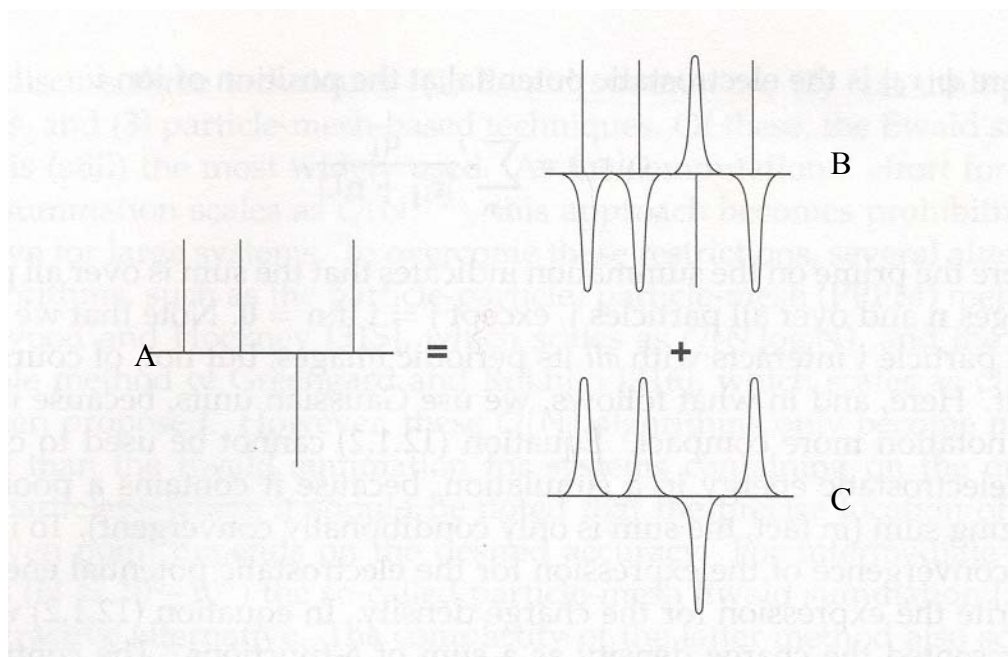


Figura 3.1: As cargas atômicas pontuais (A) são neutralizadas pela superposição de nuvens esféricas gaussianas (de carga total oposta a cada carga pontual) centradas nos átomos (B). Para compensar essa neutralização soma-se um conjunto de nuvens de cargas gaussianas com sinal oposto (C) (FRENKEL e SMIT, 2002).

Uma alternativa para tratar o somatório de Fourier de forma mais eficiente é usar o método Partícula–Partícula/Partícula–Rede. Inicialmente, usa-se um algoritmo para representar as cargas do sistema como cargas numa malha ou rede regular. Isso porque a equação de Poisson pode ser resolvida de forma mais eficiente se as cargas estão distribuídas numa rede regular de pontos, pois a equação de Poisson pode ser resolvida pelo método da transformada de Fourier rápida (FFT). Assim, na soma no espaço de Fourier no método de Ewald, usa-se uma densidade em que as cargas são distribuídas numa rede para calcular-se o coeficiente de Fourier do potencial. Em seguida, calcula-se o potencial a partir do seu coeficiente de Fourier realizando-se uma transformada de Fourier rápida. O cálculo é realizado com duas componentes, uma de curto alcance que calcula diretamente a interação partícula–partícula dentro de um raio de corte e outra de longo alcance que calcula a interação partícula–rede fora do raio de corte. O resultado prático do uso dessas aproximações numa simulação é uma drástica redução do seu tempo computacional comparada com o método de Ewald, sem perda significativa de precisão (FRENKEL e SMIT, 2002).

3.7. Cálculos de Coeficiente de Difusão

A tendência com que as moléculas migram de uma região com concentração elevada para outra região com menor concentração devido aos seus movimentos aleatórios se denomina difusão. Neste processo, ao se atingir o equilíbrio a concentração não uniforme das moléculas se torna uniforme sem agitação. A lei macroscópica que descreve esse fenômeno é a Lei de Fick,

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}c \quad 3.26$$

em que $\vec{j}$ é o fluxo das moléculas que difundem, c a concentração das moléculas e a constante de proporcionalidade D é chamada coeficiente de difusão (FRENKEL e SMIT, 2002).

O coeficiente de difusão pode ser determinado pela equação de Einstein,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle}{6t} \quad 3.27$$

Com $\vec{r}(t)$ sendo a posição no tempo t da molécula, $\vec{r}(0)$ a sua posição inicial e $\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle$ o seu deslocamento quadrático médio. Tomando o limite é possível calcular o coeficiente de difusão pela declividade da reta no gráfico do deslocamento quadrático médio em função do tempo. Na prática, o intervalo de tempo de uma simulação computacional deve ser escolhido grande o suficiente para que se obtenha uma reta. Outro método consiste na utilização da teoria da resposta linear em que o coeficiente de difusão é obtido a partir da integral da função de (auto-) correlação da velocidade. Este método, entretanto, pode demandar longos tempos de simulação para atingir a convergência.

Um dos maiores problemas associados ao método do deslocamento quadrático médio é o erro estatístico no cálculo do coeficiente de difusão numa simulação MD. O cálculo desse erro é dificultado pelo fato do coeficiente de difusão não ser diretamente calculado da dinâmica, mas sim o deslocamento quadrático médio. Assim, é comum a comparação entre resultados simulados com experimentais para a sua validação. Uma forma alternativa seria calcular o coeficiente de difusão pela integração da função de auto-correlação da velocidade (FRENKEL e SMIT, 2002) e comparar o resultado com o obtido pela equação de Einstein. Entretanto, essa forma é pouco adotada pela alta demanda computacional, como já mencionado. No caso de materiais porosos, devemos tomar mais cuidado porque os poros podem causar anisotropia, o que torna inviável a aplicação da equação de Einstein, tornando, por exemplo, os deslocamentos quadráticos médios não lineares, mesmo com tempos longos de simulação. Podem aparecer, nesse caso, regiões lineares finitas relacionadas ao tamanho dos poros.

Para diminuir o erro estatístico, podemos incluir múltiplas origens de tempo no cálculo do deslocamento quadrático médio. Assim, considerando T como a origem do tempo e B uma constante temos,

$$\langle |\vec{r}(T+t) - \vec{r}(T)|^2 \rangle = D6t + B \quad 3.28$$

Esse método melhora as médias porque são geradas múltiplas origens de tempo no gráfico do deslocamento quadrático médio em função do tempo, gerando vários termos $\langle |\vec{r}(T+t) - \vec{r}(T)|^2 \rangle$ para diferentes valores de T que são posteriormente superpostos no cálculo de um novo deslocamento quadrático médio com menos flutuação. As médias dependem também do número de moléculas envolvidas. Uma única molécula gera um

único gráfico de deslocamento quadrático médio em função do tempo enquanto várias moléculas geram vários gráficos de deslocamento quadrático médio em função do tempo simultaneamente que podem ser superpostos, dando uma média também com menor flutuação.

Finalmente, a difusão de uma dada espécie com relação às moléculas do mesmo tipo é chamada auto-difusão e pode ser calculada exatamente da mesma maneira descrita acima (CATLOW, 1991).

3.8. Monte Carlo Grã-Canônico

Muitas observações experimentais são realizadas com número fixo de moléculas N e por isso as simulações computacionais desses experimentos são descritas por *ensemble* com N constante, como o ensemble canônico (N, V, T). Para simular um sistema físico real de adsorção de um gás num adsorvente em escala molecular com esse *ensemble* seria preciso incluir o gás e o adsorvente numa única caixa de simulação, o que é inviável, entre outros motivos, pelo tempo de simulação ser de segundos, que é o tempo estimado para o sistema experimental equilibrar numa dada pressão. Na simulação da adsorção de um gás num material adsorvente, o método mais eficiente para descrever esse processo físico trata o gás dentro do material como um sistema (a caixa computacional) e o gás fora do material como um grande reservatório de moléculas do gás. Esse reservatório é grande o suficiente para manter o potencial químico μ constante durante a simulação, assim como ocorre com a temperatura para uma dinâmica convencional, que é mantida constante por um reservatório ou banho térmico. Assim, o número de moléculas N nos dois sistemas varia continuamente e *ensemble* com N fixo não podem mais ser usados neste caso. No *ensemble* grã-canônico ou (μ, V, T) a temperatura, o volume e o potencial químico são mantidos constantes, permitindo variações no número de partículas N do *ensemble*.

Dentre os métodos de simulação computacional, o método de Monte Carlo grã-canônico (GCMC) é um dos mais apropriados e utilizados na determinação de isotermas de adsorção (FRENKEL e SMIT, 2002; MARRONE et al., 1998). Aliás, esse método também é apropriado para representar outros sistemas abertos onde trocas de energia e matéria entre o sistema e a vizinhança são permitidas. No método de Monte Carlo, que

tem esse nome em referência à cidade de Monte Carlo pelos seus muitos cassinos, as configurações são geradas de forma aleatória sem dependência com o tempo. No método GCMC, a condição de equilíbrio de temperatura e potencial químico ocorre entre o gás e a forma adsorvida, podendo o número de moléculas adsorvidas flutuar durante a simulação. Assim, o gás fora do adsorvente é tratado como um reservatório que impõe uma temperatura e um potencial químico ao gás adsorvido, e, no equilíbrio, basta determinar os valores de T e μ no reservatório para se conhecer esses valores para a espécie adsorvida, que, no caso, é a caixa de simulação.

No caso da adsorção de metano nos poros dos materiais cristalinos IRMOFs, várias células unitárias da IRMOF constituirão uma caixa de simulação e o gás dentro da IRMOF será representado por partículas contidas na caixa. O cristal será simulado com a utilização de condições periódicas. Realizando uma simulação GCMC obtém-se a média do número de moléculas dentro da cavidade da IRMOF, isto é, o número médio de moléculas adsorvidas por cavidade de MOF. A relação entre a pressão e o potencial químico, considerando comportamento de gás ideal do reservatório, fornece,

$$\mu_{CH_4(\text{adsorvido})} = \mu_{CH_4(g)} = \mu_{CH_4(g)}^0 - RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad 3.29$$

em que, R é a constante dos gases, T a temperatura e p^0 a pressão padrão. No caso de altas pressões e comportamento real, basta substituir a pressão por fugacidade.

Cada simulação numa pressão diferente gera um número médio de partículas dentro da caixa de simulação, ou seja, de molécula adsorvida numa célula unitária de IRMOF. Basta, portanto, fazermos uma simulação para cada pressão e obtermos um gráfico do número de moléculas adsorvidas em função da pressão, ou seja, a isoterma de adsorção.

Para entendermos o método de Monte Carlo Grã-Canônico, inicialmente é necessário construirmos a função de partição correspondente. Uma função de partição para o ensemble NVT é dada por,

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\vec{r}^N \exp[-\beta U(\vec{r}^N)] \quad 3.30$$

em que N são partículas idênticas $\beta = 1/(k_B T)$, k_B é a constante de Boltzmann e Λ é o comprimento de onda térmico,

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}} \quad 3.31$$

A função de partição de um sistema com N moléculas que interagem entre si num volume V e $M - N$ moléculas de gás ideal no volume $V_0 - V$ é dada pela expressão,

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \int d\vec{s}^{M-N} \int d\vec{s}^N \exp[-\beta U(\vec{s}^N)] \quad 3.32$$

Nesse sistema, o volume V pode variar, sendo trocado com a vizinhança. Nesta equação assumimos a troca da coordenada r por uma coordenada de tamanho modificado s , tal que,

$$\vec{r}_i = L \vec{s}_i \quad \text{para} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad 3.33$$

com $L = V^{1/3}$.

Consideremos agora que um dos sistemas possa também trocar partículas com a vizinhança e que a única diferença seja que as partículas dentro do volume V interajam entre si e que as partículas no volume $V_0 - V$ não interajam. Transferindo uma molécula i do volume $V_0 - V$ para o volume V , a energia potencial se altera de $U(\vec{s}^N)$ para $U(\vec{s}^{N+1})$. Então, a função de partição pode ser expressa por,

$$Q(M, V, V_0, T) = \sum_{N=0}^M \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \int d\vec{s}^{M-N} \int d\vec{s}^N \exp[-\beta U(\vec{s}^N)] \quad 3.34$$

em que estão representadas todas as possíveis contribuições das M partículas sobre os volumes V e $V_0 - V$.

No limite em que as moléculas de gás ideal estão em muito maior quantidade que o gás que interage entre si, isto é, $(M/N) \rightarrow \infty$, então a função de partição pode ser rescrita como,

$$Q(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N \exp(\beta \mu N)}{\Lambda^{3N} N!} \int d\vec{s}^N \exp[-\beta U(\vec{s}^N)] \quad 3.35$$

Em que μ é o potencial químico relacionado com a densidade de moléculas $\rho = \frac{M}{V_0 - V}$

segundo,

$$\mu = k_B T \ln \Lambda^3 \rho \quad 3.36$$

Esta é a função de partição do ensemble grã-canônico com potencial químico constante e possibilidade de variação do número de moléculas do sistema. A densidade de probabilidade correspondente é proporcional a,

$$\eta_{\mu VT}(\vec{s}^N; N) \propto \frac{\exp(\beta \mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta U(\vec{s}^N)] \quad 3.37$$

Neste ensemble, o deslocamento aleatório de uma molécula tem a seguinte probabilidade de aceitação,

$$aceitação(s \rightarrow s') = \text{mínimo}(1, \exp\{-\beta[U(\vec{s}'^N) - U(\vec{s}^N)]\}) \quad 3.38$$

E a inclusão ou remoção aleatória de moléculas tem a seguinte probabilidade de aceitação,

$$aceitação(N \rightarrow N \pm 1) = \text{mínimo}(1, C \exp\{\pm \beta[\mu \mp U(N \pm 1) \pm U(N)]\}) \quad 3.39$$

em que C tem valor $\frac{V}{\Lambda^3(N+1)}$ na inclusão e $\frac{\Lambda^3 N}{V}$ na remoção.

Uma vantagem do método de GCMC é sua facilidade de implementação computacional, sendo simples e prático na inclusão e remoção de partículas principalmente por não usar equação de movimento. Algumas desvantagens são o fato dessas simulações não produzirem informações dinâmicas, não incorporarem as vantagens da amostragem dinâmica e não simularem adsorventes flexíveis, já que em geral as moléculas ficam rígidas em simulações de MC. Outra desvantagem é a dificuldade de inserir moléculas na caixa de simulação principalmente para sistemas densos. Nesse caso a taxa de inserção é baixa, pois a probabilidade de aceitação de uma tentativa de inserção randômica na caixa de simulação é extremamente pequena, já que os espaços vazios já estão ocupados por outras moléculas, o que eleva muito o número de tentativas de inserção. Essa dificuldade para simulação de sistemas densos pode ser corrigida pelo uso de MC com a técnica de amostragem configuracional direcionada (*configurational-bias technique*), em que tentativas de movimentos não totalmente aleatórios são propostas, sendo os movimentos direcionados para a molécula ser inserida com uma probabilidade maior nos espaços vazios. Lembramos que no método de MC tradicional nenhuma informação sobre a configuração presente do sistema é usada na geração das tentativas de inserção, sendo essa informação usada

apenas na aceitação ou rejeição da inserção. Usando a técnica de amostragem configuracional direcionada se restringe a amostragem para determinadas posições, o que introduz uma tendência no cálculo da probabilidade de inserção. Deve-se corrigir essa tendência de alguma forma. A probabilidade de geração de uma configuração particular por essa técnica não é proporcional ao fator de Boltzmann, ocorrendo a introdução de um peso dependente da configuração que torna a probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann alterando a aceitação das configurações tentativas geradas (FRENKEL e SMIT, 2002).

3.9. Cálculo de *Loading* de Excesso

O *loading* (do português “carga”) de metano obtido experimentalmente para gerar uma isoterma de adsorção é, de fato, o *loading* de excesso, sendo diferente do *loading* absoluto obtido computacionalmente. Esse *loading* de excesso mede apenas o *loading* de adsorção de metano numa dada IRMOF, sem considerar o *loading* ocupado pelo espaço vazio dentro de seus poros, que seriam ocupados por um *loading* de metano da densidade do gás sem interação com a IRMOF. Essa diferença entre *loading* absoluto e de excesso pode ser melhor compreendido pela observação da figura 3.2.

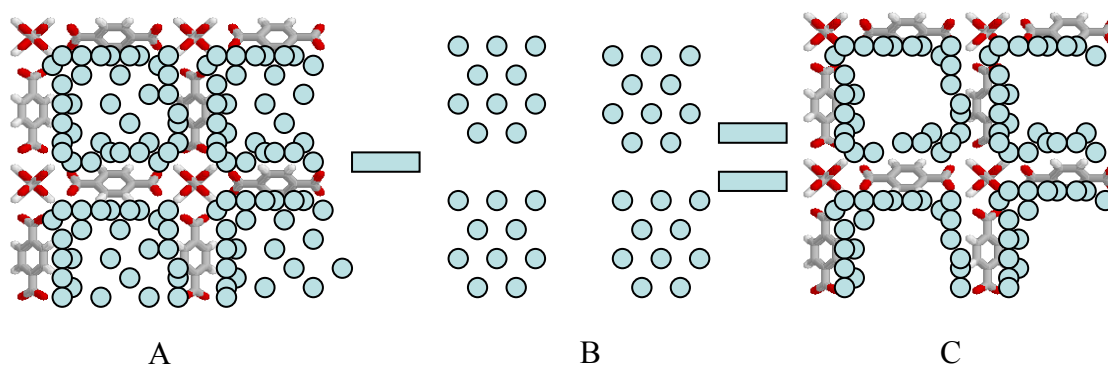


Figura 3.2. *Loading* absoluto de metano na IRMOF-1 (A), moléculas de metano que ocupariam o espaço vazio das cavidades da IRMOF-1 (B) e *loading* de excesso do metano na IRMOF-1, dado pelo *loading* absoluto do metano na IRMOF-1 menos o *loading* que ocuparia o espaço vazio das cavidades da IRMOF-1, sem consideração do efeito de adsorção (C).

A forma utilizada para calcular *loading* de excesso disponível na literatura está detalhada em MYERS e MONSON (2002) e consiste em se aplicar a equação,

$$n^{ex} = n^{abs} - V^g \rho^g \quad 3.40$$

em que n^{ex} é o *loading* de adsorção de excesso, n^{abs} é o *loading* de adsorção absoluta, V^g é o volume livre e ρ^g é a densidade do adsorbato (o gás metano).

A densidade ρ^g pode ser dada pelo inverso do volume molar V_m ,

$$\rho^g = \frac{1}{V_m} \quad 3.41$$

que pode ser calculado com a equação de estado de Peng-Robinson (DÜREN et al., 2004),

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad 3.42$$

com,

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad 3.43$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c} \quad 3.44$$

$$\alpha = \left\{ 1 + \left[0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \right] \times \left[1 - (T/T_c)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad 3.45$$

em que ω é chamado em termodinâmica de fator acêntrico.

Para o metano puro nas condições normais de temperatura e pressão $\omega = 0,0115$, $T_c = 191,15\text{K}$, $P_c = 4,641\text{MPa}$, $R = 8,314413\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $V_m = 22346\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$.

Já o volume V^g pode ser obtido como,

$$V^g = \frac{1}{m} \int e^{-E(\vec{r})/k_B T} d\vec{r} \quad 3.46$$

em que m é a massa de uma amostra representativa do adsorvente (no caso a massa da caixa de simulação da IRMOF), $E(\vec{r})$ é a energia potencial de interação gás-adsorvente para um único átomo de gás, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. Assim, para átomos de hélio dentro de uma caixa de simulação de IRMOF-1 contendo 25,83 Å de lado (l) e 593,42 kgm⁻³ de densidade (ρ),

$$\int f(r) d\vec{r} = \int_0^l f(r) r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi \int_0^l f(r) r^2 dr \quad 3.47$$

$$V^g = \frac{4\pi}{\rho l^3} \int_0^l \exp \left\{ -\frac{4\varepsilon}{kT} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right\} r^2 dr \quad 3.48$$

$$V^g = \frac{4 \times 3,14}{593,42 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 17233,50 \text{ Å}^3} \int_0^{25,83} \exp \left\{ -\frac{4 \times 10,22 \text{ K}}{298,15 \text{ K}} \left[\left(\frac{2,58}{r} \right)^{12} - \left(\frac{2,58}{r} \right)^6 \right] \right\} r^2 dr \quad 3.49$$

Resolvendo-se a integral em um programa matemático como o *Mathcad*,

$$V^g = 1,23 \times 10^{24} \times 5,74 \times 10^3 \text{ Å}^3 \text{ kg}^{-1} = 7,06 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \quad 3.50$$

Esse volume também pode ser calculado de outra forma bem mais simples pela soma dos volumes de cada átomo individualmente, dados pelas esferas cujos raios são os raios covalentes dos átomos envolvidos. Exemplificando, o volume de um átomo de oxigênio (V_o) é dado por,

$$V_o = \frac{4}{3} \pi r_o^3 \quad 3.51$$

em que r_o é o raio covalente do átomo oxigênio.

Vale ressaltar que essas metodologias adotadas para o cálculo de *loading* de excesso empregam uma mistura de procedimentos, que utiliza simulação computacional, equação de estado e integração numérica simultaneamente. Seria vantajoso encontrar uma metodologia que calculasse *loadings* de excesso usando apenas simulação computacional.

4. Procedimentos Computacionais

4.1. Cálculos Quânticos

Inicialmente A IRMOF-1 será investigada, pois possui o espaçador simples BDC (1,4-benzeno-dicarboxilato, $-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$). Foram realizados cálculos quânticos com o programa GAUSSIAN03 (2004) usando o método B3LYP/6-311G** para determinar as cargas atômicas (CHELPG) usando o composto modelo $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$.

Foram também realizados cálculos de otimização da geometria e análise conformacional dos espaçadores para diferentes IRMOFs (insaturações finalizadas com grupos CH_3), assim como para seus espaçadores isolados para obter suas barreiras de rotação interna. A análise conformacional constituiu na rotação do anel benzênico, com o ângulo diédrico $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ variado de 0 até 180° em passos de 30°. As otimizações de estrutura dos espaçadores foram feitas com o modelo B3LYP/6-311++G** e as otimizações e análises conformacionais das células unitárias das IRMOFs foram realizadas com o método ONIOM de duas camadas (B3LYP/6-31G*:AM1), sendo a camada alta o espaçador orgânico e a camada baixa toda a estrutura (Figura 4.1). Estudamos as IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-6, IRMOF-18 e IRMOF-992 com espaçadores 1,4-benzenodicarboxilato e bromo-, ciclobutano-, tetrametil- e tetrabromo-1,4-benzenodicarboxilato, respectivamente. Para gerar as estruturas iniciais, inicialmente geramos a estrutura da IRMOF-1 em coordenadas internas tentando reproduzir suas coordenadas cristalográficas e a partir daí realizamos as substituições necessárias para gerar as outras IRMOFs estudadas, também nos baseando nas suas respectivas estruturas cristalográficas. Os critérios de convergência utilizados nas otimizações de geometria foram padrão do programa.

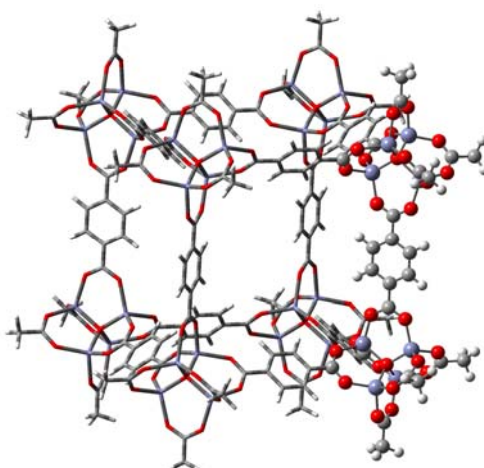


Figura 4.1. Visualização da região de camada alta representada por bolas e cilindros e da região de camada baixa representada por toda a estrutura (palitos mais bolas e cilindros) para a célula unitária da IRMOF-1 finalizada com grupos CH_3 .

4.2. Simulações de Dinâmica Molecular

As simulações de dinâmica molecular (MD) para a IRMOF-1 foram realizadas com uma nova versão do programa GROMOS96 (VAN GUNSTEREN et al., 1996) que trata as interações eletrostáticas de longo alcance com o método P3M. As equações de movimento foram integradas com o algoritmo *leap-frog* com passo temporal igual a 2 fs. Para as simulações computacionais envolvendo alcanos dentro das cavidades da IRMOF-1, todos os comprimentos de ligação foram restringidos aos seus valores de equilíbrio pela aplicação do algoritmo SHAKE com uma tolerância geométrica relativa de 10^{-4} . As simulações computacionais da estrutura da IRMOF-1 utilizaram como estrutura inicial a estrutura cristalográfica da célula unitária da IRMOF-1 obtida do banco de dados Cambridge Structure Database CSD (código EDUSIF). Todas as simulações foram realizadas com condições periódicas, como é apropriado para cristais, mas com caixas computacionais (cúbica) de tamanhos diferentes, ilustradas na Figura 4.2 e denominadas CUB1, CUB2 e CUB3. Essas caixas possuem 8, 64 e 216 cópias de unidade de fórmula (uma unidade Zn_4O e três espaçadores BDC), respectivamente. As simulações foram realizadas em temperatura constante (298 K; constante de acoplamento com o banho térmico igual a 0,1 ps) e pressão constante (1 atm; constante de acoplamento igual a 0,5 ps; compressibilidade igual a $4,575 \times 10^{-4}$; escalamento

isotrópico das coordenadas) usando um esquema de acoplamento fraco. As interações P3M foram calculadas usando-se um raio de corte de 1,2 nm no espaço real. As simulações MD envolveram um tempo de 0,1 ns para equilíbrio e de 1 à 10 ns para as médias. As coordenadas foram armazenadas a cada 1 ps para análise. As interações não ligadas foram descritas pelo potencial de Coulomb mais o de Lennard-Jones. Devido aos resultados dos cálculos quânticos, consideramos os átomos de zinco e oxigênio da unidade Zn_4O como puramente iônicos, com cargas $+2e$ e $-2e$, respectivamente, apesar de Pauling ter estimado que a ligação Zn–O é apenas 55% iônica (PAULING, 1960). Usamos os parâmetros do campo de força GROMOS 45A3 do ácido benzóico para descrever o espaçador BDC, apenas aumentando a barreira rotacional para o ângulo diédrico carboxilato ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) para manter a consistência com os resultados quânticos. Adaptamos os parâmetros C12 de Lennard-Jones do GROMOS 45A3, aumentando a repulsão entre os átomos de O_1 e O_2 (Tabela 4.1 e Figura 4.3) para reproduzir a estrutura cristalográfica e a raiz quadrada da média dos desvios quadráticos experimentais da IRMOF-1. Os parâmetros C6 foram mantidos os mesmos. As interações de van der Waals (Lennard-Jones) foram calculadas considerando um raio de corte igual a 1,2 nm.

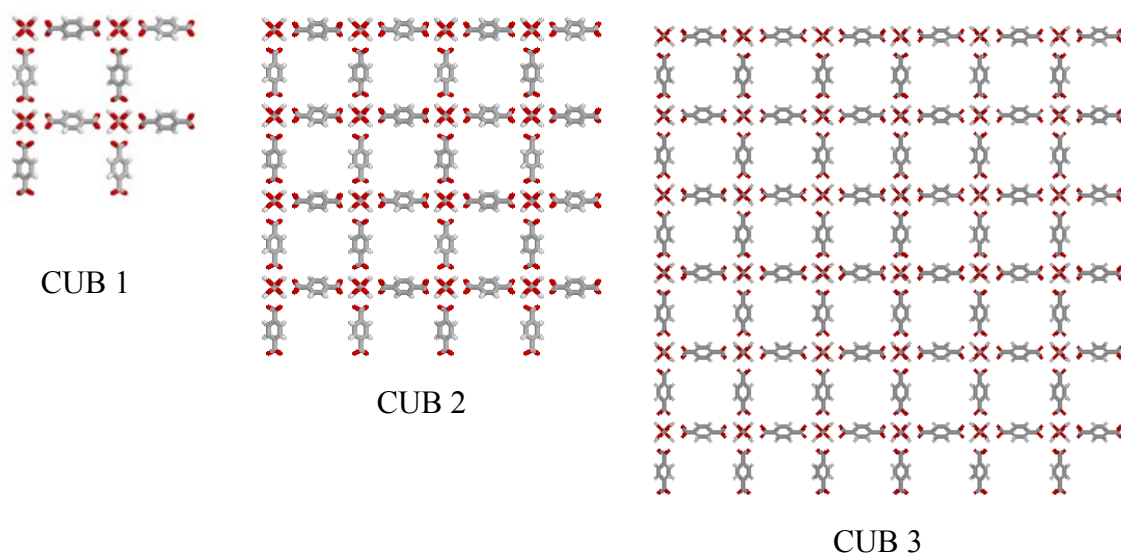


Figura 4.2. Caixas de simulação **CUB1**, **CUB2** e **CUB3** para a IRMOF-1 com 424 átomos (2,583 nm), 3392 átomos (5,166 nm) e 11448 átomos (7,750 nm), respectivamente.

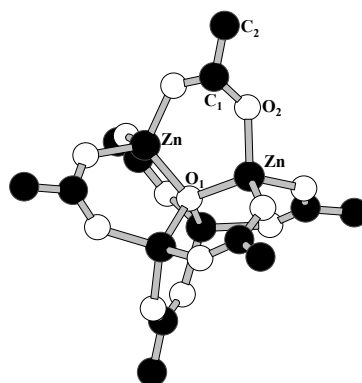


Figura 4.3. Notação usada para os átomos da unidade de construção secundária inorgânica $Zn_4O(OOC)_6$ da IRMOF-1.

Tabela 4.1. Valores modificados para os parâmetros de Lennard-Jones usados na simulação da IRMOF-1. Veja a Figura 4.3 para a descrição dos átomos.

Par de átomos	parâmetro C12	parâmetro C12
	original ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$)	modificado ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$)
Zn - O ₂	$2,98 \times 10^{-7}$	$2,00 \times 10^{-7}$
O ₁ - O ₂	$7,41 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-5}$

Tendo determinado as condições de simulação para a IRMOF-1 isolada, realizamos simulações desse material com alguns componentes do gás natural (metano, n-butano, isobutano e uma mistura do n-butano e isobutano) dentro de suas cavidades. Geramos as caixas de simulação incluindo os alcanos com o programa BIG_MAC (VLUGT, 1998). Usamos os parâmetros do campo de força GROMOS 45A3 para descrever as moléculas de gás com a aproximação de átomos unidos para os grupos CH_3 , CH_2 e CH e descrevemos o n-butano e isobutano incluindo os estiramentos de ligação, ângulos de ligação e diédricos entre os átomos de carbono, adicionalmente ao potencial de Lennard-Jones. Assim, obtivemos os deslocamento quadráticos médios (MSDs) e calculamos o coeficiente de difusão para esses alcanos nas cavidades da IRMOF-1, utilizando a parte linear do gráfico MSD x tempo.

Sítios de adsorção para a IRMOF-1 são propriedades de equilíbrio que podem ser obtidas pelas funções de distribuição radial dos átomos de um gás relativas a um

dado átomo da IRMOF-1 (como os carbonos do benzeno e os oxigênios do carboxilato). A integração da função de distribuição radial fornece o número médio de vizinhos de um dado átomo da IRMOF-1. Consideramos que números de vizinhos maiores estão associados aos sítios de adsorção mais fortes. Nesta parte do estudo, realizamos todos os cálculos restringindo a rotação do espaçador BDC e as trajetórias analisadas foram as mesmas usadas nos cálculos da difusão. Calculamos as funções distribuição radial para *loadings* pequenos e altos de metano (10 e 200 moléculas), n-butano (10 e 80 moléculas) e isobutano (10 e 80 moléculas) e para a mistura de 30 n-butanos e 30 isobutanos por CUB1.

4.3. Simulações de Monte Carlo Grã-Canônico

Simulações de Monte Carlo Grã-Canônico - GCMC (FRENKEL e SMIT, 2002; ALLEN e TILDESLEY, 1987) foram realizadas para a IRMOF-6, duas novas IRMOFs propostas na literatura (IRMOF-992 com espaçador 1,4-tetrabromobenzeno-dicarboxilato e IRMOF-993 com espaçador 9,10-antraceno-dicarboxilato) e duas novas IRMOFs propostas neste trabalho (IRMOF-butino com espaçador but-2-inodiolato e IRMOF-tetrazina com espaçador 1,2,4,5-tetrazina-3,6-dicarboxilato), representadas na Figura 4.4. Usamos o programa BIG_MAC (VLUGT, 1999) e consideramos as caixas CUB1 destes materiais usando condições periódicas com o método P3M para o tratamento das interações de longo alcance e mantivemos os átomos das IRMOFs fixos. As interações metano-metano e metano-átomos da IRMOF foram representadas pelo potencial de Lennard-Jones com o campo de força OPLS (JORGENSEN, 1998). Os parâmetros OPLS descritos na Tabela 4.2 reproduziram satisfatoriamente a isoterma de adsorção experimental da IRMOF-6. As simulações foram realizadas em 298 K com 50.000 ciclos de Monte Carlo para cada pressão, em que cada ciclo envolve 100 tentativas de inserção/remoção de metano, e que cada tentativa envolve 10.000 ciclos de Monte Carlo no ensemble NVT para equilíbrio. As interações entre pares de átomos com distâncias acima de 1,25 nm para a IRMOF-6, IRMOF-992, IRMOF-993 e IRMOF-tetrazina e acima de 1,05 nm para a IRMOF-etino foram desconsideradas.

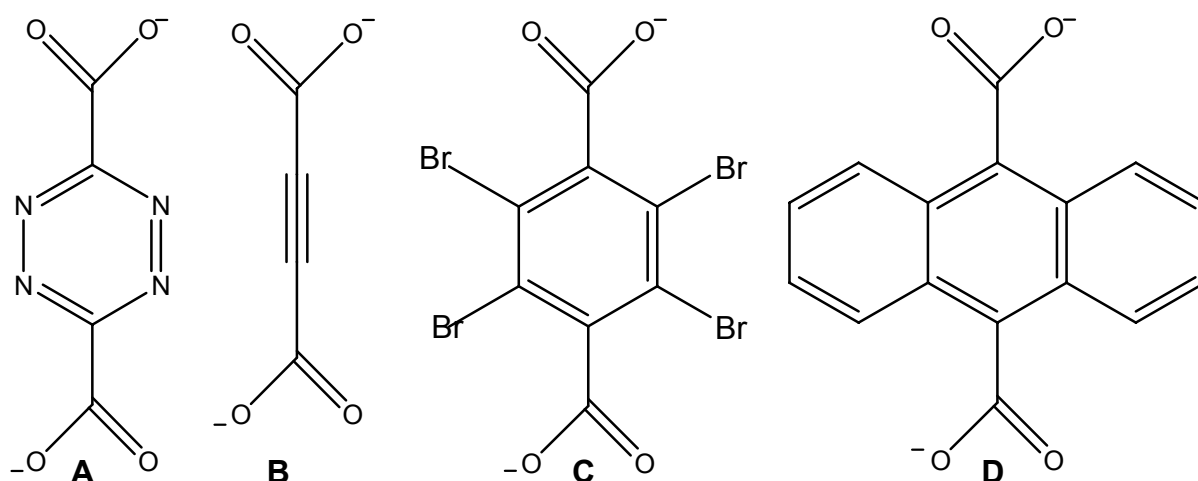


Figura 4.4. Estrutura dos espaçadores 1,2,4,5-tetrazina-3,6-dicarboxilato (**A**) e but-2-inodiolato (**B**) propostos neste trabalho e dos espaçadores 1,4-tetrabromobenzeno-dicarboxilato (**C**) e 9,10-antraceno-dicarboxilato (**D**) propostos na literatura por DÜREN et al, 2004.

Tabela. 4.2. Parâmetros de Lennard-Jones utilizados nas simulações de isotermas de adsorção para os pares de sítios i e j (átomos das IRMOFs com as moléculas de metano).

Sítio i – sítio j	σ_{ij} (Å)	ϵ_{ij} (K)
CH ₄ – CH ₄	3,730	147,93
O – CH ₄	3,345	124,79
Zn – CH ₄	3,513	66,82
C – CH ₄	3,740	88,41
H – CH ₄	0,000	0,00
N – CH ₄	3,490	112,49
Br – CH ₄	4,180	81,85
He – He	2,580	10,22
O – He	2,770	32,86
Zn – He	2,938	17,56
C – He	3,165	23,23
H – He	0,000	0,00
N – He	2,915	29,57
Br – He	3,602	21,51

Vale ressaltar que as simulações GCMC fornecem isotermas de adsorção absolutas, que representam o número total de moléculas de metano presentes nos poros das IRMOFs. Entretanto, os experimentos fornecem isotermas de adsorção de excesso, que representam apenas as moléculas de metano adsorvidas, sem levar em consideração as moléculas de metano que ocupariam o espaço dos poros das IRMOFs independentemente das forças atrativas com os átomos das IRMOFs, daí o nome excesso. Para obter as isotermas de adsorção de excesso computacionalmente, usamos o mesmo procedimento experimental, o que consistiu numa inovação deste trabalho, ao invés de utilizarmos a equação 3.29 descrita em Fundamentos Teóricos. Simulamos o número de átomos de hélio “adsorvidos” na IRMOF e, em seguida, subtraímos esses valores da isoterma de adsorção absoluta simulada, como ilustrado na figura 4.5. Isso porque o hélio é um gás nobre que não deveria interagir com a IRMOF, o que é indicado pelo seu baixo valor de potencial ϵ que leva a interações fracas. O *loading* de hélio que ocupa o espaço vazio das cavidades pode ser aproximadamente igualado ao *loading* de metano que ocuparia esse mesmo espaço. Assim, é possível calcular o *loading* de excesso pelo *loading* total (absoluto) de metano adsorvido subtraído do *loading* de hélio.

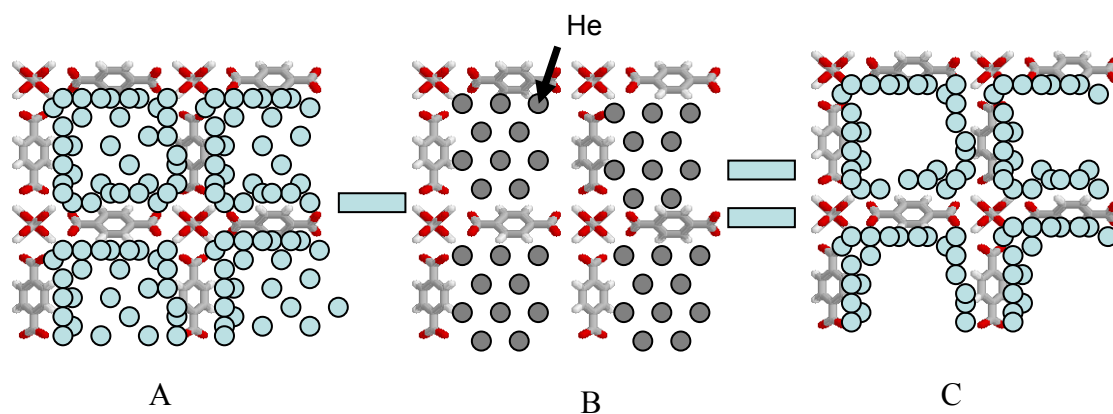


Figura 4.5. *Loading* absoluto de metano na IRMOF-1 (A), *loading* de hélio (gás nobre que não interage com a IRMOF-1, não ocorrendo adsorção) que ocuparia o espaço vazio das cavidades da IRMOF-1 (B) e *loading* de excesso de metano na IRMOF-1, sendo calculado pela diferença entre o *loading* absoluto de metano e o *loading* absoluto de hélio na IRMOF-1 (C).

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, que foram divididos em três partes, de acordo com as metodologias e sistemas empregados. Inicialmente, serão apresentados os resultados quantitativos obtidos com métodos de química quântica. Na segunda parte, apresentaremos e discutiremos os resultados de dinâmica molecular e na terceira parte os resultados das simulações de Monte Carlo Grã-Canônico.

5.1. Cálculos Quânticos

5.1.1. Cargas Atômicas do Agregado $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{-CO}_2)_6$

Nesta seção, objetivamos escolher as cargas da unidade inorgânica da IRMOF-1 mais apropriadas para sua posterior simulação. Escolhemos utilizar a análise populacional CHELPG dentre as diversas análises populacionais existentes por essa análise gerar cargas atômicas ajustadas ao potencial eletrostático molecular quântico já que desejamos simular interações intermoleculares. Segundo a Tabela 5.1, os valores para as cargas atômicas CHELPG e GROMOS para os átomos de oxigênio central (O_1) e zinco (Zn) são similares, justificando, portanto, o uso das cargas GROMOS para descrever o agregado Zn_4O e o espaçador BDC, com carga total de -1.

Tabela 5.1. Resultados CHELPG para o composto modelo $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{-CO}_2)_6$ calculado com o método B3LYP/6-311G**. Veja a Figura 4.3 para a descrição dos átomos.

Átomos	Cargas atômicas (<i>e</i>)		
	Mulliken	CHELPG	GROMOS
O_1	-1,43	-2,42	-2,00
Zn	+1,48	+1,92	+2,00
O_2	-0,60	-0,92	-0,635
C_1	+0,42	+0,98	+0,270
C_2	-0,66	-0,25	0,0 (átomos unidos)
H	+0,23	+0,08	0,0 (átomos unidos)

5.1.2. Barreira de Rotação Interna do Espaçador Orgânico BDC

A barreira de rotação interna associada ao ângulo diédrico carboxilato ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) do espaçador orgânico BDC é subestimada no campo de força GROMOS96 comparada aos cálculos *ab initio* e B3LYP, permitindo uma rotação praticamente livre do espaçador durante as simulações. Esses resultados estão apresentados na Tabela 5.2 e ilustrados na Figura 5.1. Segundo esta tabela, a barreira para as rotações internas associadas com a ligação simples $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ do espaçador foi aumentada de 5,86 para 20,9 kJ/mol na realização das simulações. Usando esta nova barreira de rotação interna, detectamos apenas a vibração do anel benzênico ao redor da estrutura plana (0°) e nenhuma rotação interna para a temperatura de simulação aplicada. Vale ressaltar que esses valores calculados mostrados na Tabela 5.2 correspondem à rotação simultânea de ambos os grupos $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, portanto este deve ser aproximadamente duas vezes o valor da rotação interna para um único grupo. Isso pode ser comprovado pelo valor de 18,94 kJ mol⁻¹ para a rotação de uma única ligação simples $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ com o método B3LYP/6-311++G**, que é aproximadamente metade do valor de 41,47 kJ mol⁻¹ para a rotação dupla no mesmo método.

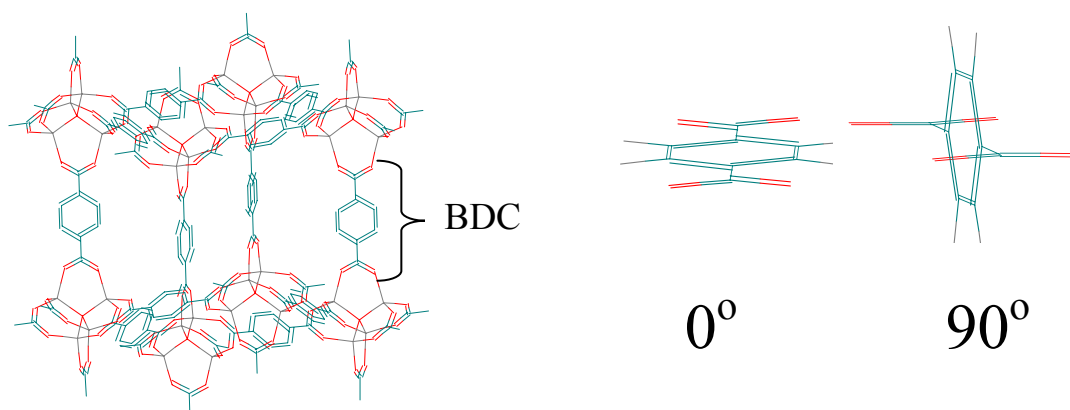
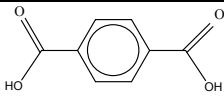
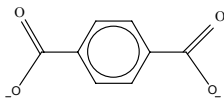


Figura 5.1. Ilustração das conformações de mínimo (0°) e máximo (90°) do espaçador orgânico BDC na IRMOF-1 permitidas pela barreira rotacional do ângulo diédrico $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ do campo de força GROMOS de 5,86 kJ mol⁻¹.

Tabela 5.2. Valores calculados para a barreira de rotação dupla do ângulo diédrico O=C–C=C do espaçador orgânico BDC da IRMOF-1.

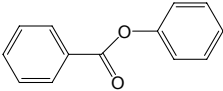
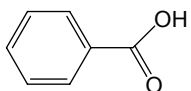
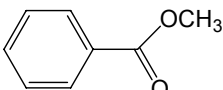
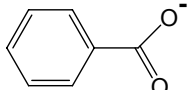
Composto modelo	Método	Barreira de rotação interna (kJ mol ⁻¹)
	B3LYP/6-311++G**	55,93
	MP2/6-311++G**	44,81
	B3LYP/6-311++G**	40,09
	MP2/6-311++G**	35,53

5.1.3. Análise Conformacional de Espaçadores Orgânicos

Objetivamos nesta seção realizar uma análise conformacional dos espaçadores aromáticos de diferentes IRMOFs e determinar as conformações mais estáveis para cada um deles.

Iniciaremos, entretanto, com uma breve revisão da literatura resumida na Tabela 5.3. Os dados escolhidos da literatura ilustram como a barreira rotacional do carboxilato com relação ao anel benzênico varia com os diferentes métodos, em que se observa valores superestimados para os menores conjuntos de funções de bases. Assim, a escolha do método apropriado pode ser determinante para uma análise correta. Entretanto, para um mesmo método, diferentes substituintes levam a praticamente a mesma energia de rotação. Note que as comparações com o dado experimental são desfavoráveis, exceto para o método MP2/6-31G* que ainda deve ser aprimorado com inclusão de mais correções devido à correlação eletrônica, e, principalmente, conjunto de funções de base maiores e mais flexíveis.

Tabela 5.3. Dados da literatura para a barreira de rotação do carboxilato com relação ao anel benzênico.

Composto modelo	Método	Energia relativa kJ mol ⁻¹ ($\Delta E^\ddagger$)
	Difração de gás de elétrons	14,64 ^a
	RHF/6-31G**	33,44 ^a
	B3LYP/6-31G*	31,35 ^b
	B3LYP/6-31+G*	28,42 ^b
	MP2 / 6-31G*	20,06 ^c
	AM1 SCF	09,82 ^c
	HF/STO-3G (Aproximação do rotor rígido)	24,08 ^c
	MM “inference methods”	21,74 ^c
	AM1	10,87 ^c
	HF/STO-3G	21,11 ^c
	MP2/STO-3G	14,21 ^d

a. TSUJI, T.; TAKEUCHI, H.; EGAWA, T. & KONOAKA, S. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6381 (2001).

b. WRZALIK, R.; MERKEL, K. & KOCOT, A. *J. Mol. Model.* **9**, 248 (2003).

c. IMASE, T.; KAWAUCHI, S. & WATANABE, J. *Macromol. Theory Simul.* **10**, 434 (2001).

d. RAKITIN, A. R. & PACK, G. R. *Langmuir* **21**, 837 (2005).

As moléculas de espaçadores das IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-6, IRMOF-18 e IRMOF-992 (1,4-benzenodicarboxilato, bromo-1,4-benzenodicarboxilato, ciclobutano-1,4-benzenodicarboxilato, tetrametil-1,4-benzenodicarboxilato, tetrabromo-1,4-benzenodicarboxilato) estão ilustradas na Figura 5.2. A análise conformacional correspondente à Figura 5.3 e Tabela 5.4 das IRMOF-1, IRMOF-2 e IRMOF-6 indicou que a conformação plana é a mais estável e que a perpendicular é a mais instável devido à conjugação do anel aromático com os grupos carboxilatos ser maior na conformação plana. Para comprovar essa afirmação, medimos computacionalmente o número NICS(0) para o 1,4-benzenodicarboxilato, que se baseia no método do deslocamento química independente do núcleo (*nucleus-independent chemical shifts* – NICS) (FALLAH-BAGHER-SHAIDAEI et al. 2006). O valor do NICS(0) para a conformação plana é de -8,0549 ppm e para a perpendicular é de -8,5042 ppm, o que indica que a

aromaticidade da conformação perpendicular é maior, sendo, portanto, sua conjugação com o carboxilato menor.

Encontramos um resultado oposto para as IRMOF-18 e IRMOF-992, onde as conformações mais estáveis são perpendiculares e as mais instáveis são planas, o que pode ser explicado pela repulsão estérica dos grupos brometo e metila com os quatro grupos carboxilatos. Vale ressaltar a diferença na conformação mais estável da IRMOF-2 para a IRMOF-992, onde um único brometo não é capaz de desestabilizar a estrutura plana por efeito estérico, mas um número maior de brometos (no caso quatro) da IRMOF-992 causa a desestabilização da estrutura plana. Além disso, substituintes diferentes levam a barreiras de rotação bem distintas. Em geral, as rotações internas nas IRMOFs podem ser quase livres ou altamente impedidas dependendo dos substituintes e do grau de conjugação entre o anel aromático e os grupos carboxilatos.

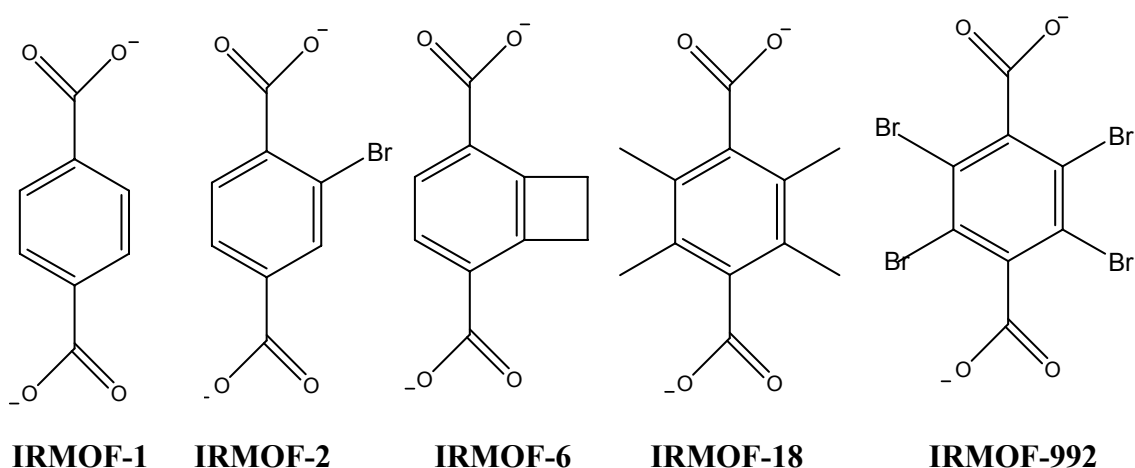


Figura 5.2. Moléculas de espaçadores das IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-6, IRMOF-18 e IRMOF-992 (1,4-benzenodicarboxilato, bromo-1,4-benzenodicarboxilato, ciclobutano-1,4-benzenodicarboxilato, tetrametil-1,4-benzenodicarboxilato e tetrabromo-1,4-benzenodicarboxilato)

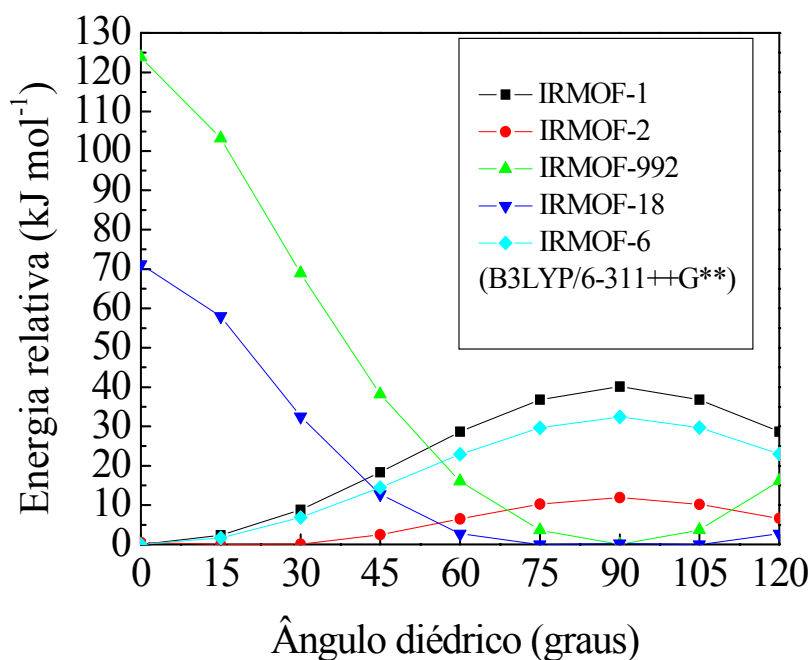


Figura 5.3. Análise conformacional de espaçadores da série IRMOF isolados.

Tabela 5.4. Valores da barreira de rotação interna para os espaçadores das IRMOFs calculados com o método B3LYP/6-311++G**.

IRMOF	Barreira de rotação interna (kJ mol ⁻¹)
IRMOF-1	40,09
IRMOF-2	11,95
IRMOF-6	32,43
IRMOF-18	71,18
IRMOF-992	123,85

Passamos agora à análise destas barreiras de rotação interna dos espaçadores na estrutura das IRMOFs com o objetivo de averiguar a transferibilidade dos resultados com os modelos. Para isso, comparamos a análise conformacional do anel benzênico da camada de alto nível na célula unitária da IRMOF-1 finalizada com grupos CH_3 -calculada com o método ONIOM (B3LYP/6-31G:AM1) e a conformação do anel benzênico isolado calculado com o método B3LYP/6-31G mantendo a posição relativa dos grupos dicarboxilato fixa. No caso do cálculo ONIOM, o alto nível consistiu numa

aresta da célula cúbica como ilustrado na Figura 5.4 para o ângulo diédrico de 0° . Como foi comentado no capítulo de Procedimentos Computacionais, a análise conformacional do anel benzênico na região de alto nível foi realizada com variação do ângulo diédrico $O=C-C=C$ em passos de 30° até 180° . O máximo de energia ocorre entre 90° e 120° . Os resultados qualitativos e comparações entre as energias relativas dos confôrmeros na IRMOF-1 e isolado estão ilustradas na Figure 5.5. Ambas as barreiras de rotação interna são maiores que 70 kJ mol^{-1} , o que assegura que as populações das conformações diferentes da plana são desprezíveis. A assimetria na barreira da IRMOF-1 ocorre devido ao artefato da quebra de simetria pela truncagem do cristal, que é finalizado por grupos CH_3- , ao invés de ser periódico. Os valores da barreira rotacional para as outras IRMOFs estudadas estão ilustrados na Tabela 5.5. O valor da barreira para a IRMOF-1 isolada calculada pelo método B3LYP/6-31G(d) corresponde a 63,59, em concordância com o valor para seu espaçador isolado de $60,43 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim, por extrapolação, podemos usar os resultados da Tabela 5.4 calculados com o método B3LYP/6-311++G** para os espaçadores isolados para estimar o valor das barreiras de rotação internas dos mesmos espaçadores nas IRMOFs. Percebemos uma variação de aproximadamente 30 kJ mol^{-1} quando realizamos o cálculo pelos métodos B3LYP com base 6-31G e 6-311++G**, havendo, portanto, uma forte dependência dos resultados com o conjunto de função de base utilizado, daí a importância da extrapolação para a obtenção de barreiras de rotação internas com valores confiáveis.

Como diferentes conformações de IRMOFs podem ter propriedades diferentes, como, por exemplo, coeficientes de difusão ou capacidade de armazenamento de gases, a análise conformacional dos espaçadores nas IRMOFs é muito importante. Além disso, os confôrmeros podem ser bem distintos dependendo dos substituintes dos anéis aromáticos.

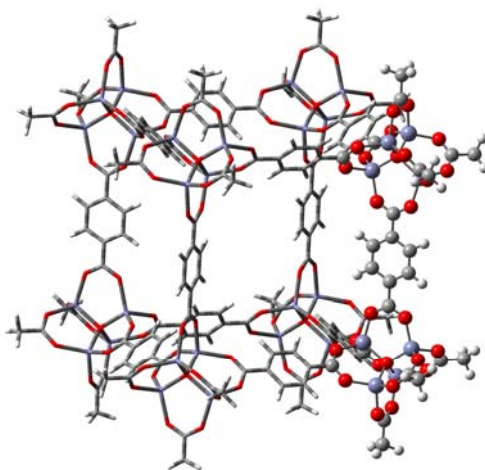


Figura 5.4. Estrutura otimizada da célula unitária da IRMOF-1 finalizada com grupos CH_3^- calculada com o método ONIOM(B3LYP/6-31G:AM1). Visualização da conformação plana do anel benzênico para a região de alto nível, representada por bolas e cilindros.

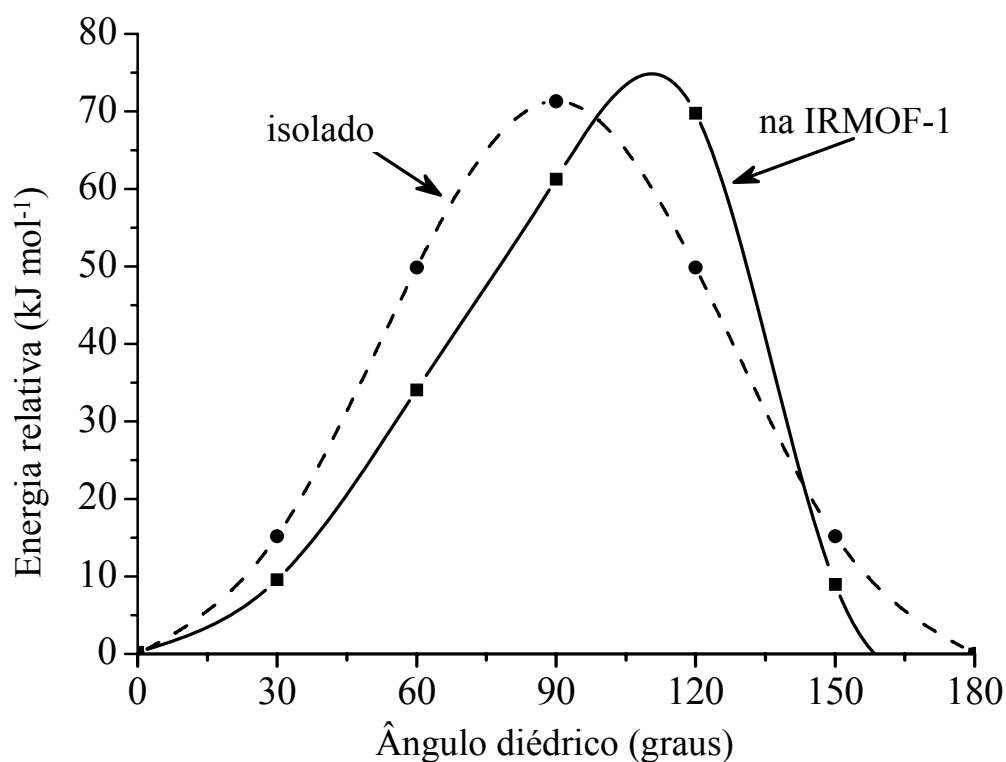


Figure 5.5. Análise conformacional do anel benzênico da região de alto nível da célula unitária da IRMOF-1 finalizada com grupos CH_3^- calculada com o método ONIOM(B3LYP/6-31G:AM1) (linha cheia) e a conformação do anel benzênico calculada com o método B3LYP/6-31G mantendo a posição relativa do grupo dicarboxilato fixo (linha tracejada).

Tabela 5.5. Valores da barreira de rotação interna da célula unitária da IRMOF-1 finalizada com grupos CH_3 -, calculados com o método ONIOM (B3LYP/6-31G*:AM1).

IRMOF	Barreira de rotação interna (kJ mol^{-1})
IRMOF-1	63,59
IRMOF-2	42,20
IRMOF-6	59,78
IRMOF-992	79,56

5.2. Simulações de Dinâmica Molecular

5.2.1. Interações de Longo Alcance P3M

Usamos uma nova versão do programa GROMOS que considera o método P3M ao invés do método de campo de reação para tratar as interações de longo alcance. O método P3M é mais apropriado para tratar a IRMOF-1 porque estamos descrevendo alguns componentes como puramente iônicos. Portanto, as cargas são relativamente grandes para um uso adequado do método de campo de reação (FRENKEL e SMIT, 2002), e, como resultado, os volumes da caixa computacional são fortemente dependentes com os raios de corte utilizados (Figura 5.6-A). Entretanto, a escolha do raio de corte não tem efeito sobre os volumes da caixa quando o método P3M é usado (Figura 5.6-B). O volume das caixas computacionais CUB1, CUB2 e CUB3, representadas na Figura 4.2, permaneceu praticamente constante (expansão de aproximadamente 0,07%) durante as simulações de acordo com a Figura 5.7. Exemplificando, o tamanho médio obtido durante a simulação MD é de 2,585 nm e o cristalográfico é de 2,583 nm para a caixa CUB1, que também é quantitativamente reproduzido com a caixa CUB2, a saber, 5,170 nm versus 5,166 nm. Isso indica também que, pelo menos se tratando da estrutura, a caixa de simulação do tamanho CUB1 fornece resultados convergidos com relação à dependência das simulações com o tamanho do sistema simulado.

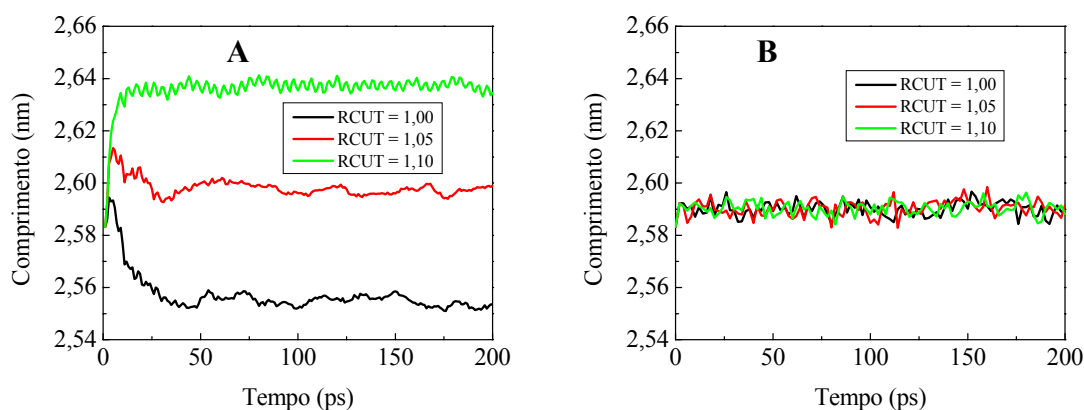


Figura 5.6. Comprimento das caixas de simulação para o CUB1 com o uso de campo de reação (A) e método P3M (B) para o tratamento das interações de longo alcance, em que RCUT é o raio de corte usado nas simulações.

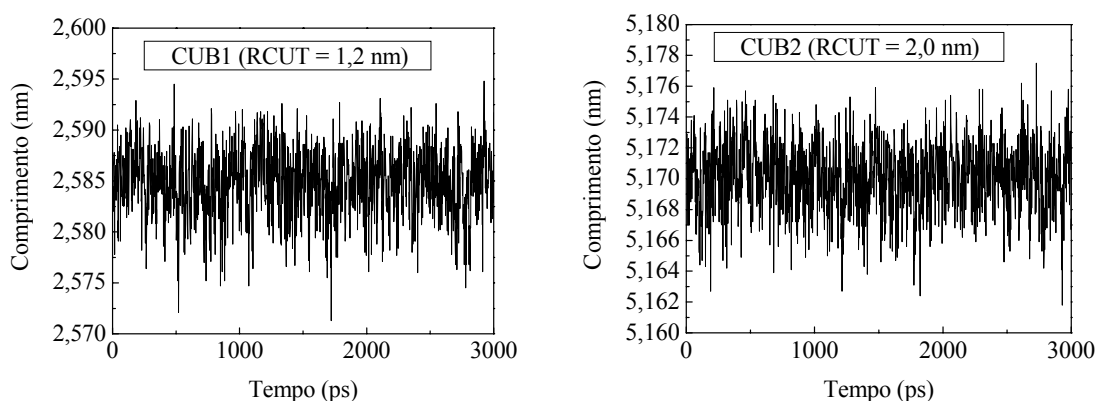


Figura 5.7. Variação do comprimento das caixas de simulação **CUB1** e **CUB2** em função do tempo, em que RCUT é o raio de corte usado nas simulações. Os valores para **CUB3** são análogos.

5.2.2. Análise do Campo de Força

Os valores calculados para a raiz quadrada da média dos desvios quadrados da posição (*root mean square fluctuations* - RMSF) apresentados na Tabela 5.5, assim como para os estiramentos e ângulos de ligação ilustrados nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 estão em muito boa concordância com os experimentais, o que indica que a parametrização usada para a IRMOF-1 é satisfatória. Os RMSFs experimentais foram calculados a partir do parâmetro de deslocamento isotrópico $U(eq)$ contido no banco de dados Cambridge Structure Database de acordo com a equação 5.1.

$$RMSF = [3 \times U(eq) \times 10^{-3}]^{1/2} \text{ \AA} \quad (5.1)$$

Na Figura 5.10, o pico a 180° indica que o ângulo diédrico OA-CA-CB-CD rotaciona com a barreira pequena, mas que a rotação não acontece com a barreira alta, como é esperado experimentalmente. Isto pode ser explicado pelo aumento na energia livre de Gibbs com a barreira alta, também mostrado na Figura 5.10.

Tabela 5.5. Valores da raiz quadrada da média dos desvios quadráticos (*root mean square fluctuation* - RMSF) para as posições dos átomos das caixas de simulação CUB1, CUB2 e CUB3 da IRMOF-1. Cada valor foi calculado pela média de RMSF para todos os átomos de mesmo tipo. Veja a Figura 4.2 para a descrição dos átomos.

Átomo	RMSF calculado* (nm)			RMSF experimental (nm)
	CUB1	CUB2	CUB3	
O ₁	0,0389024	0,0431700	0,0392770	0,030
Zn	0,0411185	0,0450548	0,0413871	0,035
O ₂	0,0636545	0,0648836	0,0619117	0,048
C ₁	0,0550940	0,0565634	0,0541193	0,045
C ₂	0,0547684	0,0574960	0,0555500	0,047
C ₃	0,1283310	0,1308720	0,1046590	0,056

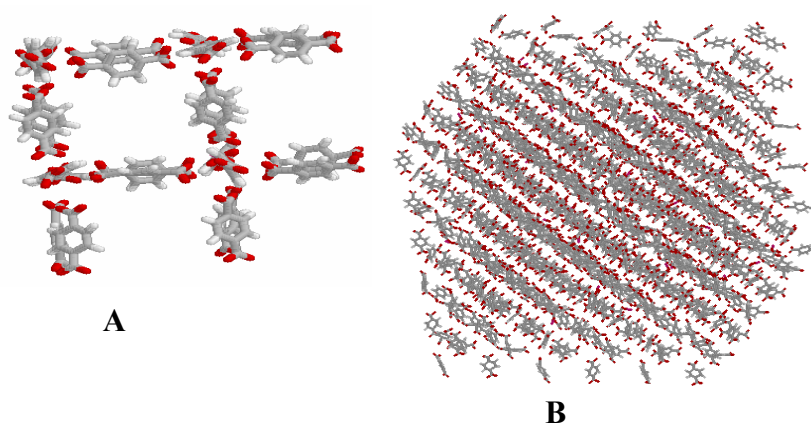


Figura 5.8. Ilustração da última estrutura obtida das simulações para o CUB1 (A) e CUB3 (B) com barreira rotacional de $5,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o ângulo diédrico $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ do espaçador orgânico BDC (rotação livre).

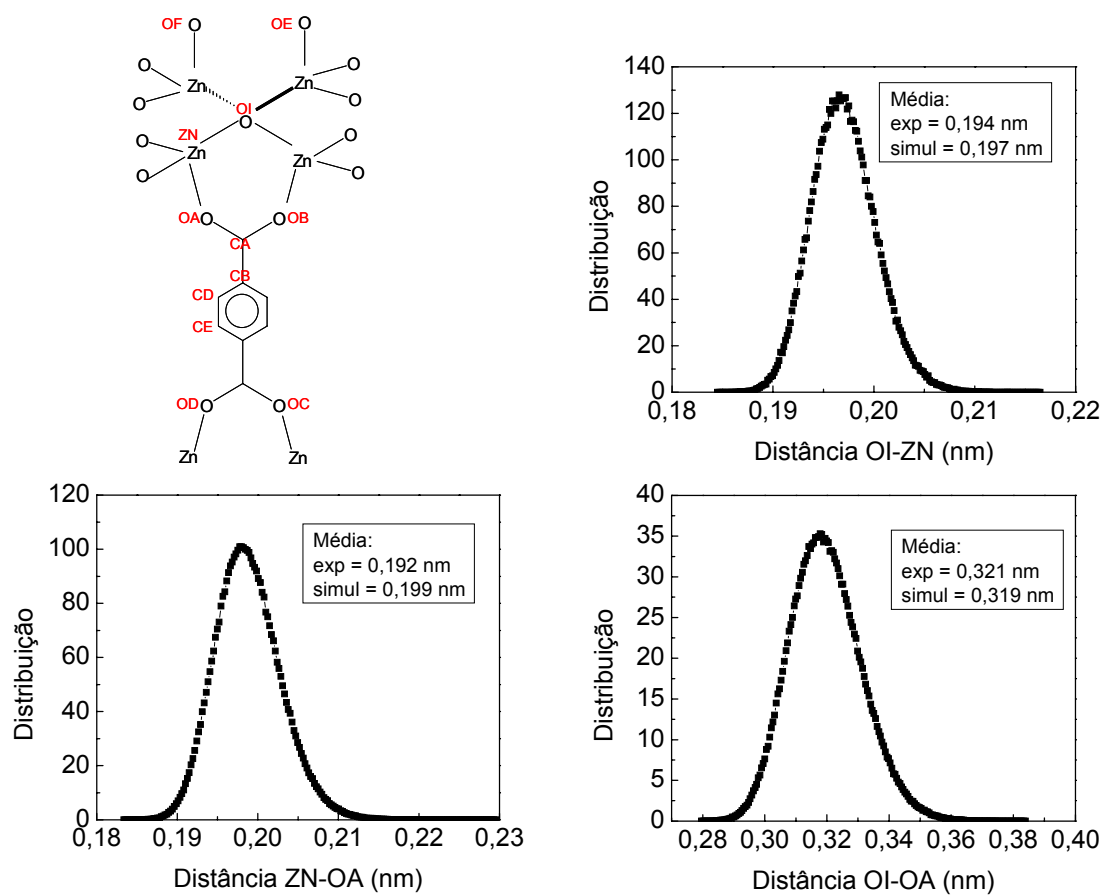


Figura 5.9. Distribuição das distâncias de ligação na simulação da IRMOF-1 e comparação entre os valores experimentais (**exp**) e a média da distribuição simulada (**simul**).

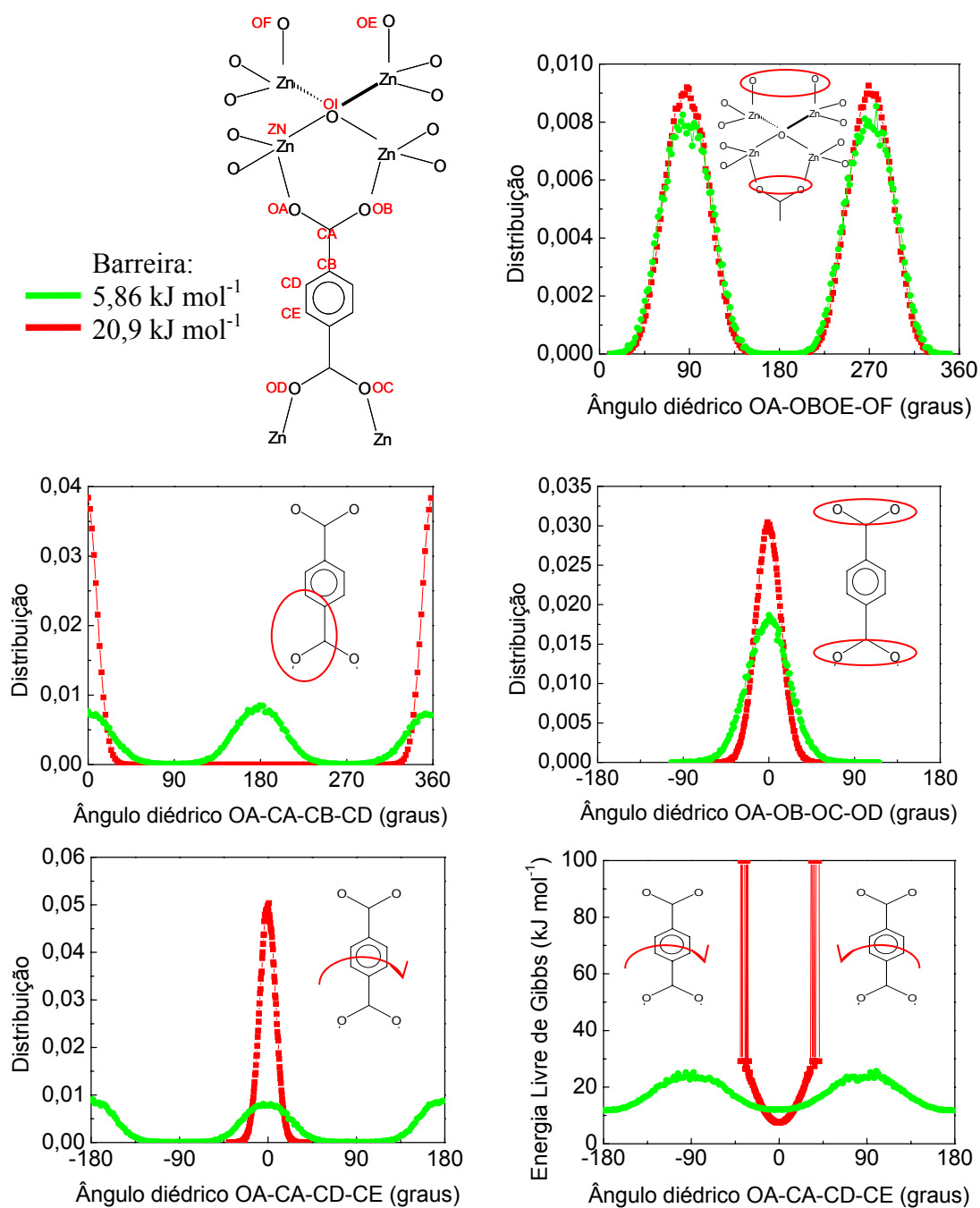


Figura 5.10. Distribuição dos ângulos diédricos para a IRMOF-1 com barreiras rotacionais alta de 20,9 kJ mol⁻¹ e baixa de 5,86 kJ mol⁻¹ para o ângulo diédrico O=C–C=C do espaçador orgânico BDC.

5.2.3. Coeficientes de Difusão

Calculamos o coeficiente de difusão das moléculas de metano por célula unitária de IRMOF-1 usando o deslocamento quadrático médio (*mean-squared displacements* - MSDs) como ilustrado na Figura 5.11 para 70 moléculas de metano por CUB1, cujo MSD é uma reta com coeficiente de correlação de 0,997. Os coeficientes de difusão para outras concentrações também foram calculados pelo mesmo procedimento e são apresentados na Tabela 5.6 e Figura 5.12. O valor para uma molécula de metano é de $50 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, o que está de acordo com resultados apresentados na literatura, onde o coeficiente de difusão do metano calculado pela relação de Einstein com o método de simulação de dinâmica molecular (1,25 de moléculas de metano por célula unitária de MOF) é $30,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e o valor numa zeólita silicato (4 moléculas de metanos por célula unitária) é $9,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (SARKISOV et al., 2004). O valor experimental para o coeficiente de difusão do metano líquido (a 110 K) é $2,54 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (HARRIS e TRAPPENIERS, 1980), que pode ser o valor esperado quando calculado em altas concentrações (Tabela 5.6). Precisamente, para concentrações maiores que 200 moléculas de metano por célula unitária de IRMOF-1, os coeficientes de difusão calculados são consistentes com o metano líquido. Isto também está de acordo com a quantidade máxima experimental de gás metano que pode ser adsorvida nessa temperatura (EDDOUADI et al., 2002a), equivalente a 135 cm^3 de metano por cm^3 de célula unitária, o que corresponde a 42 moléculas de metano por célula unitária de IRMOF-1.

A mobilidade das moléculas de metano nas cavidades da IRMOF-1 decresce com o aumento da densidade de metano. O valor simulado para 200 moléculas de metano por célula unitária a 150 K é $12,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Adicionalmente, para concentrações acima de 50 moléculas por célula unitária, a mudança da barreira rotacional do espaçador orgânico BDC de $5,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ normalmente diminui os valores para os coeficientes de difusão calculados. Os efeitos dessa alteração de barreira não são sistemáticos, uma vez que ela afeta os coeficientes de difusão de uma porcentagem pequena até 45%.

Repetimos os cálculos dos coeficientes de difusão usando caixas de simulação maiores (CUB2 e CUB3), como mostrado na Tabela 5.7. A tabela confirma que o tamanho da caixa não influencia os valores obtidos para altos *loadings*. Entretanto, para pequenas concentrações os erros estatísticos para o CUB1 são grandes, levando à

diferença de 41% no valor do coeficiente de difusão quando comparado com os resultados com o CUB3.

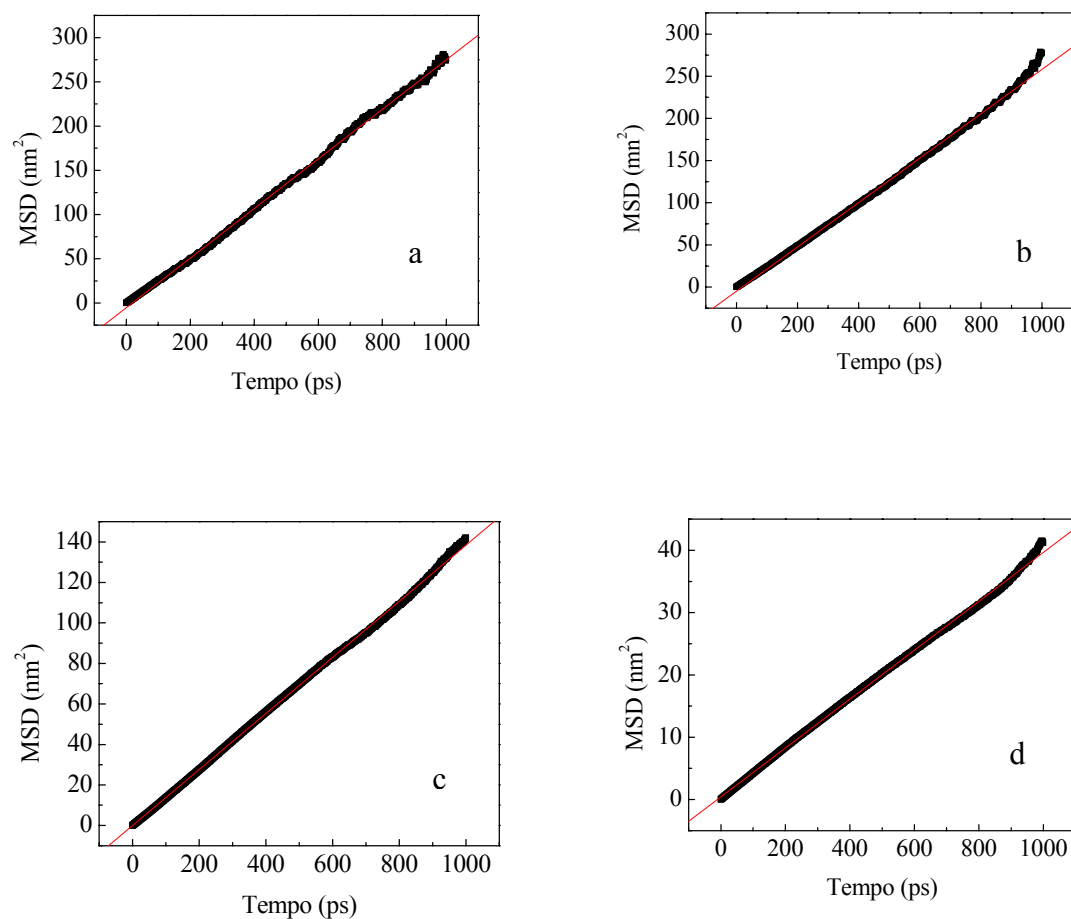


Figura 5.11. Regressão linear da caixa de simulação CUB1 da IRMOF-1 com barreira igual a $20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a rotação interna $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ do espaçador orgânico BDC contendo 1 (a), 10 (b), 100 (c) e 200 (d) moléculas de metano por célula unitária. As médias do MSD foram calculadas sobre as moléculas e sobre as origens de tempo. Todos os coeficientes de regressão ficaram maiores que 0,998.

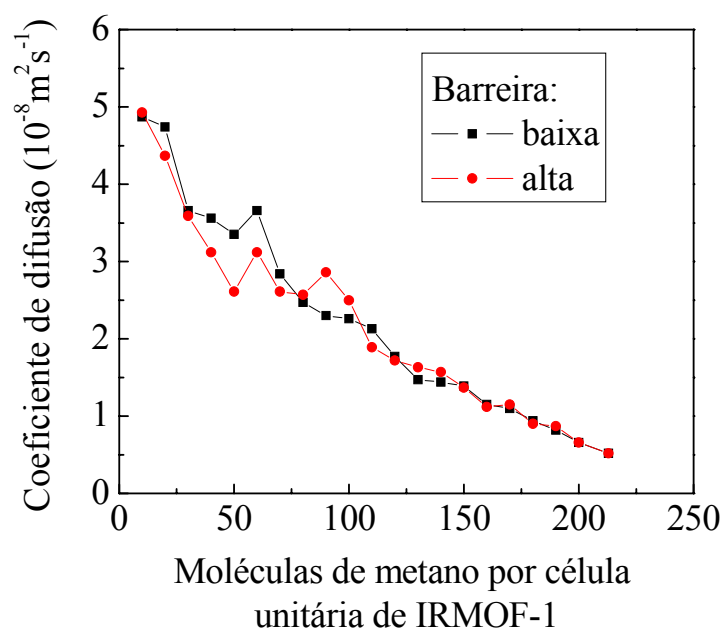


Figura 5.12. Coeficientes de autodifusão do metano na IRMOF-1 em função da sua concentração (número de moléculas por caixa de simulação CUB1 de IRMOF-1). Usamos barreiras rotacionais alta de 20,9 kJ mol⁻¹ e baixa de 5,86 kJ mol⁻¹ para o ângulo diédrico O=C–C=C do espaçador orgânico BDC.

Tabela 5.6. Coeficientes de difusão calculados para o metano dentro da IRMOF-1. A barreira rotacional alta é de 20,9 kJ mol⁻¹ e a baixa é de 5,86 kJ mol⁻¹ para o ângulo diédrico O=C–C=C do espaçador orgânico BDC.

Moléculas de CH ₄ por célula unitária de IRMOF-1	Coeficiente de difusão (10 ⁻⁸ m ² s ⁻¹)		Diferença (%)
	Barreira baixa	Barreira alta	
10	4,87	4,93	1,22
20	4,74	4,37	8,47
30	3,66	3,59	1,95
40	3,56	3,12	14,10
50	3,35	2,61	28,35
60	3,66	3,12	17,31
70	2,84	2,61	8,81
80	2,47	2,57	3,89
90	2,30	2,86	19,58
100	2,26	2,50	9,60
110	2,13	1,89	12,70
120	1,77	1,72	2,91
130	1,47	1,63	9,82
140	1,44	1,57	8,28
150	1,39	1,37	1,46
160	1,15	1,12	2,68
170	1,10	1,15	4,35
180	0,94	0,90	4,44
190	0,82	0,87	5,75
200	0,66	0,66	0,00
213	0,52	0,52	0,00

Tabela 5.7. Coeficiente de difusão calculado para o metano dentro da IRMOF-1 para as caixas de simulação do CUB1, CUB2 e CUB3. Usamos a barreira rotacional alta de $20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o ângulo diédrico $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ do espaçador orgânico BDC.

Caixa de simulação para a IRMOF-1	Número de metanos na caixa	Número de metano por célula unitária	Coeficiente de difusão ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Diferença (%) relacionada ao CUB3
CUB1	10	10	4,93	40,86
CUB2	80	10	3,89	11,14
CUB3	270	10	3,50	0,00
CUB1	200	200	0,66	2,94
CUB2	1600	200	0,69	1,47
CUB3	5400	200	0,68	0,00

Repetimos os mesmos cálculos para o n-butano, isobutano e uma mistura de ambos para a barreira alta do ângulo diédrico do espaçador orgânico BDC (Figura 5.13 e 5.14). Como no caso do metano, percebemos que o coeficiente de difusão diminui a medida que a concentração do gás aumenta. Da Figura 5.13 podemos perceber que o coeficiente de difusão calculado para a maior concentração (84 moléculas de butano) é $1,085 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o n-butano e $0,579 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o isobutano, o que está em boa concordância com os valores calculados de $0,783 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o líquido puro n-butano a 291,0 K (LEE e LEE, 1997) e $0,354 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o líquido puro isobutano a 268,2 K e 379,3 atm (LEE e LEE, 1997), considerando as diferenças nas condições de simulação. Erros da mesma ordem foram encontrados com o uso do mesmo programa com diferentes modelos de butano (veja a Tabela 4.2 da referência O'KEEFFE e STUART, 1983 e a Tabela 4.5 da referência VLUGT et al., 1999). Adicionalmente, a difusão para o n-butano é maior que a do isobutano, o que é consistente com o fato de que o isobutano tem uma área de superfície maior que o n-butano. Os resultados com 10 a 40 moléculas por célula unitária têm um erro maior associado, apesar das trajetórias geradas terem sido maiores, uma vez que a baixas concentrações o número de moléculas para a realização de estatísticas é também menor. Das Figuras 5.13 e 5.14 fica claro que a mistura de n-butano e isobutano tem um efeito menor nos coeficientes de difusão comparado aos gases puros. A última concentração de 38 moléculas de isobutano e 41 de n-butano na Figura 5.14 foi gerada com o programa BIG_MAC, por isso a mistura não ficou exatamente equimolar para ambos os butanos.

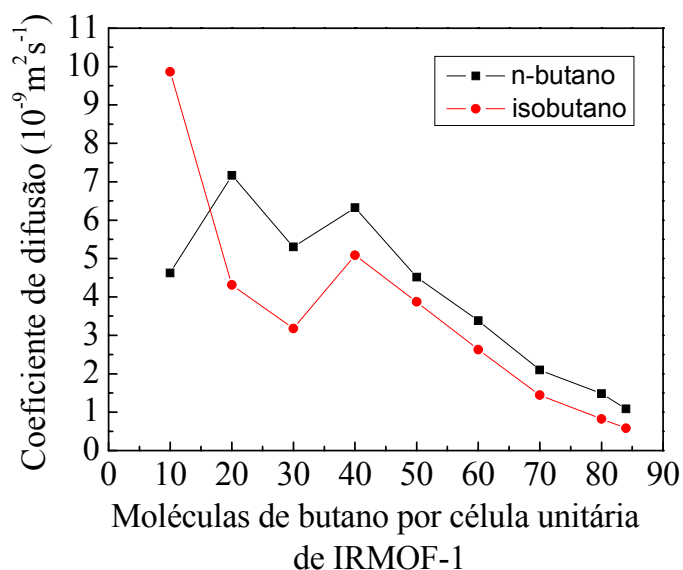


Figura 5.13. Coeficientes de autodifusão dos butanos (n-butano e isobutano) na IRMOF-1 como função da concentração (número de moléculas por caixa de simulação CUB1 de IRMOF-1). Usamos a barreira rotacional alta de $20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o ângulo diédrico $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ do espaçador orgânico BDC.

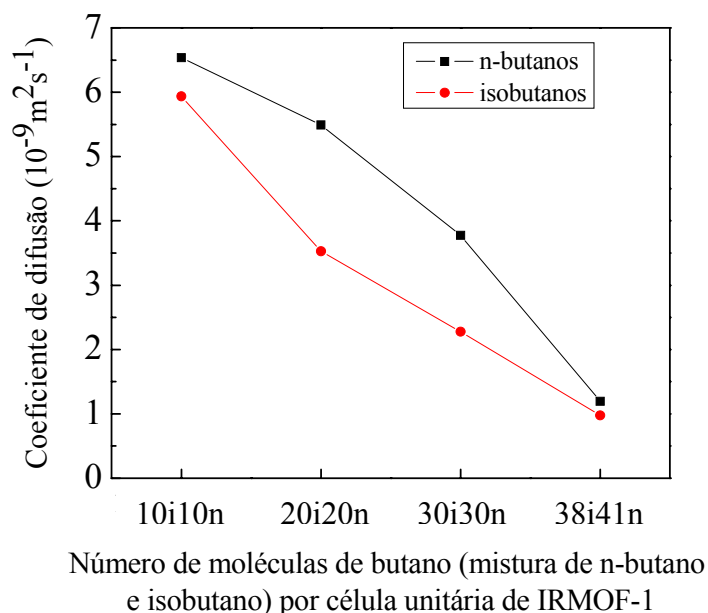


Figura 5.14. Coeficientes de autodifusão da mistura de n-butano e isobutano na IRMOF-1 como função da concentração (número de moléculas por caixa de simulação CUB1 de IRMOF-1). O valor 10i10n representa a mistura de 10 moléculas de isobutano e 10 moléculas de n-butano, sendo uma representação análoga usada para 20i20n, 30i30n e 38i41n. Usamos a barreira rotacional alta de $20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o ângulo diédrico $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ do espaçador orgânico BDC.

5.2.4. Funções Distribuição Radial e Sítios de Adsorção

A Figura 5.15 mostra algumas funções distribuição radial (RDFs) para as moléculas de metano relativas aos sítios de adsorção da IRMOF-1, com a notação usada para os sítios ilustrada na Figura 5.16. A integração do primeiro pico da RDF fornece o número de vizinhança do metano relacionado aos sítios de adsorção, o que é mostrado na Tabela 5.8. Esses resultados sugerem que o sítio de adsorção mais forte é o CD, seguido pelo CB, CA e O do espaçador orgânico BDC. Os resultados foram similares para concentrações altas de metano, para as caixas de simulação CUB2 e para o espaçador orgânico BDC com barreira baixa. Realizamos os mesmos cálculos para o n-butano e isobutano na IRMOF-1 e encontramos resultados similares. Podemos perceber a partir da Tabela 5.8 que o sítio de adsorção mais forte é o mesmo que no caso do metano.

Da Figura 5.17 podemos observar que o metano em altas concentrações na IRMOF-1 se comporta como um líquido, uma vez que a RDF é praticamente a mesma que aquela do líquido puro metano (MANCERA et al., 1997). Vale ressaltar que realizamos esses cálculos numa caixa de comprimento inicial de 0,26 nm a 298 K e 1 atm e que a caixa final ficou com comprimento de 0,25 nm, tal que mesmo para a maior concentração a célula unitária não é perturbada e que é possível comprimir o gás metano até a formação de líquido na temperatura ambiente dentro da IRMOF-1. Para o líquido puro metano simulado nas mesmas condições, a aresta final da caixa de simulação foi de 0,78 nm, o que é, aproximadamente, três vezes maior que a da IRMOF-1 obtida experimentalmente. Essa é uma das razões pela qual o armazenamento de gás é uma aplicação importante das MOFs. O primeiro pico em 0,42 nm coincide com o valor da distância para a qual o potencial de Lennard-Jones é nulo quando consideramos os parâmetros σ igual a 0,37 nm e ϵ a 1,26 kJ mol⁻¹ usados no campo de força GROMOS. A estrutura para o n-butano e o isobutano também mostra que esses butanos se comportam como líquidos em altas concentrações dentro da IRMOF-1.

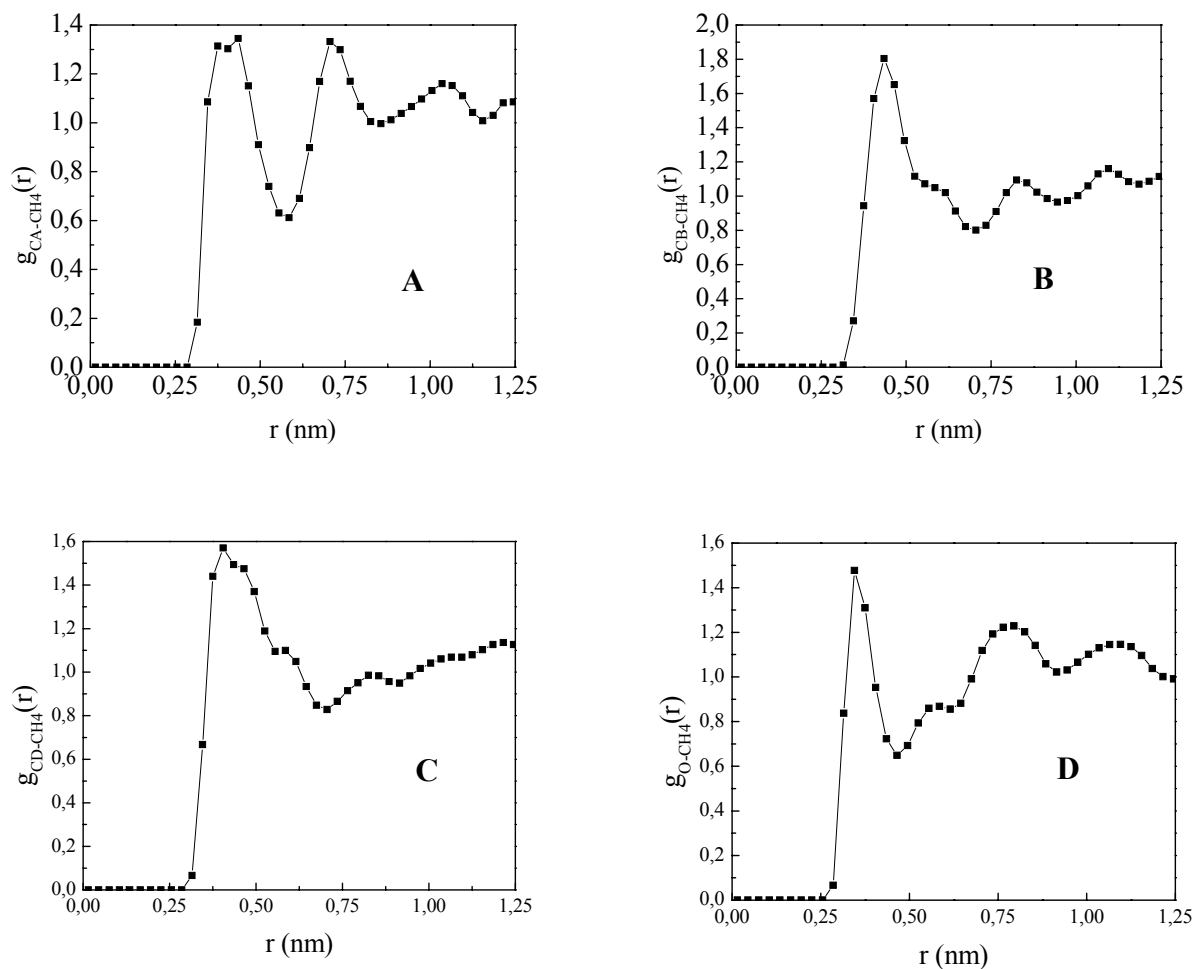


Figura 5.15. Funções de distribuição radial calculadas entre os sítios CA (A), CB (B), CD (C), O (D) da IRMOF-1 e o metano para 200 moléculas de metano na caixa de simulação CUB1. Veja a Figura 4.15 para a descrição dos átomos.

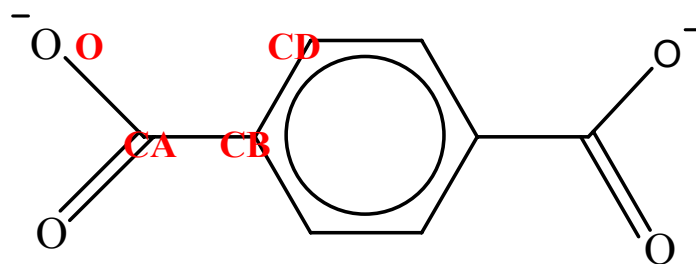


Figura 5.16. Representação dos átomos de IRMOF-1 interagindo com as moléculas de metano e butano usada nos cálculos de função distribuição radial.

Tabela 5.8. Número de vizinhos do metano e butano associados aos sítios de adsorção da IRMOF-1. As funções distribuição radial foram calculadas para a caixa de simulação CUB1 contendo 10 moléculas de metano, 10 de n-butano e 10 de isobutano.

Gás	Sítios de interação	Número de primeiros vizinhos
metano	CA-CH ₄	0,83
metano	CB-CH ₄	1,91
metano	CD-CH ₄	1,94
metano	O-CH ₄	0,69
n-butano	CA-CH ₃	0,81
n-butano	CB-CH ₃	1,88
n-butano	CD-CH ₃	1,92
n-butano	O-CH ₃	0,65
isobutano	CA-CH	0,97
isobutano	CB-CH	2,10
isobutano	CD-CH	2,23
isobutano	O-CH	0,91

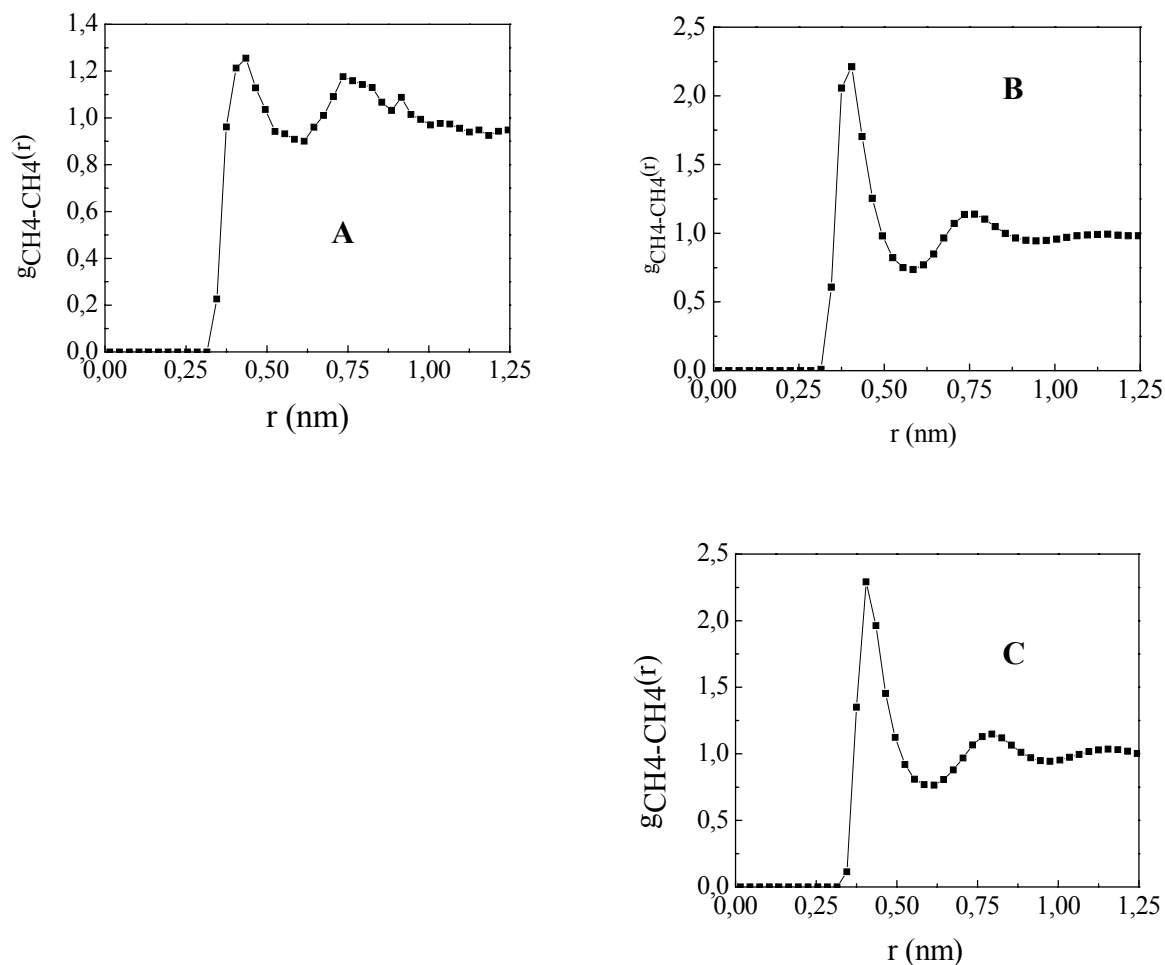


Figura 5.17. Funções de distribuição radial calculadas para o par metano-metano na IRMOF-1 com 10 (A) e 200 (B) moléculas de metano dentro da caixa de simulação CUB1 e no metano líquido (C) em 150 K.

5.2.5. Conclusões Parciais

Concluimos inicialmente que as estruturas foram bem reproduzidas nas simulações MD realizadas neste trabalho e que a rotação interna tem moderada influência nos coeficientes de difusão. Também observamos que os valores de coeficientes de difusão aqui encontrados são compatíveis com os valores encontrados para outras simulações na literatura e que os valores de coeficientes de difusão são diferentes para o n-butano e o isobutano, possibilitando uma separação destes isômeros com a utilização de IRMOFs. Finalmente, concluimos que os sítios de adsorção ficam predominantemente sobre os átomos de carbono, o que é diferente dos sítios de adsorção preponderantes do H_2 , que tem preferência pelo metal e átomos de oxigênio.

Possivelmente isso ocorre devido ao menor tamanho do H_2 , o que facilita seu acesso a estes sítios, o que não ocorre com o metano e butanos.

5.3. Simulações de Monte Carlo Grã-Canônico

5.3.1. Análises de IRMOFs Propostas na Literatura

Baseados em simulações GCMC, DÜREN et al. (2004) propuseram as IRMOF-992 e IRMOF-993 como duas novas possibilidades com adsorção mais eficiente que a IRMOF-6, a IRMOF com a maior capacidade de adsorção de metano sintetizada até o presente. Na Figura 5.18 estão ilustradas as isotermas de adsorção para essas IRMOFs reproduzidas com o programa BIG_MAC com duas conformações diferentes para cada espaçador. Exemplificando, o espaçador 1,4-tetrabromobenzeno na conformação de maior energia (IRMOF-992-d0 com ângulo diédrico entre o tetrabromobenzeno e o carboxilato igual a 0°) é 125 kJ mol^{-1} menos estável que na conformação de menor energia (IRMOF-992-d90 com ângulo diédrico entre o tetrabromobenzeno e o carboxilato igual a 90°), segundo cálculos quânticos com método B3LYP/6-311++G**. A conformação IRMOF-992-d0 é menos estável devido à forte repulsão entre os átomos de bromo e os átomos de oxigênio do carboxilato, que fica minimizada na conformação IRMOF-992-d90. Portanto, experimentalmente, esperamos que a síntese da IRMOF-992 leve à conformação IRMOF-992-d90, a qual deve ser utilizada na determinação das isotermas de adsorção por simulações GCMC. Entretanto, DÜREN et al. (2004) parecem ter obtido as isotermas por simulação GCMC com a conformação IRMOF-992-d0 que superestima em $10 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$ a capacidade máxima de armazenamento de metano nessa IRMOF. Essa alteração conformacional também pode ter implicações no coeficiente de difusão do metano na IRMOF como discutido na seção anterior. O mesmo equívoco parece ter sido cometido na conformação do espaçador 1,4-antraceno-dicarboxilato e conseqüentemente na capacidade de adsorção da IRMOF-993. Portanto, apesar da inovação do trabalho de DÜREN et al. (2004), seus resultados quantitativos podem ser questionados, pois a utilização adequada da conformação dos espaçadores pode não ser relevante para outras propriedades, mas é importante para a determinação das isotermas de adsorção de gás natural.

Vale ressaltar que apesar da isoterma da IRMOF-993 ter ficado em boa concordância absoluta com a da literatura, o mesmo não ocorreu para a isoterma da IRMOF-992 devido aos parâmetros utilizados para os átomos de bromo. Entretanto, essa discordância não interfere na análise relativa entre duas conformações aqui apresentada.

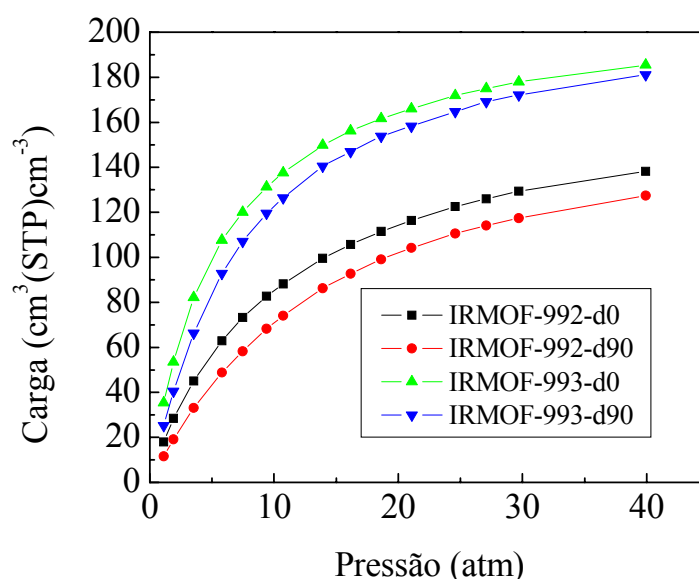


Figura 5.18. Isotermas de adsorção do metano simuladas para as IRMOF-992 (espaçador 1,4-tetrabromobenzeno-dicarboxilato) e IRMOF-993 (espaçador 9,10-antraceno-dicarboxilato) nas conformações menos estável (ângulo diédrico entre o benzeno e o carboxilato de 0°) e mais estável (ângulo diédrico entre o benzeno e o carboxilato de 90°), representadas respectivamente por **d0** e **d90**.

5.3.2. Análise do Campo de Força e da caixa de simulação

Simulações GCMC foram realizadas para a determinação das isotermas de adsorção em várias IRMOFs, com ênfase na dependência com os campos de força, bem como com a metodologia para se determinar as isotermas de adsorção de excesso.

As determinações das isotermas de adsorção do metano na IRMOF-1 com o método GCMC-OPLS foram realizadas com três caixas de simulação, CUB1, CUB2 e CUB3, em ordem crescente de tamanho. Os resultados obtidos mostram diferenças de no máximo 0,437%, o que indica que a caixa de simulação CUB1 sob condições periódicas representa as IRMOFs de forma apropriada no que se refere à adsorção.

A Tabela 5.9 mostra um exemplo do cálculo de *loading* de excesso da adsorção do metano na IRMOF-1 utilizando-se o campo de força OPLS. Como esperado, o *loading* de adsorção do átomo de hélio é pequeno quando comparado ao do metano. Este *loading* deve indicar a densidade de metano que ocuparia o espaço vazio dos poros da IRMOF-1.

Tabela 5.9. Isotermas de adsorção absoluta do metano, absoluta do átomo de hélio e de excesso da IRMOF-1, sendo calculada como a subtração da isoterma absoluta do metano pela do átomo de hélio, de acordo com o procedimento explicado na Figura 4.5. Método GCMC e campo de força OPLS.

Pressão (atm)	Loading IRMOF-1 (cm ³ (STP)cm ⁻³)		
	Absoluta / metano	Absoluta / hélio	excesso
1,12	9,13	0,85	8,27
1,902	15,60	1,48	14,12
3,532	28,83	2,72	26,11
5,81	46,18	4,46	41,72
7,471	58,66	5,74	52,92
9,39	73,18	7,21	65,98
10,73	82,99	8,21	74,78
13,923	105,37	10,62	94,75
16,17	119,37	12,28	107,09
18,63	133,36	14,16	119,20
21,06	146,02	15,97	130,05
24,59	162,19	18,52	143,67
27,08	172,24	20,38	151,86
29,71	181,94	22,28	159,66
39,93	211,24	29,54	181,70

Como o campo de força OPLS foi parametrizado para descrever as propriedades termodinâmicas de líquidos, portanto, é de se esperar que sua utilização para descrever isotermas de adsorção forneça resultados semi-quantitativos. De fato, na Figura 5.19 e nas Tabelas 5.10 e 5.11 observa-se a comparação entre a curva experimental e simulada com campo de força OPLS para as isotermas de adsorção das IRMOF-1 e IRMOF-6, com diferenças de 36% e 18%, respectivamente, em relação aos valores experimentais. Entretanto, nota-se que apesar dos valores serem superestimados pela simulação, a dependência da adsorção com a pressão é bem descrita pelo método GCMC-OPLS, pois o escalonamento (multiplicação) por um fator constante (0,71 e 0,84) reduz significativamente as diferenças, conforme ilustrado na Figura 5.19. Cabe ressaltar que, como estamos interessados em valores relativos julgamos que o método GCMC-OPLS

para comparações entre IRMOFs é adequado para realizar estas comparações e servir como ferramenta de seleção de potenciais novos materiais.

Comparamos as isotermas de adsorção da IRMOF-992 e IRMOF-993 simuladas na literatura com o campo de força DREIDING (DÜREN et al., 2004) e simuladas neste trabalho com o campo de força OPLS. Por coincidência, o valor da IRMOF-993 com espaçador antraceno-dicarboxilato forneceu resultados praticamente idênticos para os dois campos de força, mas os valores para a IRMOF-992 com espaçador tetrabromobenzeno-dicarboxilato desviaram entre si por aproximadamente 25%. Isso deve ter sido ocasionado pelos parâmetros OPLS usados para os átomos de bromo que foram os desenvolvidos para o íon brometo, e não para um átomo de bromo covalentemente ligado a um anel benzênico.

Realizamos também simulações GCMC com o campo de força DREIDING para a IRMOF-1 para comparar nossos resultados com o da literatura (DÜREN et al., 2004). Comparando as nossas simulações GCMC-DREIDING com as simuladas por DÜREN et al. (2004) com o mesmo campo de força, percebemos que nossos valores desviaram significativamente dos deles. Essa inconsistência provavelmente decorre do fato dos parâmetros usados por DÜREN et al. (2004) terem sido ajustados para concordar com os experimentais, apesar disso não ter sido comentado no artigo.

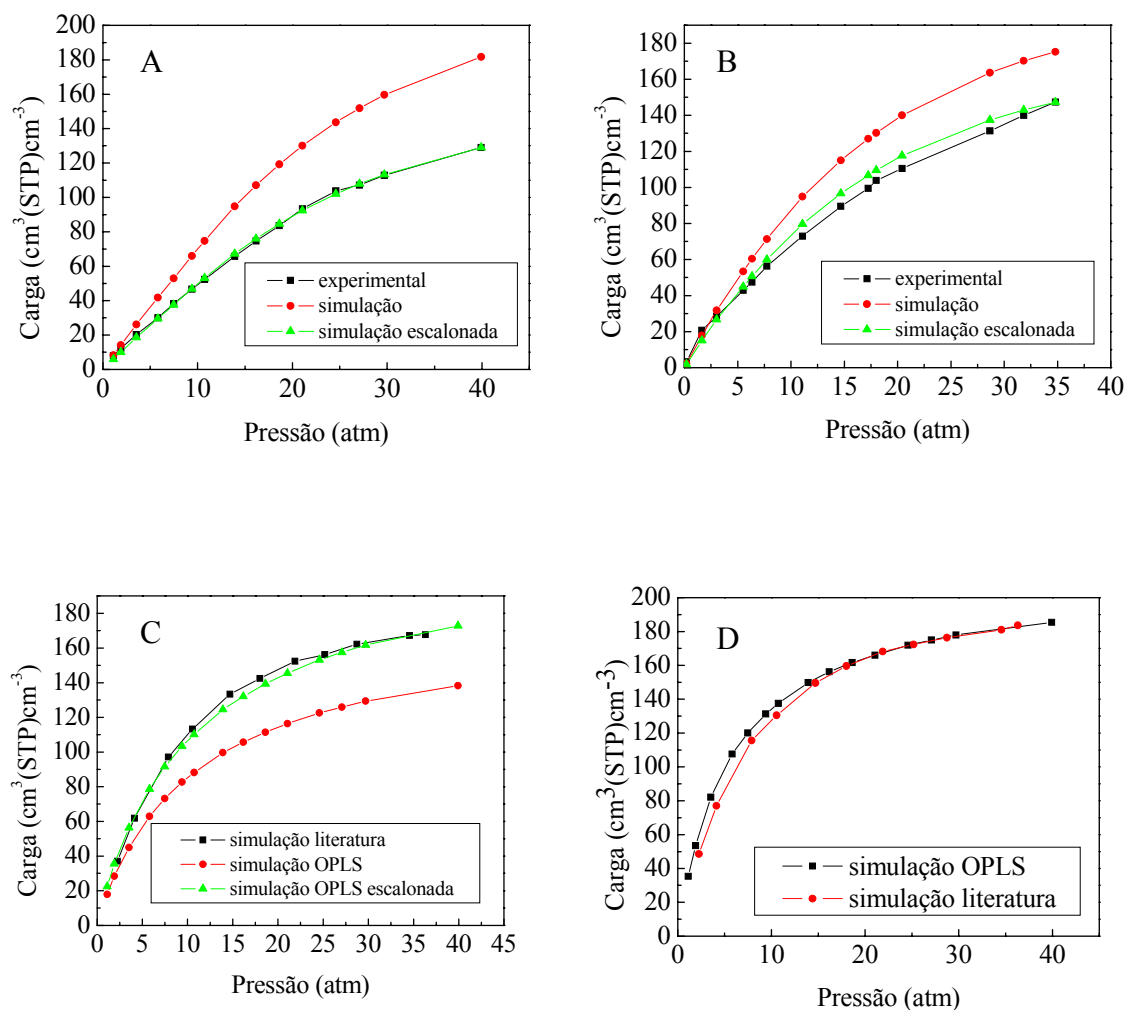


Figura 5.19. Isotermas de adsorção experimental e simuladas da IRMOF-1 incluindo o escalonamento (multiplicação pelo fator) de 0,71 no valor simulado para o ajuste ao valor experimental (A), isotermas de adsorção experimental e simuladas da IRMOF-6 incluindo o escalonamento (multiplicação pelo fator) de 0,84 no valor simulado para o ajuste ao valor experimental (B), isotermas de adsorção simuladas na literatura e neste trabalho (OPLS) da IRMOF-992 incluindo o escalonamento (multiplicação pelo fator) de 1,25 no valor simulado para o ajuste ao valor da literatura (C) e isotermas de adsorção simuladas na literatura e neste trabalho (OPLS) da IRMOF-993 (D).

Tabela 5.10. Isotermas de adsorção experimental e simuladas da IRMOF-1 incluindo o escalonamento (multiplicação pelo fator) de 0,71 no valor simulado para o ajuste ao valor experimental.

Pressão (atm)	<i>Loading</i> na IRMOF-1 (cm ³ (STP)cm ⁻³)		
	experimental	simulação	simulação escalonada
1,12	7,96	8,27	5,87
1,902	12,25	14,12	10,03
3,532	20,23	26,11	18,54
5,81	30,04	41,72	29,62
7,471	38,22	52,92	37,57
9,39	46,67	65,98	46,85
10,73	52,36	74,78	53,10
13,923	65,79	94,75	67,27
16,17	74,58	107,09	76,03
18,63	83,61	119,20	84,63
21,06	93,43	130,05	92,34
24,59	103,75	143,67	102,01
27,08	107,19	151,86	107,82
29,71	112,86	159,66	113,36
39,93	129,03	181,70	129,00

Tabela 5.11 Isotermas de adsorção experimental e simuladas da IRMOF-6 incluindo o escalonamento de 0,84 no valor simulado para o ajuste ao valor experimental.

Pressão (atm)	Loading na IRMOF-6 (cm ³ (STP)cm ⁻³)		
	experimental	simulação	simulação escalonada
0,20	3,25	2,23	1,88
1,65	20,75	17,85	15,00
3,03	28,4	31,73	26,65
5,53	42,91	53,38	44,84
6,35	47,42	60,39	50,73
7,74	56,26	71,36	59,94
11,08	72,95	94,88	79,70
14,67	89,51	115,04	96,63
17,25	99,41	127,01	106,69
17,99	103,9	130,28	109,43
20,43	110,44	140,01	117,61
28,65	131,27	163,58	137,40
31,84	139,94	170,20	142,97
34,81	147,32	175,19	147,16

A Figura 5.20 mostra uma diminuição da adsorção com a pressão quando esta é muito alta. Isso demonstra uma inconsistência na metodologia aqui empregada para altas pressões, que imaginamos ser decorrente do cálculo dos *loadings* de excesso pela subtração dos *loadings* absolutos do hélio. Uma perspectiva deste trabalho é a proposta de um método alternativo no cálculo de *loadings* de excesso, que consiste em se anular a parte atrativa do potencial de Lennard-Jones dos átomos para se calcular a isoterma de adsorção com a eliminação do termo de adsorção para o metano. Esse cálculo substituiria o cálculo de *loadings* absolutos do hélio e seria usado para calcular os *loadings* de excesso pela subtração dos *loading* com parte atrativa do potencial de Lennard-Jones nulas. Esse novo método de determinação de *loading* de excesso não causaria um aumento significativo do tempo computacional das simulações, sendo, portanto, viável.

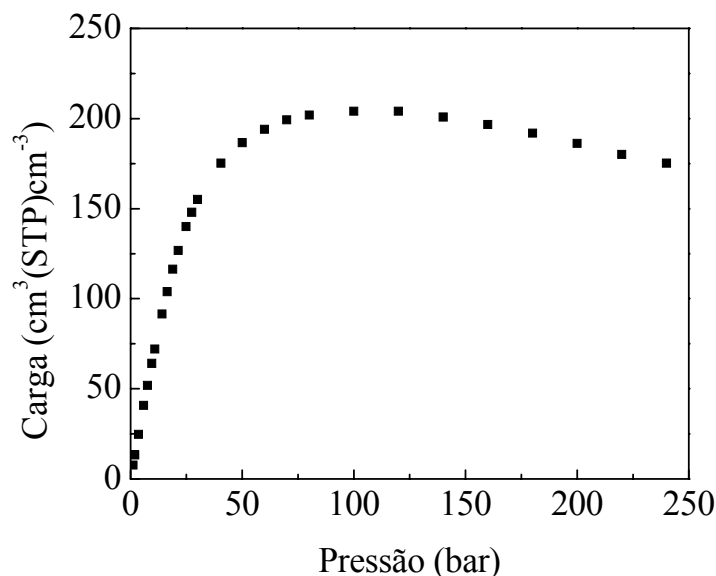


Figura 5.20. Isoterma de adsorção de excesso para a IRMOF-butino a altas pressões calculada pelo método de subtração dos *loadings* do hélio com GCMC-OPLS.

5.3.3. Proposta de Novos Materiais IRMOFs

Motivados pelas observações da dependência da adsorção com os parâmetros ϵ do campo de força, assim como com a densidade e tamanho da cavidade das MOFs, propusemos duas novas IRMOFs: uma baseada no espaçador 1,2,4,5-tetrazina-3,6-dicarboxilato denominada IRMOF-tetrazina, e a outra no espaçador but-2-inodiolato denominada IRMOF-butino, ilustrados na Figura 4.4. Os resultados para estas duas IRMOFs foram comparadas com os da IRMOF-6, que é a IRMOF de maior eficiência de adsorção sintetizada até o presente, e estão ilustrados na Figura 5.21. A proposta da IRMOF-tetrazina se deve ao fato dela ter maiores valores de parâmetro ϵ que a IRMOF-6 e a proposta da IRMOF-butino se deve ao fato dela ter maior densidade na cavidade que a IRMOF-6 levando a maiores interações por unidade de volume. A quantidade de moléculas de metano adsorvidas para cada pressão simulada está representada nas Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12. Nota-se que as simulações sugerem que a IRMOF-butino possui capacidade de adsorção menor, enquanto a IRMOF-tetrazina possui maior capacidade de adsorção que todas as IRMOFs atualmente sintetizadas ou propostas. Esse resultado pode ser explicado pela maior interação atrativa entre os átomos de nitrogênio e o metano (átomos unidos) quando comparada com as interações entre os átomos de carbono e metano das outras IRMOFs. Além disso, essa IRMOF possui

densidade baixa quando comparada com as outras IRMOFs com alta eficiência de adsorção. Por isso, sugerimos a síntese da IRMOF-tetrazina para a confirmação de sua maior capacidade de armazenamento de gás natural. Essa síntese pode ser facilmente realizada com a utilização do espaçador 1,2,4,5-tetrazina-3,6-dicarboxilato pelo mesmo procedimento usado para sintetizar as outras IRMOFs (YAGHI et al., 2003 e Eddaoudi et al., 2002a).

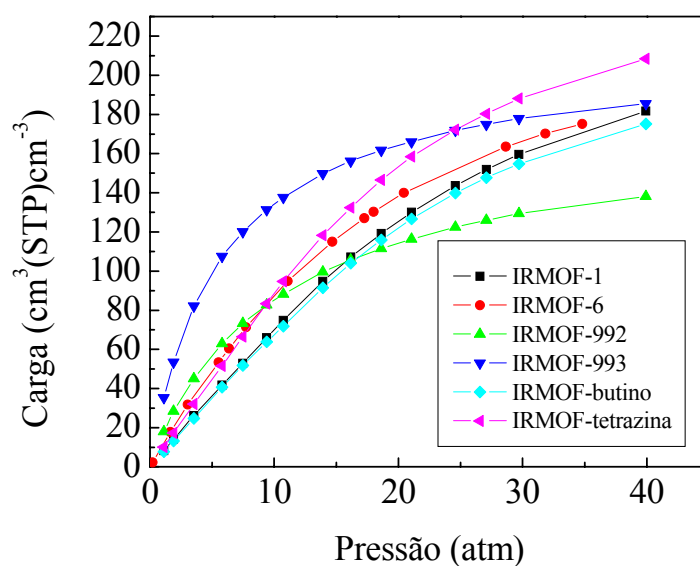


Figura 5.21. Isotermas de adsorção do metano simuladas para a **IRMOF-1**, **IRMOF-6**, **IRMOF-992**, **IRMOF-993** e para as IRMOFs de but-2-inodiolato (**IRMOF-butino**) e 1,2,4,5-tetrazina-3,6-dicarboxilato (**IRMOF-tetrazina**) propostas neste trabalho.

Tabela 5.12. Resultados dos *loadings* de excesso para as isotermas de adsorção do metano simuladas para a IRMOF-6 e para as IRMOFs de but-2-inodiolato (IRMOF-butino) e 1,2,4,5-tetrazina-3,6-dicarboxilato (IRMOF-tetrazina) propostas neste trabalho.

Pressão (atm)	<i>loading</i> (cm ³ (STP)cm ⁻³)			
	IRMOF-992	IRMOF-993	IRMOF-tetrazina	IRMOF-butino
1,12	17,96	35,34	7,67	10,04
1,90	28,44	53,45	13,18	17,23
3,53	45,01	82,15	24,67	32,02
5,81	62,94	107,60	40,73	51,60
7,47	73,21	120,06	51,79	66,49
9,39	82,65	131,31	63,91	83,40
10,73	88,14	137,58	71,88	94,66
13,92	99,59	149,82	91,51	118,33
16,17	105,66	156,25	104,02	132,42
18,63	111,45	161,65	115,91	146,54
21,06	116,36	165,98	126,69	158,50
24,59	122,51	171,93	139,91	172,13
27,08	125,95	174,94	147,67	180,27
29,71	129,33	177,95	154,76	188,11
39,93	138,22	185,48	175,14	208,41

5.3.4. Conclusões Parciais

Inicialmente, observamos a importância da determinação da conformação das MOFs antes da realização de simulações GCMC para obtenção quantitativa de suas isotermas de adsorção. Em seguida, ressaltamos a dependência das isotermas de adsorção com o campo de força escolhido, gerando resultados semi-quantitativos para a maioria dos campos de força. Entretanto, isso não é um problema para o *design* de novas MOFs, já que o importante são valores relativos de isotermas. Finalmente, ressaltamos a importância dos parâmetros ϵ para o aumento da quantidade absoluta adsorvida, daí uma perspectiva para este trabalho seria o *design* de novos espaçadores com átomos de enxofre substituindo os átomos de oxigênio e carbono, considerando que os átomos de enxofre apresentam valores de ϵ maiores, ou seja, maior interação atrativa com o gás.

6. Conclusões

O gás natural é principalmente armazenado em cilindros por sua compressão a altas pressões (205 atm), o que exige que essa compressão seja realizada em muitos estágios a um preço elevado. Uma alternativa para a diminuição dos custos e dos riscos do processo é armazenar o gás natural como uma fase adsorvida num material sólido poroso, pois a interação das moléculas de gás com o material possibilita que esse processo seja realizado a pressões bem mais baixas (36 atm). As zeólitas são exemplos típicos de materiais sólidos porosos utilizados para esta aplicação. Propomos neste trabalho novos materiais porosos como as zeólitas, denominados IRMOFs, com capacidade ainda mais elevada de armazenamento de gás natural.

Para isso, inicialmente realizamos uma análise conformacional dos espaçadores de diferentes IRMOFs por cálculos de química quântica e concluímos que substituintes diferentes levam a conformações diferentes (fora do plano), o que interfere na capacidade das IRMOFs de adsorverem gases.

Também investigamos mais detalhadamente a IRMOF-1, que tem um espaçador BDC (1,4-benzeno-dicarboxilato), realizando cálculos quânticos e simulações de dinâmica molecular do material. Os valores para os desvios quadráticos médios, distâncias e ângulos obtidos por simulação estão em ótima concordância com os dados experimentais, o que indica que o campo de força usado é adequado no tratamento da IRMOF-1 no que se refere à sua estrutura. Com este procedimento, estudamos a difusão de moléculas de metano e butanos dentro das cavidades da IRMOF-1 e percebemos que a mobilidade desses alcanos nos poros da IRMOF-1 diminui com o aumento de suas densidades. Em altas concentrações, a difusão das moléculas de metano e butanos na IRMOF-1 é similar à difusão destes alcanos como líquidos puros, o que indica que nessas concentrações deve-se ter fase líquida dentro da IRMOF-1. Os cálculos de dinâmica molecular também se mostraram apropriados para a obtenção dos sítios de adsorção das moléculas de metano e butanos na IRMOF-1. Os sítios de adsorção mais fortes para as moléculas de metano e butanos são os átomos de carbono 2, 3, 5 e 6 do benzeno, seguidos pelos átomos de carbono 1 e 4 do benzeno e então pelos átomos de oxigênio do espaçador orgânico BDC. Esses detalhes da interação molecular dos gases com o material IRMOF-1 são importantes para o desenvolvimento racional de novas IRMOFs usadas no armazenamento e transporte de gás natural e hidrogênio, com maior

eficiência que os até então sintetizados. Além disso, as diferenças obtidas entre os coeficientes de difusão do isobutano e n-butano, assim como entre as energias de adsorção, sugerem que as MOFs podem ser utilizadas para a separação destes isômeros.

Assim, propusemos neste trabalho duas novas IRMOFs com os espaçadores but-2-inodiolato e 1,2,4,5-tetrazina-3,6-dicarboxilato e obtivemos suas isotermas de adsorção usando o método de Monte Carlo Grã-Canônico para estimar a adsorção máxima de metano (principal constituinte do gás natural) possibilitada por essas novas IRMOFs. Os cálculos computacionais indicaram que a IRMOF-tetrazina de espaçador 1,2,4,5-tetrazina-3,6-dicarboxilato (Figura 4.4) deve ser mais eficiente no armazenamento de gás natural que todas as IRMOFs sintetizadas e propostas na literatura até o presente. Devido ao método de síntese das IRMOFs ser realizado por auto-montagem a partir da unidade Zn_4O através de síntese reticular, a síntese desses novos materiais deve ser similar à da IRMOF-1. Assim, recomendamos a síntese da IRMOF-tetrazina seguida da obtenção de sua isoterma de adsorção para a confirmação experimental de sua eficiente aplicação no armazenamento de gás natural.

Concluimos que a utilização do material poroso IRMOF-tetrazina desenvolvido neste trabalho para o armazenamento de gás natural poderia contribuir para a ampliação da utilização deste gás como fonte energética no Brasil. Adicionalmente, este trabalho exemplifica como a química computacional pode atuar na compreensão em escala molecular dos processos químicos relacionados à tecnologia de gás, economizando tempo e esforço de procedimentos experimentais.

7. Perspectivas

São várias as perspectivas que este trabalho de tese proporcionou dentre as possibilidades metodológicas e de aplicações, a saber,

i) utilização do método GCMD implementado no GROMACS (BERENDSEN et al., 1995) para determinar os efeitos de se utilizar o modelo flexível para a MOF quando se determinar isotermas de adsorção, principalmente em altos *loadings*;

ii) realizar um estudo quimiométrico multivariado para estabelecer relações qualitativas e quantitativas entre as propriedades microscópicas (parâmetros de campo de força, volume livre, densidade, entalpia de adsorção, etc) e os valores de adsorção máxima.

iii) aplicar a metodologia para novos espaçadores em que átomos de enxofre substituirão os átomos de carbono e oxigênio dos grupos carboxilatos, visando aumentar as interações atrativas desta região do espaçador;

iv) modificar o programa BIG_MAC de tal maneira a anular as interações atrativas metano-MOF, visando obter uma metodologia mais consistente para a determinação do excesso;

v) outros gases, outras MOFs, outras aplicações como, por exemplo, organo-catalisadores baseados em MOFs.

8. Bibliografia

ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th edition, John Wiley & Sons, New York (1990). Chapter XVI: *Adsorption of gases and vapors on solids*.

ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford (1987).

ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*, sixth edition, Oxford University Press (1999).

BARLETTE, V. E. & FREITAS, L. C. G. *Quim. Nova* **22**, 254 (1999).

BERENDSEN, H. J. C.; VANDERSPOEL, D. & VANDRUNEN, R. *Phys. Commun.* **91**, 43 (1995).

BRAGA, C. F. & LONGO, R. L. *J. Mol. Struct.-Theochem* **716**, 33 (2005).

BRENEMAN, C. M. & WIBERG, K. B. *J. Comput. Chem.* **11**, 361 (1990).

BRUNAUER, S.; DEMING, S.; DEMING, W. & TELLER, E. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).

CATLOW, C.R.A. *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites* Academic Press, London (1992).

CHIRLIAN, L. E. & FRANCL, M. M. *J. Comput. Chem.* **8**, 894 (1987).

CLAUSENA, H. F.; POULSENA, R. D.; BONDB, A. D.; CHEVALLIERA, M.-A. S. & IVERSENA, B. B. *Journal of Solid State Chemistry* **178**, 3342 (2005).

DAVIS, M. A. *Nature* **417**, 813 (2002).

DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F. & STEWART, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).

DINCĂ, M., DAILLY, A., LIU, Y., BROWN, C. M., NEUMANN, D. A. & LONG, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16876 (2006).

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London (1998).

DÜREN, T. & SNURR, R. Q. *J. Phys. Chem. B* **108**, 15703 (2004).

DÜREN, T.; SARKISOV, L.; YAGHI, O. M. & SNURR, R. Q. *Langmuir* **20**, 2683 (2004).

EDDAOUDI, M.; KIM, J.; ROSI, N.; VODAK, D.; WACHTER, J.; O'KEEFFE, M. & YAGHI, O. M., *Science* **295**, 469 (2002a).

EDDAOUDI, M.; KIM, J.; VODAK, D.; SUDIK, A.; WACHTER, J.; O'KEEFFE, M. & YAGHI, O. M., *PNAS* **99**, 4900 (2002b).

FALLAH-BAGHER-SHAIDAEI, H.; WANNERE, C. S.; CORMINBOEUF, C.; PUCHTA, R. & SCHLEYER, P. V. R. *Org. Let.* **8**, 863 (2006).

FORESMAN, J. B. & FRISCH, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* Gaussian Inc. Pittsburg, PA (1996).

FORSTER, P. M.; ECKERT, J.; HEIKEN, B. D.; PARISE, J. B.; YOON, J. W.; JHUNG, S. H.; CHANG, J.-S. & CHEETHAM, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16846 (2006).

FRENKEL, D. & SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation* Academic Press, San Diego (2002).

FROST, H. DÜREN, T. & SNURR R. Q. *J. Phys. Chem. B* **110**, 9565 (2006).
Gaussian 03, Revision C.02, M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY, JR., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ, & J. A. POPLE, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).

HARRIS, K. R. & TRAPPENIERS, N. *J. Phys.A* **104**, 262 (1980). TSUZUKI, S.; UCHIMARU, T.; TANABE, K.; KUWAJIMA, S. *J. Phys. Chem.* **98**, 1830 (1994). TSUZUKI, S.; UCHIMARU, T., TANABE, K., *Chem. Phys. Lett.* **287**, 327 (1998).

HEHRE, W. J., RADOM, L. SCHLEYER., P. v.R. & POPLE, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital theory*, John Wiley & Sons, United States of America (1986).

IMASE, T.; KAWAUCHI, S. & WATANABE, J. *Macromol. Theory Simul.* **10**, 434 (2001).

IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)
<http://iupac.org/publications/compendium/index.html> (22/06/2004).

- GOODBODY, S. J; WATANABE, K; MACGOWAN, D.; WALTON, J. P. R. B. & QUIRKE, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 1951 (1991).
- JIANG, J.W. & SANDLER, S. I. *Langmuir* **22**, 5702 (2006).
- JORGENSEN, W. L. "OPLS Force Fields". *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. SCHLEYER (editor-in-chief), John Wiley & Sons Ltd, Athens, USA, **3**:1986 (1998).
- KESANLI, B. & LIN, W. *Coord. Chem. Rev.* **246**, 305 (2003).
- KOCH, W. & HOLTHAUSEN M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Wiley-VCH, Germany (2001).
- LEE, S. H.; LEE, H. & PAK, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **18**, 478 (1997).
- LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M. & YAGHI, O. M. *Nature* **402**, 276 (1999).
- LÖWDIN, P.-O. *Journal of Chemical Physics* **21**, 374 (1953).
- MANCERA, R. L.; BUCKINGHAM, A. D. & SKIPPER, N. T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 2263 (1997).
- MARRONE, T. J.; RESAT, H.; HODGE, N.; CHANG, C. -H. & MCCAMMON, J. A. *Protein Science* **7**, 573 (1998).
- MCQUARRIE, D. A. & SIMON, J. D. *Physical Chemistry, A Molecular Approach*. University Science Books, Sausalito, California (1997).
- MYERS, A. L. & MONSON, P. A. *Langmuir*, **18**, 10261 (2002).
- MULLIKEN, R. S., *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- NI, Z. & MASEL, R. I. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12394 (2006).
- O'KEEFFE, M. & STUART, J. A. *Inorg. Chem.* **22**, 177 (1983).
- PARR, R. G & YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
- PAULING, L. C. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; An Introduction to Modern Structural Chemistry*. George Fisher Baker Non-Resident Lec by Hardcover (1960).
- PETERSON, V. K., LIU, Y., BROWN, C. M. & KEPERT, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15578 (2006).
- RAKITIN, A. R. & PACK, G. R. *Lang.* **21**, 837 (2005).

- REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD F. *Journal Of Chemical Physics* **83**, 735 (1985).
- ROSI, N. L., ECKERT, J., EDDAOUDI, M., VODAK, D. T., KIM, J., O'KEEFFE, M. & YAGHI, O. M. *Science* **300**, 1127 (2003).
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J. & SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London (1999).
- ROWSELL, J. L.C. & YAGHI, O. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **73**, 3 (2004).
- SAGARA, T.; KLASSEN, J. & GANZ, E. *J. Chem. Phys.* **121**, 12543 (2004).
- SARKISOV, L.; DUREN, T. & SNURR, R. Q. *Mol. Phys.* **102**, 211 (2004).
- SKOULIDAS, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1356 (2004).
- SVENSSON, M.; HUMBEL, S.; FROESE, R. D. J.; MATSUBARA, T.; SIEBER, S. & MOROKUMA, K. *J. Phys. Chem.*, **100**, 19357 (1996).
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B. & GOME, A. S. *Quim. Nova* **24**, 808 (2001).
- TSUJI, T.; TAKEUCHI, H.; EGAWA, T. & KONOAKA, S. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6381 (2001).
- VAN GUSTEREN, W. F.; BILLITER, S. R.; EISING, A. A.; HUNENBERGER, P.H.; KRUGER, P.; MARK, A. E.; SCOTT, W. R. P. & TIRONI, I. G.; *Biomolecular Simulation: The GROMOS96 Manual and User Guide*, BIOMOS b. v., Zurich, (1996). <http://www.igc.ethz.ch/gromos-docs/index.html> (22/06/2004).
- VIANA, J. D. M, FAZZIO, A. & CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A.V.; BULOW, M. & WANG, Q. M. *Nano Letter* **3**, 713 (2003).
- VLUGT, T.J.H.; KRISHNA, R. & SMIT, B. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1102 (1999). SMIT, B. & SIEPMANN, J. I. *J. Phys. Chem.* **98**, 8442 (1994). SMIT, B.; KARABORNI S. & SIEPMANN, J. I. *J. Chem. Phys.* **102**, 2126, (1995). erratum: *J. Chem. Phys.* **109**, 352, (1998). BIG_MAC, Configurational-Bias Monte Carlo Of Linear Alkanes Copyright (C) 2000 by THIJS J. H. VLUGT & BEREND SMIT, Version 1.0, April 12 2000, Contact: tampert@its.chem.uva.nl, <http://molsim.chem.uva.nl>.
- WARD, M. D. *Science* **300**, 1104 (2003).
- WRZALIK, R.; MERKEL, K. & KOCOT, A. *J. Mol. Model.* **9**, 248 (2003).
- YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; KANATZIDIS, M. *Journal of State Chemistry* **152**, 1 (2000).

YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M. & KIM, J. *Nature* **423**, 705 (2003).

YANG, Q. & ZHONG, C. *J. Phys. Chem. B*, 109, 11862 (2005).

ZAWOROTKO, M. J. *Nature* **402**, 242 (1999).

Apêndice 1: Arquivos de entrada dos cálculos

Apresentamos a seguir o arquivo de entrada do cálculo B3LYP para a otimização da geometria do composto $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{-CO}_2)_6$ a partir da estrutura cristalográfica da IRMOF-1.

```
# B3LYP/6-311G* opt=(z-matrix,loose)

Otimização de geometria do modelo

0 1
O
Zn 1 R1
Zn 1 R1 2 A1
Zn 1 R1 2 A1 3 D1
Zn 1 R1 2 A1 4 D1
O 2 R2 1 A2 3 D2
O 2 R2 1 A2 4 D2
O 2 R2 1 A2 5 D2
O 3 R2 1 A2 2 D2
O 3 R2 1 A2 4 D2
O 3 R2 1 A2 5 D2
O 4 R2 1 A2 2 D2
O 4 R2 1 A2 3 D2
O 4 R2 1 A2 5 D2
O 5 R2 1 A2 2 D2
O 5 R2 1 A2 3 D2
O 5 R2 1 A2 4 D2
C 1 R3 2 A3 4 D2
C 1 R3 2 A3 3 D2
C 1 R3 2 A3 5 D2
C 1 R3 3 A3 4 D2
C 1 R3 3 A3 5 D2
C 1 R3 4 A3 5 D2
C 1 R4 2 A3 4 D2
C 1 R4 2 A3 3 D2
C 1 R4 2 A3 5 D2
C 1 R4 3 A3 4 D2
C 1 R4 3 A3 5 D2
C 1 R4 4 A3 5 D2
H 24 R5 18 A4 16 D0
H 24 R6 18 A5 30 D3
H 24 R6 18 A5 30 D4
H 25 R7 19 A4 9 D0
H 25 R8 19 A5 33 D3
H 25 R9 19 A5 33 D4
H 26 R10 20 A4 15 D0
H 26 R11 20 A5 36 D3
H 26 R12 20 A5 36 D4
H 27 R7 21 A4 10 D0

H 27 R9 21 A5 39 D3
H 27 R8 21 A5 39 D4
H 28 R5 22 A4 16 D0
H 28 R6 22 A5 42 D3
H 28 R6 22 A5 42 D4
H 29 R10 23 A4 17 D0
H 29 R12 23 A5 45 D3
H 29 R11 23 A5 45 D4

Variables:
R1=1.941
R2=1.922
R3=3.581
R4=5.067
R5=1.090
R6=1.090
R7=1.091
R8=1.092
R9=1.093
R10=1.094
R11=1.095
R12=1.096
A2=112.55
A4=109.8
A5=109.6
D0=0.0
D3=120.0
D4=240.0

Constants:
A1=109.4712206
A3=54.7356103
D1=120.0
D2=0.0
```

A seguir temos o arquivo de entrada do cálculo B3LYP para a obtenção de cargas CHELPG após a otimização de geometria do composto $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{-CO}_2)_6$, onde o raio de Breneman do átomo de zinco, que não está disponível no programa GAUSSIAN98, foi escolhido como sendo o seu raio iônico.

```
#p B3LYP/6-311G*
pop=(chelpg,readradii)
```

Cálculo CHELPG do composto

```
0 1
O
Zn 1 R1
Zn 1 R1 2 A1
Zn 1 R1 2 A1 3 D1
Zn 1 R1 2 A1 4 D1
O 2 R2 1 A2 3 D2
O 2 R2 1 A2 4 D2
O 2 R2 1 A2 5 D2
O 3 R2 1 A2 2 D2
O 3 R2 1 A2 4 D2
O 3 R2 1 A2 5 D2
O 4 R2 1 A2 2 D2
O 4 R2 1 A2 3 D2
O 4 R2 1 A2 5 D2
O 5 R2 1 A2 2 D2
O 5 R2 1 A2 3 D2
O 5 R2 1 A2 4 D2
C 1 R3 2 A3 4 D2
C 1 R3 2 A3 3 D2
C 1 R3 2 A3 5 D2
C 1 R3 3 A3 4 D2
C 1 R3 3 A3 5 D2
C 1 R3 4 A3 5 D2
C 1 R4 2 A3 4 D2
C 1 R4 2 A3 3 D2
C 1 R4 3 A3 4 D2
C 1 R4 3 A3 5 D2
C 1 R4 4 A3 5 D2
H 24 R5 18 A4 16 D0
H 24 R6 18 A5 30 D3
H 24 R6 18 A5 30 D4
H 25 R7 19 A4 9 D0
H 25 R8 19 A5 33 D3
```

```
H 25 R9 19 A5 33 D4
H 26 R10 20 A4 15 D0
H 26 R11 20 A5 36 D3
H 26 R12 20 A5 36 D4
H 27 R7 21 A4 10 D0
H 27 R9 21 A5 39 D3
H 27 R8 21 A5 39 D4
H 28 R5 22 A4 16 D0
H 28 R6 22 A5 42 D3
H 28 R6 22 A5 42 D4
H 29 R10 23 A4 17 D0
H 29 R12 23 A5 45 D3
H 29 R11 23 A5 45 D4
```

Variables:

```
R1=1.97233124
R2=1.95322282
R3=3.60765199
R4=5.11811775
R5=1.08758821
R6=1.09248047
R7=1.08759588
R8=1.09247293
R9=1.09247188
R10=1.08757596
R11=1.09246864
R12=1.09246077
A2=110.79451015
A4=111.07025984
A5=109.47027521
D0=-0.06481357
D3=121.61103215
D4=238.3848806
```

Constants:

```
A1=109.4712206
A3=54.7356103
D1=120.0
D2=0.0
```

Zn 0.74

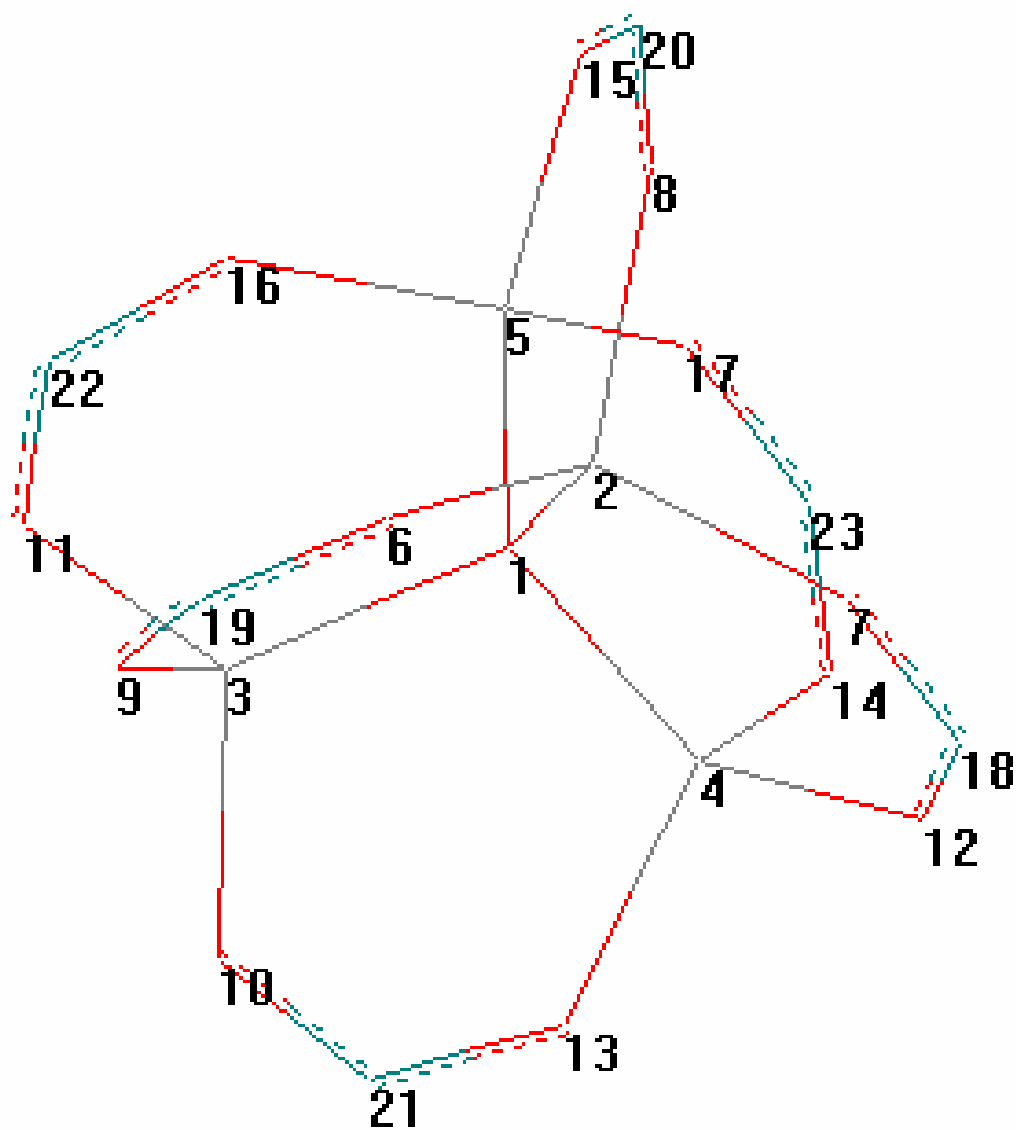


Figura A.1. Visualização do número correspondente a cada átomo usado nos cálculos B3LYP do composto $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$.

A seguir mostramos uma caixa de simulação em coordenadas internas para a MOF-5=IRMOF-1 para rodar o programa de Monte Carlo Grã-Canônico.

O	O 22 R3 4 A112 23 D0
O 1 R1	O 23 R3 4 A112 22 D0
O 2 R1 1 A90	O 19 R3 3 A112 20 D0
O 1 R1 2 A90 3 D0	O 20 R3 3 A112 19 D0
O 1 R1 2 A90 3 D90	O 34 R3 7 A112 36 D0
O 2 R1 1 A90 5 D0	O 36 R3 7 A112 34 D0
O 6 R1 2 A90 3 D0	O 13 R3 2 A112 16 D0
O 7 R1 6 A90 5 D0	O 16 R3 2 A112 13 D0
Zn 1 R2 2 A54 3 D45	O 9 R3 1 A112 11 D0
Zn 1 R2 9 A109 2 D0	O 11 R3 1 A112 9 D0
Zn 1 R2 9 A109 10 D120	O 9 R3 1 A112 10 D0
Zn 1 R2 9 A109 11 D120	O 10 R3 1 A112 9 D0
Zn 2 R2 1 A54 9 D0	O 15 R3 2 A112 16 D0
Zn 2 R2 13 A109 1 D0	O 16 R3 2 A112 15 D0
Zn 2 R2 13 A109 14 D120	O 25 R3 5 A112 29 D0
Zn 2 R2 13 A109 15 D120	O 28 R3 5 A112 25 D0
Zn 3 R2 2 A54 13 D0	O 30 R3 6 A112 32 D0
Zn 3 R2 17 A109 2 D0	O 32 R3 6 A112 30 D0
Zn 3 R2 17 A109 18 D120	O 18 R3 3 A112 19 D0
Zn 3 R2 17 A109 19 D120	O 19 R3 3 A112 18 D0
Zn 4 R2 3 A54 17 D0	O 21 R3 4 A112 22 D0
Zn 4 R2 21 A109 3 D0	O 22 R3 4 A112 21 D0
Zn 4 R2 21 A109 22 D120	O 34 R3 7 A112 35 D0
Zn 4 R2 21 A109 23 D120	O 35 R3 7 A112 34 D0
Zn 5 R2 1 A54 9 D0	O 37 R3 8 A112 39 D0
Zn 5 R2 25 A109 1 D0	O 39 R3 8 A112 37 D0
Zn 5 R2 25 A109 26 D120	O 10 R3 1 A112 11 D0
Zn 5 R2 25 A109 27 D120	O 11 R3 1 A112 10 D0
Zn 6 R2 2 A54 13 D0	O 14 R3 2 A112 16 D0
Zn 6 R2 29 A109 2 D0	O 16 R3 2 A112 14 D0
Zn 6 R2 29 A109 30 D120	O 25 R3 5 A112 26 D0
Zn 6 R2 29 A109 31 D120	O 26 R3 5 A112 25 D0
Zn 7 R2 3 A54 17 D0	O 29 R3 6 A112 30 D0
Zn 7 R2 33 A109 3 D0	O 30 R3 6 A112 29 D0
Zn 7 R2 33 A109 34 D120	O 18 R3 3 A112 20 D0
Zn 7 R2 33 A109 35 D120	O 20 R3 3 A112 18 D0
Zn 8 R2 4 A54 21 D0	O 22 R3 4 A112 24 D0
Zn 8 R2 37 A109 4 D0	O 24 R3 4 A112 22 D0
Zn 8 R2 37 A109 38 D120	O 33 R3 7 A112 34 D0
Zn 8 R2 37 A109 39 D120	O 34 R3 7 A112 33 D0
O 25 R3 5 A112 27 D0	O 37 R3 8 A112 38 D0
O 27 R3 5 A112 25 D0	O 38 R3 8 A112 37 D0
O 38 R3 8 A112 39 D0	C 67 R4 21 A129 4 D0
O 39 R3 8 A112 38 D0	C 57 R4 9 A129 1 D0
O 29 R3 6 A112 32 D0	C 59 R4 15 A129 2 D0
O 32 R3 6 A112 29 D0	C 61 R4 25 A129 5 D0

C 63 R4 30 A129 6 D0
 C 65 R4 18 A129 3 D0
 C 69 R4 34 A129 7 D0
 C 71 R4 37 A129 8 D0
 C 77 R4 25 A129 5 D0
 C 79 R4 29 A129 6 D0
 C 85 R4 33 A129 7 D0
 C 87 R4 37 A129 8 D0
 C 73 R4 10 A129 1 D0
 C 75 R4 14 A129 2 D0
 C 81 R4 18 A129 3 D0
 C 83 R4 22 A129 4 D0
 C 43 R4 38 A129 8 D0
 C 47 R4 22 A129 4 D0
 C 49 R4 19 A129 3 D0
 C 51 R4 34 A129 7 D0
 C 41 R4 25 A129 5 D0
 C 45 R4 29 A129 6 D0
 C 53 R4 13 A129 2 D0
 C 55 R4 9 A129 1 D0
 C 91 R5 59 A243 2 D0
 C 93 R5 63 A243 6 D0
 C 94 R5 65 A243 3 D0
 C 95 R5 69 A243 7 D0
 C 90 R5 57 A243 1 D0
 C 92 R5 61 A243 5 D0
 C 96 R5 71 A243 8 D0
 C 89 R5 67 A243 4 D0
 C 97 R5 77 A243 5 D0
 C 98 R5 79 A243 6 D0
 C 99 R5 85 A243 7 D0
 C 100 R5 87 A243 8 D0
 C 101 R5 73 A243 1 D0
 C 102 R5 75 A243 2 D0
 C 103 R5 81 A243 3 D0
 C 104 R5 83 A243 4 D0
 C 105 R5 43 A243 8 D0
 C 106 R5 47 A243 4 D0
 C 107 R5 49 A243 3 D0
 C 108 R5 51 A243 7 D0
 C 109 R5 41 A243 5 D0
 C 110 R5 45 A243 6 D0
 C 111 R5 53 A243 2 D0
 C 112 R5 55 A243 1 D0
 C 91 R6 59 A243 2 D0
 C 93 R6 63 A243 6 D0
 C 94 R6 65 A243 3 D0
 C 95 R6 69 A243 7 D0
 C 90 R6 57 A243 1 D0
 C 92 R6 61 A243 5 D0

C 96 R6 71 A243 8 D0
 C 89 R6 67 A243 4 D0
 C 97 R6 77 A243 5 D0
 C 98 R6 79 A243 6 D0
 C 99 R6 85 A243 7 D0
 C 100 R6 87 A243 8 D0
 C 101 R6 73 A243 1 D0
 C 102 R6 75 A243 2 D0
 C 103 R6 81 A243 3 D0
 C 104 R6 83 A243 4 D0
 C 105 R6 43 A243 8 D0
 C 106 R6 47 A243 4 D0
 C 107 R6 49 A243 3 D0
 C 108 R6 51 A243 7 D0
 C 109 R6 41 A243 5 D0
 C 110 R6 45 A243 6 D0
 C 111 R6 53 A243 2 D0
 C 112 R6 55 A243 1 D0
 C 91 R7 59 A243 2 D0
 C 93 R7 63 A243 6 D0
 C 94 R7 65 A243 3 D0
 C 95 R7 69 A243 7 D0
 C 90 R7 57 A243 1 D0
 C 92 R7 61 A243 5 D0
 C 96 R7 71 A243 8 D0
 C 89 R7 67 A243 4 D0
 C 97 R7 77 A243 5 D0
 C 98 R7 79 A243 6 D0
 C 99 R7 85 A243 7 D0
 C 100 R7 87 A243 8 D0
 C 101 R7 73 A243 1 D0
 C 102 R7 75 A243 2 D0
 C 103 R7 81 A243 3 D0
 C 104 R7 83 A243 4 D0
 C 105 R7 43 A243 8 D0
 C 106 R7 47 A243 4 D0
 C 107 R7 49 A243 3 D0
 C 108 R7 51 A243 7 D0
 C 109 R7 41 A243 5 D0
 C 110 R7 45 A243 6 D0
 C 111 R7 53 A243 2 D0
 C 112 R7 55 A243 1 D0
 O 91 R8 59 A253 2 D0
 O 93 R8 63 A253 6 D0
 O 94 R8 65 A253 3 D0
 O 95 R8 69 A253 7 D0
 O 90 R8 57 A253 1 D0
 O 92 R8 61 A253 5 D0
 O 96 R8 71 A253 8 D0
 O 89 R8 67 A253 4 D0

O 97 R8 77 A253 5 D0
 O 98 R8 79 A253 6 D0
 O 99 R8 85 A253 7 D0
 O 100 R8 87 A253 8 D0
 O 101 R8 73 A253 1 D0
 O 102 R8 75 A253 2 D0
 O 103 R8 81 A253 3 D0
 O 104 R8 83 A253 4 D0
 O 105 R8 43 A253 8 D0
 O 106 R8 47 A253 4 D0
 O 107 R8 49 A253 3 D0
 O 108 R8 51 A253 7 D0
 O 109 R8 41 A253 5 D0
 O 110 R8 45 A253 6 D0
 O 111 R8 53 A253 2 D0
 O 112 R8 55 A253 1 D0
 O 91 R8 59 A232 2 D0
 O 93 R8 63 A232 6 D0
 O 94 R8 65 A232 3 D0
 O 95 R8 69 A232 7 D0
 O 90 R8 57 A232 1 D0
 O 92 R8 61 A232 5 D0
 O 96 R8 71 A232 8 D0
 O 89 R8 67 A232 4 D0
 O 97 R8 77 A232 5 D0
 O 98 R8 79 A232 6 D0
 O 99 R8 85 A232 7 D0
 O 100 R8 87 A232 8 D0
 O 101 R8 73 A232 1 D0
 O 102 R8 75 A232 2 D0
 O 103 R8 81 A232 3 D0
 O 104 R8 83 A232 4 D0
 O 105 R8 43 A232 8 D0
 O 106 R8 47 A232 4 D0
 O 107 R8 49 A232 3 D0
 O 108 R8 51 A232 7 D0
 O 109 R8 41 A232 5 D0
 O 110 R8 45 A232 6 D0
 O 111 R8 53 A232 2 D0
 O 112 R8 55 A232 1 D0
 XX 91 R9 2 A90 59 D0
 XX 93 R9 6 A90 63 D0
 XX 94 R9 3 A90 65 D0
 XX 95 R9 7 A90 69 D0
 XX 90 R9 1 A90 57 D0
 XX 92 R9 5 A90 61 D0
 XX 96 R9 8 A90 71 D0
 XX 89 R9 4 A90 67 D0
 XX 97 R9 5 A90 77 D0
 XX 98 R9 6 A90 79 D0

XX 99 R9 7 A90 85 D0
 XX 100 R9 8 A90 87 D0
 XX 101 R9 1 A90 73 D0
 XX 102 R9 2 A90 75 D0
 XX 103 R9 3 A90 81 D0
 XX 104 R9 4 A90 83 D0
 XX 105 R9 8 A90 43 D0
 XX 106 R9 4 A90 47 D0
 XX 107 R9 3 A90 49 D0
 XX 108 R9 7 A90 51 D0
 XX 109 R9 5 A90 41 D0
 XX 110 R9 6 A90 45 D0
 XX 111 R9 2 A90 53 D0
 XX 112 R9 1 A90 55 D0
 C 113 R10 91 A120 233 D0
 C 114 R10 93 A120 234 D0
 C 115 R10 94 A120 235 D0
 C 116 R10 95 A120 236 D0
 C 117 R10 90 A120 237 D0
 C 118 R10 92 A120 238 D0
 C 119 R10 96 A120 239 D0
 C 120 R10 89 A120 240 D0
 C 121 R10 97 A120 241 D0
 C 122 R10 98 A120 242 D0
 C 123 R10 99 A120 243 D0
 C 124 R10 100 A120 244 D0
 C 125 R10 101 A120 245 D0
 C 126 R10 102 A120 246 D0
 C 127 R10 103 A120 247 D0
 C 128 R10 104 A120 248 D0
 C 129 R10 105 A120 249 D0
 C 130 R10 106 A120 250 D0
 C 131 R10 107 A120 251 D0
 C 132 R10 108 A120 252 D0
 C 133 R10 109 A120 253 D0
 C 134 R10 110 A120 254 D0
 C 135 R10 111 A120 255 D0
 C 136 R10 112 A120 256 D0
 C 113 R10 91 A239 233 D0
 C 114 R10 93 A239 234 D0
 C 115 R10 94 A239 235 D0
 C 116 R10 95 A239 236 D0
 C 117 R10 90 A239 237 D0
 C 118 R10 92 A239 238 D0
 C 119 R10 96 A239 239 D0
 C 120 R10 89 A239 240 D0
 C 121 R10 97 A239 241 D0
 C 122 R10 98 A239 242 D0
 C 123 R10 99 A239 243 D0
 C 124 R10 100 A239 244 D0

C 125 R10 101 A239 245 D0
 C 126 R10 102 A239 246 D0
 C 127 R10 103 A239 247 D0
 C 128 R10 104 A239 248 D0
 C 129 R10 105 A239 249 D0
 C 130 R10 106 A239 250 D0
 C 131 R10 107 A239 251 D0
 C 132 R10 108 A239 252 D0
 C 133 R10 109 A239 253 D0
 C 134 R10 110 A239 254 D0
 C 135 R10 111 A239 255 D0
 C 136 R10 112 A239 256 D0
 C 113 R11 91 A150 233 D0
 C 114 R11 93 A150 234 D0
 C 115 R11 94 A150 235 D0
 C 116 R11 95 A150 236 D0
 C 117 R11 90 A150 237 D0
 C 118 R11 92 A150 238 D0
 C 119 R11 96 A150 239 D0
 C 120 R11 89 A150 240 D0
 C 121 R11 97 A150 241 D0
 C 122 R11 98 A150 242 D0
 C 123 R11 99 A150 243 D0
 C 124 R11 100 A150 244 D0
 C 125 R11 101 A150 245 D0
 C 126 R11 102 A150 246 D0
 C 127 R11 103 A150 247 D0
 C 128 R11 104 A150 248 D0
 C 129 R11 105 A150 249 D0
 C 130 R11 106 A150 250 D0
 C 131 R11 107 A150 251 D0
 C 132 R11 108 A150 252 D0
 C 133 R11 109 A150 253 D0
 C 134 R11 110 A150 254 D0
 C 135 R11 111 A150 255 D0
 C 136 R11 112 A150 256 D0
 C 113 R11 91 A209 233 D0
 C 114 R11 93 A209 234 D0
 C 115 R11 94 A209 235 D0
 C 116 R11 95 A209 236 D0
 C 117 R11 90 A209 237 D0
 C 118 R11 92 A209 238 D0
 C 119 R11 96 A209 239 D0
 C 120 R11 89 A209 240 D0
 C 121 R11 97 A209 241 D0
 C 122 R11 98 A209 242 D0
 C 123 R11 99 A209 243 D0
 C 124 R11 100 A209 244 D0
 C 125 R11 101 A209 245 D0
 C 126 R11 102 A209 246 D0

C 127 R11 103 A209 247 D0
 C 128 R11 104 A209 248 D0
 C 129 R11 105 A209 249 D0
 C 130 R11 106 A209 250 D0
 C 131 R11 107 A209 251 D0
 C 132 R11 108 A209 252 D0
 C 133 R11 109 A209 253 D0
 C 134 R11 110 A209 254 D0
 C 135 R11 111 A209 255 D0
 C 136 R11 112 A209 256 D0
 H 113 R12 91 A96 233 D0
 H 114 R12 93 A96 234 D0
 H 115 R12 94 A96 235 D0
 H 116 R12 95 A96 236 D0
 H 117 R12 90 A96 237 D0
 H 118 R12 92 A96 238 D0
 H 119 R12 96 A96 239 D0
 H 120 R12 89 A96 240 D0
 H 121 R12 97 A96 241 D0
 H 122 R12 98 A96 242 D0
 H 123 R12 99 A96 243 D0
 H 124 R12 100 A96 244 D0
 H 125 R12 101 A96 245 D0
 H 126 R12 102 A96 246 D0
 H 127 R12 103 A96 247 D0
 H 128 R12 104 A96 248 D0
 H 129 R12 105 A96 249 D0
 H 130 R12 106 A96 250 D0
 H 131 R12 107 A96 251 D0
 H 132 R12 108 A96 252 D0
 H 133 R12 109 A96 253 D0
 H 134 R12 110 A96 254 D0
 H 135 R12 111 A96 255 D0
 H 136 R12 112 A96 256 D0
 H 113 R12 91 A263 233 D0
 H 114 R12 93 A263 234 D0
 H 115 R12 94 A263 235 D0
 H 116 R12 95 A263 236 D0
 H 117 R12 90 A263 237 D0
 H 118 R12 92 A263 238 D0
 H 119 R12 96 A263 239 D0
 H 120 R12 89 A263 240 D0
 H 121 R12 97 A263 241 D0
 H 122 R12 98 A263 242 D0
 H 123 R12 99 A263 243 D0
 H 124 R12 100 A263 244 D0
 H 125 R12 101 A263 245 D0
 H 126 R12 102 A263 246 D0
 H 127 R12 103 A263 247 D0
 H 128 R12 104 A263 248 D0

H 129 R12 105 A263 249 D0
 H 130 R12 106 A263 250 D0
 H 131 R12 107 A263 251 D0
 H 132 R12 108 A263 252 D0
 H 133 R12 109 A263 253 D0
 H 134 R12 110 A263 254 D0
 H 135 R12 111 A263 255 D0
 H 136 R12 112 A263 256 D0
 H 113 R13 91 A141 233 D0
 H 114 R13 93 A141 234 D0
 H 115 R13 94 A141 235 D0
 H 116 R13 95 A141 236 D0
 H 117 R13 90 A141 237 D0
 H 118 R13 92 A141 238 D0
 H 119 R13 96 A141 239 D0
 H 120 R13 89 A141 240 D0
 H 121 R13 97 A141 241 D0
 H 122 R13 98 A141 242 D0
 H 123 R13 99 A141 243 D0
 H 124 R13 100 A141 244 D0
 H 125 R13 101 A141 245 D0
 H 126 R13 102 A141 246 D0
 H 127 R13 103 A141 247 D0
 H 128 R13 104 A141 248 D0
 H 129 R13 105 A141 249 D0
 H 130 R13 106 A141 250 D0
 H 131 R13 107 A141 251 D0
 H 132 R13 108 A141 252 D0
 H 133 R13 109 A141 253 D0
 H 134 R13 110 A141 254 D0
 H 135 R13 111 A141 255 D0
 H 136 R13 112 A141 256 D0
 H 113 R13 91 A218 233 D0
 H 114 R13 93 A218 234 D0
 H 115 R13 94 A218 235 D0
 H 116 R13 95 A218 236 D0
 H 117 R13 90 A218 237 D0
 H 118 R13 92 A218 238 D0
 H 119 R13 96 A218 239 D0
 H 120 R13 89 A218 240 D0
 H 121 R13 97 A218 241 D0
 H 122 R13 98 A218 242 D0
 H 123 R13 99 A218 243 D0
 H 124 R13 100 A218 244 D0
 H 125 R13 101 A218 245 D0

H 126 R13 102 A218 246 D0
 H 127 R13 103 A218 247 D0
 H 128 R13 104 A218 248 D0
 H 129 R13 105 A218 249 D0
 H 130 R13 106 A218 250 D0
 H 131 R13 107 A218 251 D0
 H 132 R13 108 A218 252 D0
 H 133 R13 109 A218 253 D0
 H 134 R13 110 A218 254 D0
 H 135 R13 111 A218 255 D0
 H 136 R13 112 A218 256 D0

Variables:

R1=12.9158

A90=90

D0=0.0

D90=90.0

R2=1.941

A54=54.7356103

D45=45.0

A109=109.4712206

D120=120.0

R3=1.92182

A112=112.62

R4=1.3041

A129=129.396

R5=1.485

A243=243.25

R6=4.26496

R7=5.74986

R8=6.44285

A253=253.663

A232=232.837

R9=2.0

R10=1.3885

A120=120.035

A239=239.965

R11=2.40659

A150=150.034

A209=209.9658

R12=2.01878

A96=96.6279

A263=263.3719

R13=3.24154

A141=141.785

A218=218.2156

Apêndice 2: Conversão de Unidades

Mostraremos abaixo os principais procedimentos de conversão de unidade usados na obtenção das isotermas de adsorção para a IRMOF-1.

$$\frac{mmol (CH_4 - \text{gás ideal} - STP)}{g (IRMOF - 1)} \Leftrightarrow 13,4 \frac{cm^3}{cm^3} \quad (A.1)$$

$$\frac{molécula (CH_4 - \text{gás ideal} - STP)}{célula unitária (IRMOF - 1)} \Leftrightarrow 3,7 \frac{cm^3}{g} \Leftrightarrow 2,2 \frac{cm^3}{cm^3} \quad (A.2)$$

$$1atm = 101,325KPa = 1,01325bar \quad (A.3)$$

Verificações:

$$1mmol = 6,02 \cdot 10^{20} \text{ moléculas} \quad (A.4)$$

$$1mol(CH_4 - \text{gás ideal} - STP) \Leftrightarrow 22,7L \quad (A.5)$$

em que STP significa *standard temperature and pressure* e equivale a 1bar e 273,15K.

$$1mmol(CH_4 - \text{gás ideal} - STP) \Leftrightarrow 22,7cm^3 \quad (A.6)$$

$$densidade(IRMOF - 1) = \frac{0,59g}{cm^3} \quad (A.7)$$

em que a densidade pode ser diretamente obtida no *output* do programa BIG_MAC.

$$1g (IRMOF - 1) \Leftrightarrow 1,69cm^3 \quad (A.8)$$

$$\frac{mmol (CH_4 - \text{gás ideal} - STP)}{g (IRMOF - 1)} \Leftrightarrow \frac{22,7cm^3}{1,69cm^3} = 13,4 \frac{cm^3}{cm^3} \quad (A.9)$$

$$massa da célula unitária (IRMOF - 1) = 1,017012 \cdot 10^{-20} g \quad (A.10)$$

em que a massa pode ser diretamente obtida no *output* do programa BIG_MAC.

$$\begin{aligned}
& \frac{\text{molécula } (CH_4 - \text{gás ideal} - STP)}{\text{célula unitária } (IRMOF - 1)} \Leftrightarrow \frac{\text{molécula}}{1,017012 \cdot 10^{-20} \text{ g}} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ molécula}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,017012 \cdot 10^{-20} \text{ g}} \\
& = \frac{1 \text{ mol}}{6,02 \cdot 1,017012 \cdot 10^3 \text{ g}} \Leftrightarrow \frac{22,7 \text{ cm}^3}{6,02 \cdot 1,02 \text{ g}} = 3,7 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \Leftrightarrow \frac{3,7 \text{ cm}^3}{1,69 \text{ cm}^3} = 2,2 \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Apresentaremos abaixo a conversão de unidade usada na obtenção das isotermas de adsorção para as outras IRMOFs.

$$\frac{\text{mmol } (CH_4 - \text{gás ideal} - STP)}{\text{g } (IRMOF - 6)} \Leftrightarrow 14,6 \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \tag{A.12}$$

$$\frac{\text{mmol } (CH_4 - \text{gás ideal} - STP)}{\text{g } (IRMOF - e)} \Leftrightarrow 15,6 \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \tag{A.13}$$

$$\frac{\text{mmol } (CH_4 - \text{gás ideal} - STP)}{\text{g } (IRMOF - t)} \Leftrightarrow 10,9 \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \tag{A.14}$$

$$\frac{\text{mmol } (CH_4 - \text{gás ideal} - STP)}{\text{g } (IRMOF - 992)} \Leftrightarrow 13,3 \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \tag{A.15}$$

$$\frac{\text{mmol } (CH_4 - \text{gás ideal} - STP)}{\text{g } (IRMOF - 993)} \Leftrightarrow 18,3 \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \tag{A.16}$$