

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL – MG

GABRIELA DE CARVALHO COSTA

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE *METAL-ORGANIC FRAMEWORKS*
(MOFs) E LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS NA CAPTURA E SEPARAÇÃO DE
GASES**

Alfenas/MG

2015

GABRIELA DE CARVALHO COSTA

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE *METAL-ORGANIC FRAMEWORKS*
(MOFs) E LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS NA CAPTURA E SEPARAÇÃO DE
GASES**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química.
Orientador: Prof. Dr. Luciano Tavares da Costa.
Coorientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto.

Alfenas/MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Costa, Gabriela de Carvalho.

Estudo teórico-experimental de metal-organic frameworks (MOFs) e líquidos iônicos aplicados na captura e separação de gases / Gabriela de Carvalho Costa. -- Alfenas/MG, 2015.
83 f.

Orientador: Luciano Tavares da Costa.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2015.

Bibliografia.

1. Gases do Efeito Estufa. 2. Líquidos Iônicos. 3. Simulação de Dinâmica molecular. 4. Compósitos poliméricos. I. Costa, Luciano Tavares da. II. Título.

Gabriela de Carvalho Costa

“Estudo teórico–experimental de metal-organic frameworks (MOFs) e líquidos iônicos aplicados na captura e separação de gases”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físco-Química.

Aprovado em: 28 / 07 / 2015

Prof. Dr. Luciano Tavares da Costa
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: Luciano Tavares da Costa

Dra. Sara Silveira Vieira
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: Sara Silveira Vieira

Prof. Dr. Luís Gustavo Dias
Instituição: USP

Assinatura: Luís Gustavo Dias

Dedico aos meus pais, Samuel e Hélia (in memoriam),

pelo amor, apoio, incentivo e fé.

Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela oportunidade a mim concedida de realizar este trabalho e não fraquejar, em meio às dificuldades.

À Universidade Federal de Alfenas, que me proporcionou a oportunidade deste mestrado.

Ao meu orientador Luciano, pela orientação, apoio, amizade e confiança a mim dispensadas, sempre com palavras de encorajamento e determinação.

Ao meu coorientador Doriguetto, pelo suporte e orientação oferecidos durante o trabalho.

À minha família, sempre um suporte nos momentos tanto de alegrias quanto de dificuldades, o meu muito obrigada por acreditarem e me incentivarem em todos os momentos. Meus irmãos, Tatiana, Frederico e Jefinho e meus sobrinhos Luiz Gustavo e Ana Luiza, por serem sempre meu porto seguro e referência para todas as situações.

À minha Vó Maria, por seu cuidado, Tia Sara, pelos seus ouvidos, orações e dedicação, Tia Marilda, pelo seu suporte e Tia Milca, pela amizade.

Ao Giovanni, meu namorado e amigo. Obrigada pela sua compreensão, apoio, companheirismo e incentivo.

Aos amigos do grupo de pesquisa MolMod-CS, por estarem presentes em discussões sobre os trabalhos e também pelos ótimos momentos passados juntos. Giane, pela sua orientação e dedicação; Bianca, por ter colaborado tanto para que este trabalho se concretizasse; Poliany e Thiago, por auxiliarem tanto nas discussões.

Ao pessoal do Instituto de Química, em especial às técnicas Andressa e Carolina, pela ajuda no empréstimo de materiais, o meu agradecimento.

À Iara, por ter me ajudado tanto no início deste projeto e à Luana, por sua disposição e companheirismo.

Aos amigos Livia, Tuanan e Adenir, pelos ótimos momentos de distração do “Quarteto Fantástico”.

À Anna, que mesmo distante, sempre me apoiou, aconselhou e esteve junto comigo durante toda a caminhada. Obrigada minha irmã.

À Dirlane, por ter me recebido tão bem em sua casa tantas vezes, o meu agradecimento.

Ao Tuanan, meu grande amigo, que esteve comigo durante todo este mestrado e que se tornou meu irmão de coração.

Ao pessoal da UFF, em especial Thiago, Maria Helena, Catiúcia, Vinícius, Evelyn, Daniel, professora Célia e professor Jackson, que me auxiliaram tanto na realização das medidas

experimentais. Ao pessoal do laboratório de Inorgânica, do RECAT e DRX, o meu agradecimento.

Aos meus pais, Samuel e Hélia (*in memoriam*) a quem dedico este trabalho. Minha mãe, que mesmo não estando presente, pelo incentivo e fé sempre em mim depositadas. E meu pai, pelo seu esforço, dedicação, amor, apoio e suporte incondicionais. A você, pai, o meu mais sincero e singelo obrigada.

“Tudo quanto te vier a mão para fazer, faze-o conforme as tuas forças, porque na sepultura, para onde tu vais, não há obra, nem indústria, nem ciência, nem sabedoria alguma.”

- Eclesiastes 9:10

“O último esforço da razão é reconhecer que existe uma infinidade de coisas que a ultrapassam.”

- Blaise Pascal

RESUMO

Nos últimos anos a demanda de energia tem crescido gradativamente, sendo a principal fonte de energia os combustíveis fósseis. Porém, estes aumentam a concentração de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera – sendo o CO₂ o principal responsável do aquecimento global. Uma das alternativas que vem sendo investigada nos últimos anos são os chamados *metal-organic frameworks* (MOFs), estruturas formadas por íons ou clusters de metais unidos por ligantes orgânicos com alta porosidade. Como os líquidos iônicos (LI) vêm sendo também estudados para captura de gases, foi desenvolvido um estudo teórico-experimental de compósitos formados por MOFs e líquidos iônicos com o objetivo de investigar o potencial de aplicação destes materiais na captura de gases. Foram sintetizados e caracterizados por diferentes técnicas dois novos compósitos – formados pela MOF-5 e o líquido iônico BMIm[BF₄] e outro formado pela MIL-53(Cu) e BMIm[BF₄]. Foram também realizados cálculos de DFT a fim de verificar as interações entre estes compósitos e gases distintos. Foi verificada a formação de um novo análogo da MIL-53 (Cu), que apresentou maior capacidade de captura de CO₂ do que a MIL-53 (Cu) e que apresentou estabilidade frente à água. Foi também obtido um novo compósito formado pela MOF-5 no BMIm[BF₄] que também apresentou estabilidade frente à água. Já para os resultados teóricos obtidos, foi verificado que a MOF-5 apresentou grande instabilidade frente à água, sendo este fator já verificado experimentalmente. Devido ao alto custo computacional, foram realizados, baseado na literatura, cálculos envolvendo o cluster de ambas as MOFs, o ligante das mesmas, o líquido iônico em questão e gases distintos. Foi verificada a magnitude das interações entre o ligante e os gases, sendo que novamente a maior interação foi com a água. Foi também verificado que, após a adição do LI nos sistemas, aumentou-se a seletividade na adsorção dos gases, sendo que a maior interação foi com o SO₂, favorecendo a adsorção deste gás e diminuindo a afinidade pela água destas MOFs. Desta forma, foi possível verificar que a adição de LI na síntese dos compósitos aumentou a seletividade por outros gases e diminuiu a afinidade pela água, mostrando seu grande potencial industrial de aplicação.

Palavras chave: Gases de Efeito Estufa. *Metal-Organic Frameworks*. Líquidos Iônicos. Cálculos DFT. Compósitos.

ABSTRACT

In the last years the energy demand has grown directly, being the main source of energy fossil fuels. However, they raise the concentration of greenhouse gases in the atmosphere – being the CO₂ the main responsible for the global warming. One of the alternatives that has been investigated over the past years are the metal-organic frameworks (MOFs), structures formed by ions or clusters of metals bonded by organic ligands with high porosity. Since the ionic liquids (IL) has also been studied for gases capture, it was developed a theoretical-experimental study of composites formed by MOFs and ionic liquids with the goal of investigate the application potential of these materials for gases capture. It was synthesized and characterized by different techniques two new composites – formed by MOF-5 and the ionic liquid BMIm[BF₄] and another one formed by MIL-53 (Cu) and the BMIm[BF₄]. It was also performed DFT calculations towards determine the interactions between these composites and distinct gases. It was verified the formation of a new analogue of MIL-53 (Cu) that presented larger capacity in the capture of CO₂ that MIL-53 (Cu) and presented water stability. It was also obtained a new composite formed by MOF-5 in the BMIm[BF₄] that also presented water stability. For the theoretical results obtained, it was verified that the MOF-5 presented large water instability that was already verified experimentally. Due to the high computational cost, it was performed, based on the literature, calculations involving the cluster of both the MOFs, the ligand of them, the ionic liquid and distinct gases. It was verified the magnitude of the interactions between the ligand and the gases, being that again the biggest interaction was with water. It was also verified that, after the addition of IL in the systems, the selectivity in the adsorption of the gases was raised, being the largest interaction with SO₂, favoring the adsorption of this gas and decreasing the affinity for water by these MOFs. Therefore, it was possible to verify that the addition of IL in the synthesis of the composites raised the selectivity for others gases and decreased the water affinity, showing its great industrial potential of application.

Keywords: Greenhouse Gases. Metal-Organic Frameworks. Ionic Liquids. DFT Calculations. Composites.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Análise Elementar
BDC	1,4-benzenodicarboxilato
BE	Binding Energy
[BF ₄]	Tetrafluoroborato
BMI _m	1-butil-3-metilimidazólio
BSIE	Basis Set Incompleteness Error
BSSE	Basis Set Superposition Error
CCS	Carbon Capture and Storage
CP	Counterpoise
DFT	Density Functional Theory
DM	Dinâmica Molecular
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
EPA	Environmental Protection Agency
GEE	Gases de Efeito Estufa
GGA	Generalized Gradient Approximation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IV	Infravermelho
LI	Líquido Iônico
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEA	Monoetanolamina
MIL	Materials of Institute Lavoisier
MOF	Metal-Organic Framework
OM	Orbital Molecular
PBE	Perdew, Burke, Ernzerhof
TGA	Análise Termogravimétrica
ZPE	Zero Point Energy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissões Globais de Gases de Efeito Estufa.....	19
Figura 2 - Topologia da MOF-5	22
Figura 3 - Número de publicações para “metal-organic frameworks and carbon dioxide”	23
Figura 4 - Trabalho de Damas e colaboradores (esquerda) ⁶⁰ e de Lourenço e colaboradores (direita). ⁶¹	26
Figura 5 - Esquema da autoclave utilizada nas sínteses	37
Figura 6 - Fluxograma de síntese	37
Figura 7 - Estrutura do A) MOF-5 B) MIL-53 (Cu) e do C) BMIm[BF ₄]	39
Figura 8 - Análise Termogravimétrica do BMIm[BF ₄].....	41
Figura 9 - Espectro de Infravermelho teórico e experimental do BMIm[BF ₄]	42
Figura 10 - Espectro Raman teórico e experimental do BMIm[BF ₄].....	43
Figura 11 - Imagem do compósito MOF-5/BMIm[BF ₄].....	44
Figura 12 - Análise Termogravimétrica do compósito MOF-5/BMIm[BF ₄]	45
Figura 13 - Espectro de Infravermelho do MOF-5/BMIm[BF ₄] sem e após secagem.....	46
Figura 14 - Espectros Raman teórico e experimental da MOF-5 e do MOF-5/BMIm[BF ₄]....	47
Figura 15 - Difratoograma da amostra do MOF-5/BMIm[BF ₄].....	48
Figura 16 - Imagem do compósito MIL-53 (Cu)/BMIm[BF ₄]	49
Figura 17 - Análise Termogravimétrica da MIL-53 (Cu).....	50
Figura 18 - Análise Termogravimétrica do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF ₄].....	51
Figura 19 - Espectro de Infravermelho da MIL-53 (Cu) e do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF ₄].....	52
Figura 20 - Espectro Raman do ácido tereftálico, da MIL-53 (Cu), do BMIm[BF ₄] e do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF ₄].....	53
Figura 21 - Espectros teórico e experimental do BMIm[BF ₄].....	54
Figura 22 - Espectro Raman do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF ₄] após a exposição à umidade.....	56
Figura 23 - Difratoograma da MIL-53 (Cu) e para a amostra do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF ₄]	57
Figura 24 - Representação do empacotamento no plano (101) da estrutura da MIL-53 (Fe). .	58
Figura 25 - Espectro DRIFTS da MIL-53 (Cu) e do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF ₄]	59
Figura 26 - Representação do sistema MOF-5 e CO ₂	60
Figura 27 - Sistema ligante e CO ₂	63

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Deformação do ângulo
ν	Estiramento de ligação
ΔE_b	Varição da Energia de Ligação
ΔG	Varição da Energia Livre de Gibbs

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados das sínteses realizadas	38
Tabela 2 - Descrição dos equipamentos e informações das técnicas de caracterização	38
Tabela 3 - Atribuições das Bandas do Espectro Raman	47
Tabela 4 - Atribuição de Bandas da Espectroscopia Infravermelho e Raman	55
Tabela 5 - Análise Elementar da MIL-53 (Cu) e do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF ₄]	58
Tabela 6 - Resultados teóricos para os sistemas MOF-5/gases	61
Tabela 7 - Energia de HOMO, LUMO e ΔE_{H-L} dos sistemas e gases	62
Tabela 8 - Resultados teóricos obtidos para os sistemas ligante (BDC) e gases	63
Tabela 9 - Cálculos de QTAIM dos sistemas ligante e gases	65
Tabela 10 - Mapas de Potencial Eletrostático e Distribuição de Carga para os sistemas ligante + gás	66
Tabela 11 - Distância de ligação e energia livre de Gibbs dos sistemas ligante –gases	68
Tabela 12 - Energia de ligação dos sistemas ligante + LI + gases	70
Tabela 13 - Resultados da energia de ligação obtidos para os sistemas Zn e gases	70
Tabela 14 - Resultados da energia de ligação obtidos para os sistemas Zn, LI e gases	71
Tabela 15 - Resultados da energia de ligação obtidos para os sistemas Cu e gases	72
Tabela 16 - Resultados da energia de ligação obtidos para os sistemas Cu, LI e gases	73

SUMÁRIO

1	DAS CONSIDERAÇÕES INICIAIS	17
1.1	INTRODUÇÃO	17
1.2	GASES DE EFEITO ESTUFA (GEE) – CO ₂	18
1.3	ADSORÇÃO E ABSORÇÃO	20
1.4	METAL-ORGANIC FRAMEWORKS - MOFs	21
1.5	MÉTODOS DE OBTENÇÃO E MODELAGEM MOLECULAR DE MOFS.....	23
1.6	LÍQUIDOS IÔNICOS	25
1.7	MATERIAIS HÍBRIDOS: MOFs E LÍQUIDOS IÔNICOS	26
2	DOS FUNDAMENTOS TEÓRICOS – TEORIA E TÉCNICAS	28
2.1	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	28
2.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	31
3	OBJETIVOS	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	38
4.3	PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	39
5	PROPRIEDADES EXPERIMENTAIS	40
5.1	LÍQUIDO IÔNICO BMIM[BF ₄]	40
5.2	COMPÓSITO MOF-5/LI	43
5.3	COMPÓSITO MIL-53 (Cu)/LI	49
6	PROPRIEDADES TEÓRICAS	60
6.1	MOF-5/GASES	60
6.2	LIGANTE/GASES	62
6.3	LIGANTE/LI/GASES	69
6.4	CLUSTER MOF-5 (Zn)/GASES	70
6.5	CLUSTER MOF-5 (Zn)/LI/GASES	71
6.6	CLUSTER MIL-53 (Cu)/GASES	71
6.7	CLUSTER MIL-53 (Cu)/LI/GASES	72
7	DAS CONSIDERAÇÕES FINAIS	74

7.1	PERSPECTIVAS	74
	REFERÊNCIAS.....	75

1 DAS CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Uma breve introdução sobre os aspectos fundamentais do trabalho será apresentada. Fundamentos teóricos serão discutidos, com os temas que são relevantes ao trabalho. As propriedades experimentais e teóricas obtidas serão então apresentadas. Por fim, serão feitas as considerações finais. O trabalho está dividido em capítulos, para melhor organização e entendimento do mesmo.

1.1 INTRODUÇÃO

O incessante aumento da população mundial, os avanços da industrialização e o desenvolvimento de novas tecnologias requerem uma grande quantidade de energia. A projeção para o ano de 2030 é o aumento da população mundial de 7.324.782 bilhões (2015) para 8.424.937 bilhões de pessoas.¹ Com este aumento populacional, a demanda de energia cresce diretamente. A principal fonte de energia provém dos combustíveis fósseis, que satisfazem 85% da demanda mundial.² Porém, a utilização de combustíveis fósseis gera um aumento na quantidade de gases de efeito estufa (GEE) (discutidos de forma mais detalhada em seção própria) na atmosfera, o que representa uma grande ameaça ao meio ambiente, uma vez que estes gases estão relacionados ao aquecimento global.³ O atual cenário tem projetado um aumento na temperatura média mundial de 2°C a 4°C até o ano de 2050 devido ao aumento da concentração de CO₂ na atmosfera – um dos GEE, a menos que alguma ação seja tomada para mitigar as emissões do gás.⁴

Processos de captura e separação de gases como pré ou pós combustão vêm sendo estudados a fim de reverter esta situação. Em relação ao CO₂, um dos principais processos para captura deste gás é a absorção química por meio de solventes, como soluções de monoetanolamina (MEA). Este processo apresenta uma alta eficiência e seletividade do solvente frente ao CO₂, porém possui certas desvantagens, como a quantidade de energia necessária para regenerar o solvente ao final do processo, perda da eficiência com o tempo devido à baixa estabilidade térmica, perda do solvente devido à evaporação e a tendência do mesmo de provocar a corrosão dos tanques industriais.⁴

Outro processo de captura é a adsorção física por uma classe de sólidos porosos denominados zeólitas. Um exemplo de zeólita utilizada comercialmente é a zeólita 13X, de fórmula molecular $\text{Na}_{86}[\text{AlO}_2]_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que possui uma considerável capacidade de adsorção do CO_2 à temperatura ambiente, porém demanda, ao final do processo, uma quantidade apreciável de energia para ser regenerada.⁴ Outra desvantagem significativa destas é a grande afinidade pela água,⁵ o que representa um considerável problema industrial.

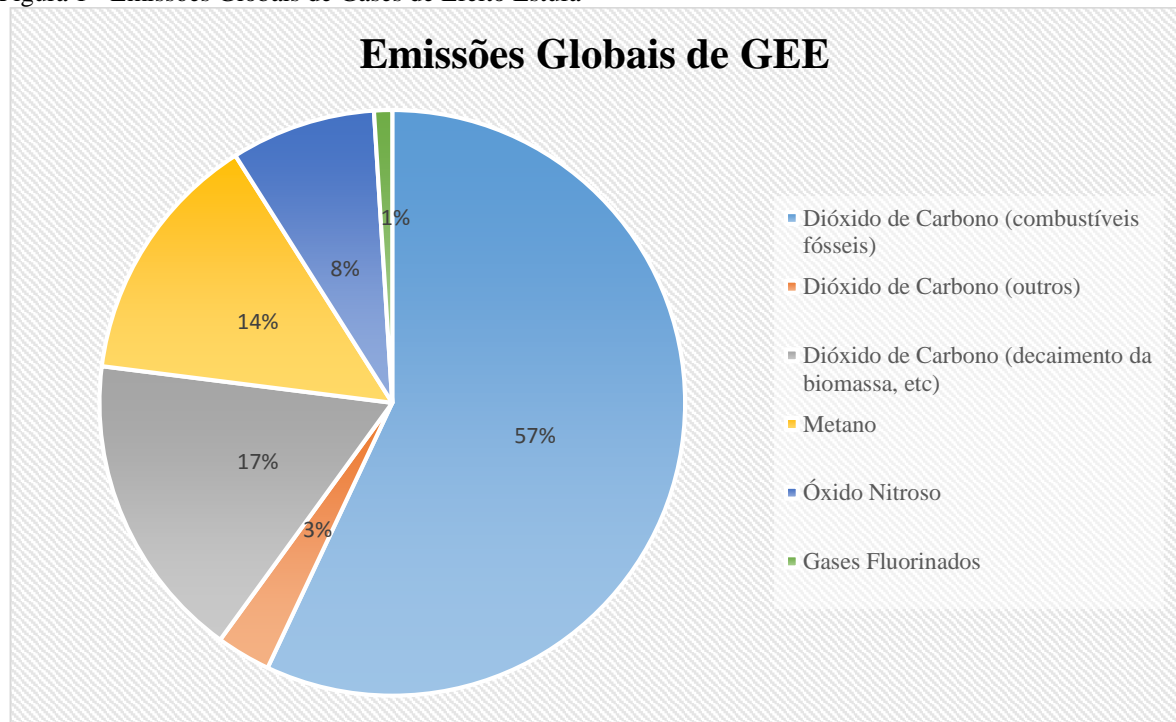
Assim, a descoberta de novas alternativas mostra-se necessária no processo de captura e separação de gases. Uma nova classe de materiais que vem sendo estudada para a captura destes são os **líquidos iônicos (LI)**, que possuem propriedades como alta estabilidade térmica e baixa pressão de vapor, e têm sido empregados em processos de captura e separação de CO_2 .^{6,7}

Os *metal-organic frameworks* (MOFs), ou **redes metalorgânicas** – materiais híbridos que combinam ligantes orgânicos e íons metálicos vêm sendo também investigados como possibilidade para a captura de gases. A maior parte das MOFs possui grande área superficial e alta porosidade - propriedades que as tornam possíveis materiais para aplicação na adsorção e separação de gases. Outra vantagem das MOFs é que as mesmas podem ser sintetizadas de maneira relativamente fácil e com materiais de baixo custo.^{2,4}

1.2 GASES DE EFEITO ESTUFA (GEE) – CO_2

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), Gases de Efeito Estufa (GEE) são gases que aprisionam calor na atmosfera. Os principais GEE são CO_2 , CH_4 , N_2O e gases fluorinados.⁸ Segundo o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) de 2007, as quantidades destes gases lançadas na atmosfera podem ser vistas no gráfico abaixo (Figura 1):

Figura 1 - Emissões Globais de Gases de Efeito Estufa



Fonte: Adaptado de Metz e colaboradores⁹

Como é possível inferir pelo gráfico, a maior contribuição para o efeito estufa é do CO₂, emitido no processo de geração de energia a partir dos combustíveis fósseis. Segundo Liu e colaboradores (2012), o CO₂ é o principal causador do aumento da temperatura média mundial, sendo que, se esta taxa de emissão não diminuir, o clima global pode mudar desastrosamente.¹⁰ Saha e colaboradores (2010) afirmam que o efeito estufa é causado pela emissão de GEE, sendo o CO₂ o principal deles, tendo a maior contribuição no aquecimento global.³

A fim de minimizar as emissões de CO₂ para a atmosfera, tem sido aplicada e desenvolvida a tecnologia *Carbon Capture and Storage* (CCS) em plantas de geração de energia, fabricação do aço, cimento e outras instalações. Este processo consiste na captura, transporte e armazenamento de CO₂ a partir da queima de carvão e gás nas plantas mencionadas.^{11,12} A Agência Internacional de Energia estima que a tecnologia CCS poderá contribuir em 1/6 das reduções de emissão de CO₂ totais requeridas e 14% das emissões acumuladas até 2050.¹³ Atualmente, o Instituto Global CCS (*Global CCS Institute*) informa a existência de 12 projetos CCS em escala comercial ativos ao redor do mundo, dos quais oito se concentram nos EUA e um no Brasil, no campo de óleo da empresa Petrobras, localizado em Santos.^{14,15} Além disso, existem 54 projetos adicionais em vários estágios de desenvolvimento no mundo, dos quais 68% do total estão concentrados nos EUA, China e Europa, com 11, 12 e 13 plantas, respectivamente.¹⁴

Existem três principais processos amplamente utilizados para a captura de CO₂: pré-combustão, pós-combustão e oxidação. Na captura pré-combustão são utilizadas membranas, onde o CO₂ é capturado antes da queima do combustível fóssil. Na captura pós-combustão o CO₂ é capturado após a queima do combustível, com a utilização de um solvente. Já no processo de oxidação a usina queima o combustível fóssil na presença de oxigênio, tendo como produto CO₂ e vapor de água, posteriormente separados por refrigeração e compressão.¹⁶

Na dimensão industrial verifica-se o amplo uso de soluções aquosas de aminas, como a MEA. Esta alternativa apresenta uma alta eficiência, porém são corrosivas e quimicamente instáveis em condições de aquecimento, além de reagirem irreversivelmente com o SO₂ presente na corrente gasosa.¹⁷

Outros tradicionais adsorventes utilizados são o carvão ativado e as zeólitas – materiais aluminossilicatos porosos. O carvão ativado possui uma grande capacidade de adsorção, mas apresenta baixa seletividade. Já as zeólitas exibem uma velocidade de adsorção maior que soluções aquosas de aminas, porém seu uso é limitado por apresentarem instabilidade em presença de água.¹⁷

Desta forma, como os materiais que são atualmente empregados industrialmente apresentam desvantagens significativas, justifica-se o desenvolvimento de novas tecnologias que apresentariam maior potencialidade de serem aplicadas na captura e separação de gases. Neste sentido, destacam-se os líquidos iônicos (LI) e os *metal-organic frameworks* (MOFs), que serão discutidos nas próximas seções deste capítulo.

1.3 ADSORÇÃO E ABSORÇÃO

De acordo com a definição de Masel (1996), adsorção é um processo onde as moléculas da fase gasosa ou da solução se ligam em uma camada condensada na superfície sólida ou líquida. As moléculas que se ligam à superfície são chamadas adsorbatos enquanto a substância que segura o adsorbato é denominada adsorbente. A remoção das moléculas da superfície é chamada dessorção.¹⁸

Foi proposto por Kayser, em 1881 a distinção entre adsorção e absorção, sendo adsorção a ligação direta de um gás na superfície de um sólido, enquanto absorção seria a dissolução de

um gás diretamente no interior de um fluido. Sabatier, em 1906, propôs que a adsorção era um fenômeno de superfície.¹⁸

Taylor, em 1931, sugeriu a importância de se distinguir entre dois tipos de adsorção: quimissorção e fisissorção. Na quimissorção, existe uma ligação química direta entre o adsorbato e a superfície, enquanto na fisissorção, não existe ligação direta, mas o adsorbato é seguro por forças físicas (forças de van der Waals). Em um nível mais fundamental, quando uma molécula é quimissorvida, os elétrons são compartilhados entre o adsorbato e a superfície. Como resultado, a estrutura eletrônica do adsorbato é significativamente perturbada. Em contraste, a fisissorção é governada por forças de dispersão (forças de van der Waals). A superfície não compartilha elétrons com o adsorbato.¹⁹

Uma maneira de testar diretamente se uma molécula está sofrendo quimissorção ou fisissorção é: se a molécula está fisissorvida, ela é adsorvida sem modificar significativamente a estrutura eletrônica. Já se está quimissorvida, a estrutura eletrônica é significativamente perturbada com a adsorção. Tipicamente, as energias de quimissorção variam de 15-100 kcal/mol para moléculas simples. Já as energias de fisissorção variam de 2 a 10 kcal/mol.¹⁸

1.4 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS - MOFs

Novas alternativas para a captura e separação de gases têm sido propostas, como MOFs, membranas poliméricas, líquidos iônicos e misturas destes materiais. As MOFs, que são uma subclasse de polímeros de coordenação (compostos cristalinos ou amorfos cujas unidades de coordenação se estendem em uma, duas ou três dimensões), por possuírem poros em potencial, são materiais híbridos em que um metal é coordenado por um ligante orgânico multifuncional, conferindo ao material uma relativa flexibilidade. A combinação de metais inorgânicos e ligantes orgânicos resulta em uma grande diversidade de MOFs. Em muitos casos, é possível retirar as moléculas de solvente das cavidades internas da MOF deixando microestruturas livres com alta porosidade e área superficial.^{10,17}

As MOFs podem ser classificadas de acordo com a topologia de rede ou estrutura; seus componentes ou baseando-se em suas propriedades, como MOFs porosas e de transição de spin.²⁰ A nomenclatura destes compostos baseia-se no uso da fórmula empírica do material, bem como de acrônimos indicadores de i) tipo de componentes do material, como na série MOF-n; ii) tipo de estrutura, como nas séries ZMOF-n ou mesoMOF-n (MOF mesoporosa);

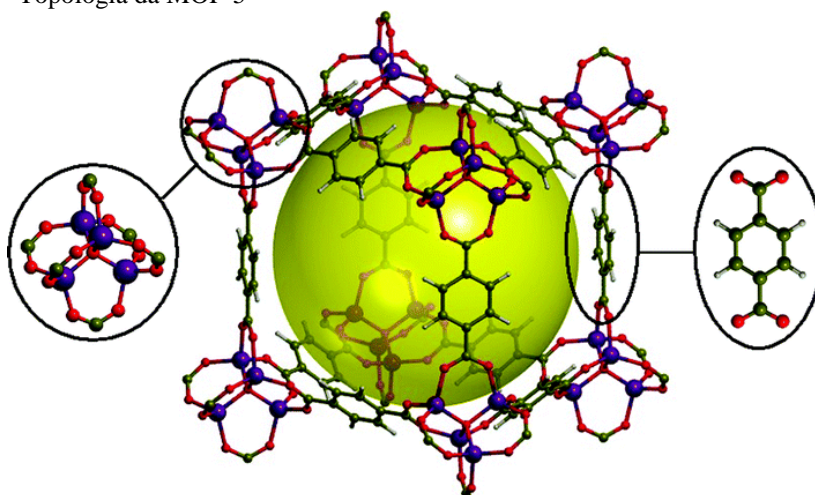
iii) estruturas isoreticulares, como na série IRMOF-n ou iv) laboratório onde o material foi preparado, como MIL-n (Materials of Institute Lavoisier), HKUST-n (Hong-Kong University of Science and Technology) e ITQMOF-n (Instituto de Tecnología Química Metal Organic Framework).²¹

As MOFs têm emergido como uma ampla classe de materiais que apresentam alta cristalinidade,²¹ um importante critério para o estabelecimento de relações estrutura-propriedade destes sistemas.²²⁻²⁴ Além disso, exibem alta porosidade (cerca de 90% do volume livre), com cavidades menores que 2 nm em tamanho²⁵ e área superficial, que se estende para além de 6000 m²/g,¹⁷ as quais são mais elevadas em relação às zeólitas.²³ As MOFs são sintetizadas pela ligação entre ligantes orgânicos e clusters metálicos, resultando em estruturas porosas regulares com tamanho dos poros e funcionalidades químicas, incluindo rigidez geométrica e quiralidade, que podem ser manipuladas pela modificação do grupo metálico ou do ligante orgânico.^{23,26}

Tais propriedades as colocam como potenciais para uma variedade de aplicações, como armazenamento de gás (como H₂ e CO₂) e separação, na química verde e catálise.^{24,26,27} Outra possibilidade de aplicação são as membranas de MOFs, que são energeticamente mais eficientes, mais baratas e possuem uma maior capacidade de separação.²⁸

Os primeiros relatos destes materiais foram publicados em 1999, quando Li e colaboradores (1999) sintetizaram a primeira MOF-n, a qual é conhecida como MOF-5. Esta MOF foi sintetizada pelo método solvotérmico e, por Difração de Raios-X, a estrutura tridimensional foi resolvida.²⁹ A estrutura desta MOF está exemplificada na figura abaixo (Figura 2), sendo possível visualizar o ligante e o cluster metálico da MOF-5, bem como seus poros:

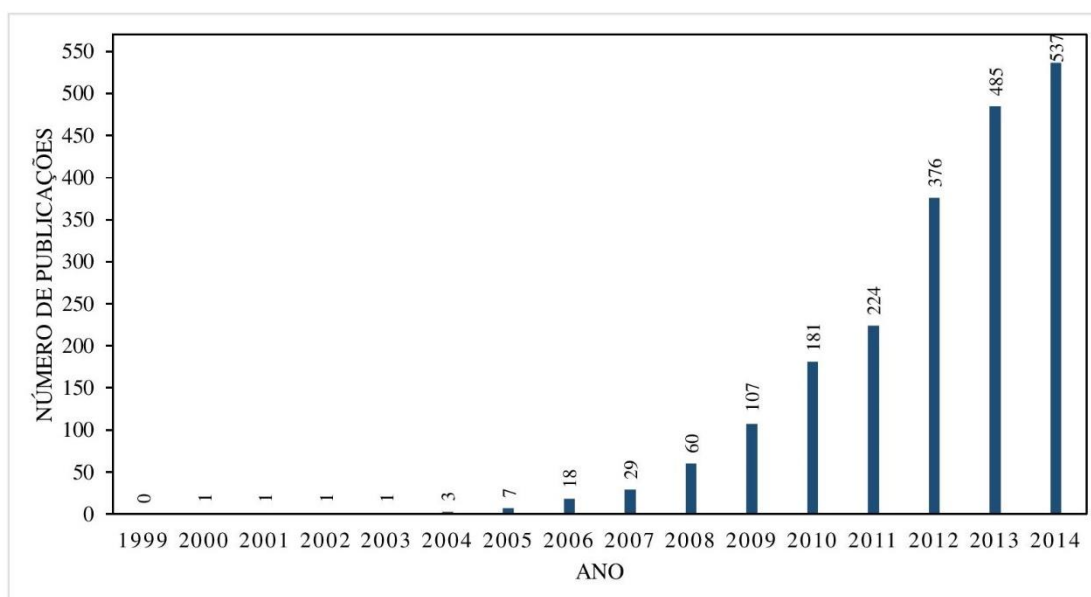
Figura 2 - Topologia da MOF-5



Fonte: Civalleri e colaboradores.³⁰

Desde então, foram avaliadas novas rotas sintéticas para estes materiais, bem como desenvolvidos estudos teóricos e experimentais sobre a capacidade de adsorção e seletividade de gases.^{31,32-36} O número de publicações relacionando MOFs com CO₂ pode ser visualizado no gráfico da figura abaixo (Figura 3), comprovando o grande aumento do número de publicações relacionando-os, mostrando a grande potencialidade de aplicação destes materiais na captura do gás.

Figura 3 - Número de publicações para “metal-organic frameworks and carbon dioxide”



Fonte: Thomson Reuters Web of Science³⁷

Devido à alta porosidade apresentada por estes materiais, estes têm sido investigados para inúmeras aplicações e existem estudos relatando sínteses,^{29,31,32,38} caracterização^{29,31,32,38} e simulação computacional^{39,40,41} de MOFs. Em relação ao CO₂, há estudos sobre adsorção do gás nas MOFs a diferentes temperaturas,⁴² comparando as capacidades de absorção, seletividade, adsorção em diferentes condições de pressão, entre outros.³ Maiores informações sobre MOFs podem ser encontradas em um volume especial publicado na Chemical Reviews (2012), onde o leitor encontrará diversas revisões sobre as MOFs e suas aplicações.⁴³

1.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO E MODELAGEM MOLECULAR DE MOFS

Diversas rotas sintéticas podem ser utilizadas para a obtenção de MOFs, sendo mais comuns aquelas que alteram o solvente a fim de se obter determinadas propriedades. As rotas

mais comuns incluem a síntese hidrotérmica, solvotérmica e ionotérmica.⁴⁴ Em 1940, Baner e Milton sintetizaram a primeira zeólita por síntese hidrotérmica, onde a água é utilizada como solvente. Neste método, os reagentes são colocados em recipientes de teflon e, em seguida, vedados em autoclaves de modo a gerar uma pressão (autógena). Já a síntese solvotérmica utiliza outros solventes, tais como: álcoois, hidrocarbonetos e outros solventes orgânicos, como DMF (dimetilformamida). Tranchemontagne, Hunt e Yaghi (2008) reportaram uma maneira rápida e simples de sintetizar quatro diferentes MOFs, em temperatura ambiente, sendo elas a MOF-5, MOF-74, MOF-177 e MOF-199. Isto foi possível utilizando trietilamina durante a reação.³⁸ Este tipo de síntese é o mais utilizado no caso das MOFs.⁴² Por outro lado, a síntese ionotérmica consiste na utilização de líquidos iônicos tanto como solvente quanto como *template*, e vem sendo recentemente testada na síntese de MOFs com a formação de um composto MOF + LI. Estudos recentes vêm sendo realizados com sínteses e caracterização destes materiais.^{35,45,46,47}

Outra alternativa que vem sendo estudada na cristalização de MOFs é a síntese por microondas, que ocorre por aquecimento dielétrico e que tem se mostrado eficiente no âmbito de diminuir o tempo de reação com bons rendimentos,⁴⁸ sendo que Ni e Masel (2006) relataram a síntese da MOF-5 em 25 segundos.³¹ Já em 2013, Yan e colaboradores descreveram a síntese da MOF-74 (Ni e Mg) em 90 minutos.⁴⁹

Para se quantificar a capacidade de adsorção de gases nas MOFs utiliza-se isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de gás adsorvido no material em função da pressão do mesmo. Estas podem ser representadas por isotermas de Langmuir,⁵⁰ BET,⁵¹ Freundlich,⁵² entre outras. Nas MOFs, as mais utilizadas são as de Langmuir e BET. A isoterma de Langmuir se baseia em três hipóteses: i) a adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada; ii) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme e iii) a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios ativos vizinhos. Já a isoterma BET, sigla para Brunauer-Emmett-Teller, descreve a adsorção em multicamadas.⁵³

Para a verificação de sítios de adsorção específicos, campos de força, mecanismos e energias de interação de MOF-gases, cálculos teóricos vêm sendo realizados. Como exemplo, Vicent-Luna e colaboradores (2013) realizaram cálculos de Dinâmica Molecular (DM) e simulação de Monte Carlo com a MOF Cu-BTC e os gases CO₂, CH₄, N₂, bem como misturas destes gases. Este método permitiu a identificação dos sítios preferenciais de adsorção destes gases para a MOF em questão.⁴⁶ Já o método de DM é utilizado para cálculos de propriedades dinâmicas das moléculas de gases em MOFs.⁵⁴

Outro exemplo que pode ser citado é o relatado por Karra e Walton (2010), que realizaram simulações de Monte Carlo para entender quais os fatores que contribuem para a adsorção de gases (CO_2 , CO e N_2) em quatro MOFs (IRMOF-1, IRMOF-3, Cu-BTC e $\text{Zn}_2[\text{bdc}]_2\text{-}[\text{dabco}]$). Foi verificado que, quanto menor o tamanho do poro das MOFs que contêm sítios metálicos instaurados ou grupos funcionalizados, aumenta a capacidade de adsorção de gases nos sistemas.³⁹

Neste sentido, a modelagem molecular tem um papel importante quanto ao entendimento a nível microscópico de propriedades verificadas experimentalmente, além de permitirem a racionalização do *design* de novas estruturas.⁵⁵

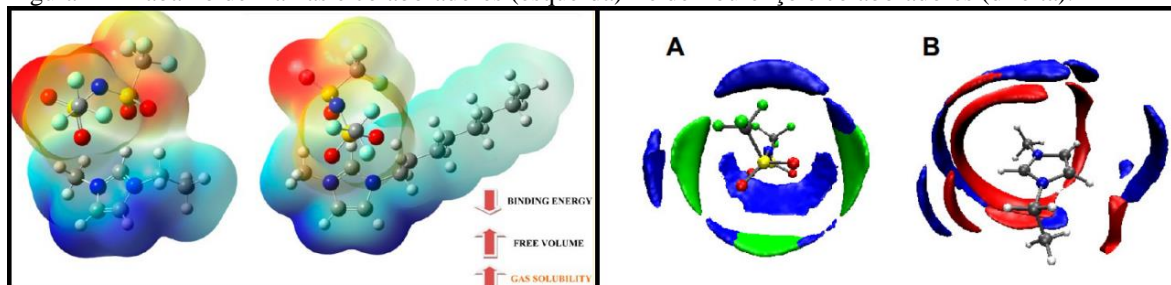
1.6 LÍQUIDOS IÔNICOS

De acordo com Dupont (2011), o termo líquido iônico foi utilizado primeiramente para descrever os metais fundidos de cristais iônicos, como NaCl ou MgCl_2 .⁵⁶ Todavia, nos últimos 20 anos, este termo tem sido limitado aos líquidos formados por cátions orgânicos e ânions de fraca coordenação com ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea abaixo de 100°C .^{56,57,58,59} Propriedades comuns incluem ampla faixa de estabilidade térmica, baixa inflamabilidade e corrosividade, ampla janela eletroquímica, relativa condutividade e viscosidade elevada.^{57,58}

Líquidos iônicos tem sido objeto de estudo na captura e separação de gases, apresentando um grande potencial de aplicação para esta finalidade. Nosso grupo tem realizado estudos sobre a captura de gases por líquidos iônicos, em que uma visão microscópica das interações entre gases como CO_2 , SO_2 e H_2S , e cátions e ânions derivados de LIs tem sido realizada por modelagem molecular. No trabalho de Damas e colaboradores (2014), foi verificado que as interações entre o ânion e o gás são mais fortes que as interações entre o cátion e o gás e também foi inferida a relação entre o aumento da cadeia lateral do cátion e a diminuição da energia de ligação, resultando em um maior volume livre e conseqüentemente em uma maior solubilidade do gás (Figura 4 à esquerda).⁶⁰ Já no trabalho publicado por Lourenço e colaboradores (2012), é possível verificar na Figura 4 à direita (A), que o CO_2 (azul) se coordena ao ânion nas regiões em que o cátion não está presente (verde), evidenciando que o CO_2 se localiza nos espaços deixados pelos cátions. Já no painel B da Figura 4 à direita, é mostrada a ocorrência de ânions (vermelho) ao redor do cátion, estando presente na primeira

camada de coordenação, enquanto as moléculas de CO₂ (azul) que interagem com o cátion estão primeiramente coordenadas ao ânion.⁶¹

Figura 4 - Trabalho de Damas e colaboradores (esquerda)⁶⁰ e de Lourenço e colaboradores (direita).⁶¹



Fonte: Do autor.

Neste sentido, como os LIs são potenciais de serem aplicados na captura e separação de gases e os mesmos podem ser utilizados como solventes, compósitos constituídos por MOF+LI vêm sendo sintetizados através da síntese ionotérmica, devido à possibilidade de exibição de uma maior capacidade de absorção em relação aos seus constituintes separados. Recente trabalho teórico desenvolvido por Xiao e colaboradores (2015), mostra que compósitos formados por LIs suportados em MOFs possuem uma maior afinidade pela adsorção de H₂S em uma mistura contendo CH₄, quando comparados com a capacidade de adsorção da MOF isoladamente.⁶²

1.7 MATERIAIS HÍBRIDOS: MOFs E LÍQUIDOS IÔNICOS

Como a química de uma síntese ionotérmica não é similar ao procedimento hidrotérmico ou solvotérmico, é esperada a formação de novas estruturas.⁶³ Rodenas e colaboradores (2014) afirmam que o co-solvente aplicado na síntese também modifica o comportamento do crescimento do cristal.⁶⁴ O primeiro relato deste tipo de síntese – ionotérmica, foi em 2004, quando Morris e colaboradores (2004) introduziram o termo síntese ionotérmica sintetizando análogos de zeólita utilizando líquidos iônicos e misturas eutéticas. A partir de então, o uso desta metodologia cresceu de forma exponencial.⁶⁵

De acordo com Abroshan e Kim (2015), como os LIs tem várias funções na síntese ionotérmica, como solvente espectador e reagentes ativos, eles podem influenciar e até mesmo governar a estrutura final do cristal e a sua morfologia. Assim, neste contexto, a compreensão

a nível molecular das interações entre LI-sólidos é importante no sentido de entender a estrutura e a estabilidade dos materiais, como MOF em LIs.⁶⁶

Sevillano e colaboradores (2013) reportaram uma análise teórica do sítio de adsorção preferencial da Cu-BTC para moléculas que diferem no tamanho, forma e polaridade. Foram realizadas simulações de Monte Carlo mantendo líquidos iônicos em um dos poros da MOF. As moléculas utilizadas foram Ar, CO₂, N₂ e O₂. Foi verificado que a porcentagem de ocupação do poro varia com o tipo de gás, sendo que as moléculas com o menor momento quadrupolo acondicionam-se melhor na cavidade da MOF. Além disso, os autores observaram que a adsorção de água foi reduzida após a adição do líquido iônico, uma vez que as moléculas de água “atacam” os átomos metálicos da MOF, que neste caso estão inacessíveis devido à presença do líquido iônico na única cavidade que possibilita acesso aos mesmos.⁶⁷

Um exemplo experimental destes estudos foi realizado por Ji e colaboradores (2013), que sintetizaram e caracterizaram uma nova MOF chamada In-MOF, utilizando o LI EMIm[Br].³⁵ Este LI foi utilizado para síntese de outra MOF, através da reação com Zn(NO₃)₂ e H₃BTC. Em 2008, Xu, Choi e Kwon caracterizaram o material, confirmando o padrão com o previamente simulado, obtendo a MOF Zn₄(BTC)₂(μ₄-O)(H₂O)₂.⁴⁴ Outra possibilidade é a utilização dos LIs para múltiplas funções como solvente, modificador de estrutura e fonte de elementos, como reportado por Xie e colaboradores (2012), que identificaram a formação de três MOFs com átomos de flúor centrados distintos, a partir do LI BMIm[BF₄], que foi tanto a fonte de íons flúor, bem como possibilitou a formação das MOFs com morfologias diferentes. As fórmulas empíricas das três MOFs são: C₄₂H₃₇BCd₃F₅N₇O₈; C₆₀H₅₄B₂Cd₃F₉N₁₁O₈ e C₅₈H₄₈B₂Cd₃F₉N₁₁O₈.⁶⁸

Chen e colaboradores (2011) fizeram um estudo computacional propondo a formação de um compósito com LI na IRMOF-1. Foi revelado que os íons do LI no compósito agem como sítios favoráveis para a adsorção de CO₂, e que a seletividade para uma mistura de CO₂/N₂ é maior do que no LI ou na IRMOF separados.⁶⁹

Outra forma de utilização de compósitos formados por MOFs e líquidos iônicos é o desenvolvimento de microemulsões. Uma microemulsão caracteriza-se por ser uma dispersão de dois solventes imiscíveis que é termodinamicamente estável, pela utilização de surfactantes. No estudo de Shang e colaboradores (2013) foi verificado que a morfologia das MOFs pode ser facilmente controlada pelas microemulsões. Como cada microemulsão possui uma morfologia distinta, dependendo das razões utilizadas para formá-las, a morfologia final das MOFs é então determinada pela microestrutura destas microemulsões.⁷⁰

2 DOS FUNDAMENTOS TEÓRICOS – TEORIA E TÉCNICAS

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos do trabalho, subdivididos em tópicos para melhor organização e entendimento. Detalhes sobre os assuntos podem ser encontrados nas literaturas indicadas.

2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste tópico serão discutidas as técnicas de caracterização que foram empregadas neste trabalho, incluindo a Análise Termogravimétrica, Difração de Raios-X, Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia Raman, Análise Elementar e Análise DRIFTS. Detalhes de cada técnica podem ser encontrados nas referências citadas.

Análise Termogravimétrica

A Termogravimetria (TGA) é uma técnica experimental onde a mudança de massa de uma substância é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância é sujeita a um programa de temperatura controlada. A perda de massa só é vista se um processo ocorre onde um componente volátil é perdido.⁷¹ A atmosfera utilizada em uma análise termogravimétrica tem um importante papel e pode ser reativa, oxidante ou inerte.⁷²

Os resultados de uma medida termogravimétrica são usualmente plotados como uma curva TGA onde a massa (ou a porcentagem de massa) é plotada versus a temperatura e/ou tempo. Uma alternativa ou um complemento é a utilização da primeira derivada da curva TGA com respeito à temperatura ou o tempo. Ela mostra a taxa com que as mudanças de massa ocorrem e é conhecida como análise termogravimétrica diferencial ou curva DTG.⁷²

As mudanças de massa ocorrem quando a amostra perde material ou reage com a atmosfera. Isso produz os passos na curva TGA ou picos na curva DTG. Diferentes efeitos podem causar a perda, ou até mesmo ganho de massa e produzir passos em uma curva TGA. Estes efeitos podem ser:⁷²

- Evaporação de constituintes voláteis; secagem; dessorção ou adsorção de gases; perda de água de cristalização;
- Oxidação de metais em ar ou oxigênio;
- Decomposição oxidativa de substâncias orgânicas em ar ou oxigênio;
- Decomposição térmica em atmosfera inerte com a formação de produtos gasosos;
- Perda de água em um experimento de umidade controlada.⁷²

Difração de Raios-X

Os raios-X estão, no espectro eletromagnético, entre o ultravioleta e a radiação gama e tem, aproximadamente, comprimentos de onda entre 0,1 – 100 Å. Os comprimentos de onda produzidos vão depender da energia dos elétrons.^{73,74}

Para gerar raios-X, elétrons são acelerados por um campo elétrico contra um alvo metálico, que os desaceleram rapidamente por colisões múltiplas. Sob condições usuais, a maioria dos elétrons não param com uma única colisão, e uma radiação contínua é formada.⁷⁴

A difração de raios-X por cristais foi descoberta por Max von Laue em 1912. Embora os raios-X tenha sido descoberto em 1895 por Roentgen, a sua natureza era desconhecida. Durante os anos após seu descobrimento, os esforços eram feitos para descobrir se eles eram partículas ou ondas. Somente após a observação da difração por cristais que seu caráter ondulatório foi provado.⁷⁴

A difração de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização de materiais, consistindo no espalhamento dos raios-X por um cristal, onde ocorre a interferência entre os raios espalhados - uma vez que as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação, sendo o resultado a difração de raios-X.⁷⁵

Espectroscopia de Infravermelho

Da mesma forma que ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas, ao absorverem radiação no infravermelho (IV), são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no IV é, como nos outros processos de absorção, um processo quantizado. A radiação na faixa de energia que ocorre o IV corresponde à faixa que engloba

frequências vibracionais de estiramento da ligação e deformação de ângulos entre três átomos ligados em moléculas. É importante ressaltar que apenas as ligações que tem um momento de dipolo que muda como uma função do tempo são capazes de absorver radiação no IV.^{76,77}

A região do espectro do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de 0,78 a 1000 μm . O espectro é dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante. Os espectros de infravermelho podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de um estado vibracional ou rotacional de energia para outro.^{75,76,77}

Espectroscopia Raman

Quando radiação eletromagnética irradia em uma molécula, a energia pode ser transmitida, absorvida ou espalhada. Em 1928, C. V. Raman descreveu um novo tipo de espalhamento, conhecido como efeito Raman. Em um espectrômetro Raman, a amostra é irradiada com uma fonte de radiação monocromática, usualmente na parte do visível do espectro. O efeito Raman pode ser visto como colisões inelásticas entre o fóton incidente e a molécula onde, como resultado da colisão, a energia vibracional ou rotacional da molécula é alterada.^{76,77,78}

Para a molécula apresentar atividade Raman, a vibração deve vir acompanhada por uma mudança na polarizabilidade da molécula, sendo a polarizabilidade a deformação da nuvem eletrônica da molécula por um campo elétrico.^{76,77,78}

Análise Elementar

A Análise Elementar (AE) é a base da análise dos constituintes elementares em compostos orgânicos e inorgânicos, apresentando relativo baixo custo e necessidade de pequenas quantidades de amostra. Antes da AE, porém, os elementos da amostra devem ser conhecidos ou identificados. Os elementos Carbono e Hidrogênio são determinados em um único passo. A amostra sofre combustão em um tubo com oxigênio, na presença de um catalisador à 900°C. As quantidades de dióxido de carbono e água são medidas. Já para a

determinação de Nitrogênio, podem ser empregados dois métodos distintos: microdeterminação Pregl, que é baseado no processo Dumas, e pelo método titrimétrico de Kjeldahl.⁷⁹

DRIFTS

O DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*), é uma técnica observada principalmente em amostras sólidas pulverizadas. A reflectância difusa ocorre quando uma luz incide em uma matriz descontínua, penetra na amostra e reflete fornecendo informações espectrais. Uma diferença do DRIFTS para o IV de KBr, por exemplo, se dá devido ao diferente caminho óptico percorrido pela luz, sendo que, enquanto na transmissão o caminho óptico é constante para todo número de onda, na reflectância o caminho pode ser variável.⁸⁰

2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Os métodos de primeiros princípios (*ab initio*) baseiam-se na resolução da equação de Schrödinger, que determina a função de onda do sistema. Essa função tem por variáveis as coordenadas espaciais das partículas que compõem o sistema e o tempo. A equação de Schrödinger pode ser generalizada da seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

onde Ψ é a função de onda e \hat{H} é o operador Hamiltoniano, que é dado por:

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_i^{elétrons} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A^{núcleo} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{elétrons} \sum_A^{núcleo} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^{elétrons} \sum_j^{elétrons} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^{núcleo} \sum_B^{núcleo} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

Como a solução analítica exata da equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico não é factível, faz-se necessária a utilização de métodos numéricos e aproximações como a Aproximação de Born-Oppenheimer, que descreve os núcleos como sendo estacionários em comparação com os elétrons, sendo que as energias eletrônicas provêm o potencial para o movimento dos núcleos.^{81,82} É então permitido reduzir o operador Hamiltoniano completo ao Eletrônico:

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{K}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

Já no DFT, a energia molecular do estado fundamental, função de onda e as outras propriedades eletrônicas são determinadas a partir da densidade de probabilidade eletrônica.⁸³ Desta forma, os 4N parâmetros necessários para resolução da Equação de Schrödinger (3N coordenadas espaciais e 1 coordenada de spin de cada elétron dos N-elétrons de um sistema) são substituídos por 3N coordenadas espaciais para descrição da densidade eletrônica.⁸⁴

O método de DFT pode ser resumido levando-se em conta o funcional da energia de correlação troca (E_{xc}), sendo este a soma do desvio da energia cinética do sistema de referência e o desvio da energia de repulsão elétron-elétron do sistema clássico:⁸⁵

$$E_o = \int \rho_o(r)v(r)dr + \langle T_r[\rho_o] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_o(r_1)\rho_o(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho_o] \quad (4)$$

Jensen e colaboradores (2008) destacam que a diferença dentre os vários métodos de DFT está na escolha da forma funcional da energia de correlação-troca.⁸⁴ Considerando os funcionais utilizados neste trabalho, o método PBE⁸⁶ é um tipo de funcional pertencente à classe de Métodos de Gradiente Corrigido (GGA, Generalized Gradient Approximation). Estes funcionais mostram-se úteis em aplicações relacionadas a moléculas e sólidos e são caracterizados pela inclusão da primeira derivada da densidade como uma variável.^{83,84}

Por outro lado, o método B3LYP pertence ao grupo de Métodos Híbridos, modelos que fornecem bons resultados de energia de troca, como o modelo de Conexão Adiabática, e métodos Funcionais Becke3(B3), sendo o método B3LYP bastante popular.^{84,87} Esse método tem sido usado por Costa e colaboradores em cálculos de otimização e frequências para líquidos iônicos em excelente acordo com dados de espectroscopia Raman.⁸⁸

A energia de B3LYP pode ser escrita através da seguinte equação:⁸⁵

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exato} + b\Delta E_x^{B88} + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (5)$$

Sendo os parâmetros a, b e c determinados experimentalmente e dependem das formas escolhidas para E_{xGGA} e E_{cGGA} , com valores típicos de $a=0,2$, $b=0,7$ e $c=0,8$.

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \psi_\lambda | V_{xc}^{hole}(\lambda) | \psi_\lambda \rangle d\lambda \quad (6)$$

Jensen aponta que não é possível, atualmente, empregar um conjunto de funções de base completa na representação de um orbital molecular, isto é, um número infinito de funções. Aproximações limitam a representação do orbital molecular (OM) ao longo dos eixos de coordenadas correspondentes às funções de base. Embora o tamanho e o tipo da função de base influenciem a precisão dos resultados, é importante a utilização de funções que sejam suficientes para conter todos os elétrons do(s) átomo(s) neutro(s).⁸⁴

Contudo, de acordo com Bowen e colaboradores (2007),⁸⁹ o uso de um pequeno número de funções para aproximar o ambiente atômico, pode limitar a descrição dos orbitais atômicos e moleculares, originando dois tipos de erros: o erro de funções de base incompleta (BSIE, *Basis-Set Incompleteness Error*), e o erro de superposição de funções de base (BSSE, *Basis-Set Superposition Error*). O BSSE é um erro que afeta a superfície de energia potencial, na dinâmica e frequências vibracionais, além da redução artificial de distâncias intermoleculares em grupos fracamente ligados.⁸⁷

Estes erros podem ser diminuídos através do aumento do número de funções gaussianas para descrever o espaço orbital sobre o átomo, o que provoca aumento do custo computacional. Outra forma de corrigir energias de ligação e de interação e superfícies de energia potencial para BSSE é obter energias ou frequências com precisão (1 kcal/mol para energias, e frequências vibracionais dentro de 30 cm⁻¹).^{75,87}

A magnitude da energia de BSSE pode ser determinada através da equação 4, onde os subscritos nos termos de energia representam as geometrias, enquanto os superescritos, as funções de base.

$$\Delta E_{BSSE}(AB) = [E_{AB}^{\alpha}(A) - E_{AB}^{\alpha}(A)] + [E_{AB}^{\beta}(B) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B)] \quad (7)$$

Na equação 7, α \cup β é a função de base para o dímero AB, α para o monômero A e β para o monômero B. E_{AB} é a energia do monômero A, cuja geometria é encontrada no complexo AB e calculada com a função de base do dímero. Os termos dentro dos colchetes são a energia BSSE. A magnitude do E_{BSSE} é uma indicação da habilidade da função de base em descrever o espaço orbital do dímero e monômero. Quanto menor o valor de E_{BSSE} , melhor a descrição.⁷⁵

De acordo com a IUPAC, a energia de ligação (*Binding Energy - BE*), pode ser definida como a diferença entre a energia total de um sistema molecular e a soma das energias de suas ligações π e σ isoladas. O valor da energia de ligação depende do arranjo geométrico de suas subunidades isoladas. Outra definição também citada é que o termo a ser subtraído da energia total é a soma das energias dos átomos separados nos estados de valência correspondentes, que compõem a molécula.⁸⁹ A equação geral da energia de ligação está explicitada abaixo:

$$\Delta E_b = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (8)$$

Para os cálculos termoquímicos, como variação de entalpia (ΔH) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG) das reações, foram utilizados os resultados fornecidos após a cálculo de termoquímica do Gaussian para os sistemas em questão. As equações usadas com os resultados obtidos pelo Gaussian estão representadas abaixo:

$$\Delta H = \sum_{\text{produtos}} H_f^0 - \sum_{\text{reagentes}} H_f^0 \quad (9)$$

$$\Delta G = \sum_{\text{produtos}} G_f^0 - \sum_{\text{reagentes}} G_f^0 \quad (10)$$

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto foi o estudo teórico-experimental de MOFs e LIs aplicados na captura e separação de CO₂ e outros gases presentes na atmosfera. Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- Síntese de dois compósitos formados pelas MOFs MOF-5 e MIL-53 (Cu) com o LI BMIm[BF₄] e a caracterização dos mesmos a fim de verificar se estes apresentariam maior capacidade de captura do GEE;
- Cálculos para investigar a relação entre a estrutura e as propriedades de cada material;
- Correlacionar os cálculos de energia de ligação com a capacidade dos materiais de capturar gases.

A importância da realização destas sínteses e cálculos se justifica no fato de que estes materiais apresentam o potencial de aplicação na captura e separação de gases, sendo que a formação do compósito formado pelo LI e as MOFs apresentaria uma maior potencialidade na adsorção dos mesmos. A realização dos cálculos é importante no sentido de predizerem a capacidade de adsorção de gases nos compósitos e fornecerem informações do aumento da adsorção nestes compósitos do que nos materiais isolados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão tratados os procedimentos experimentais e teóricos do estudo, que foram divididos para melhor organização do trabalho.

O projeto de pesquisa se tratou de um estudo teórico-experimental, uma vez que foram sintetizadas amostras da MOF-5 e MIL-53 (Cu) pelo método solvotérmico e ionotérmico e foram realizados cálculos de estrutura eletrônica dos sistemas MOF/gás e MOF/LI/gás, aplicando-se o DFT.

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste tópico serão descritos de maneira detalhada os reagentes utilizados, os métodos de síntese e caracterização utilizados.

4.1.1 Reagentes

Para a síntese da MOF-5, utilizou-se como fonte de metal o nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ácido tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) como fonte do ligante orgânico e como solvente dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) – para a síntese solvotérmica e o líquido iônico BMIm[BF₄] ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$) – para a síntese ionotérmica.

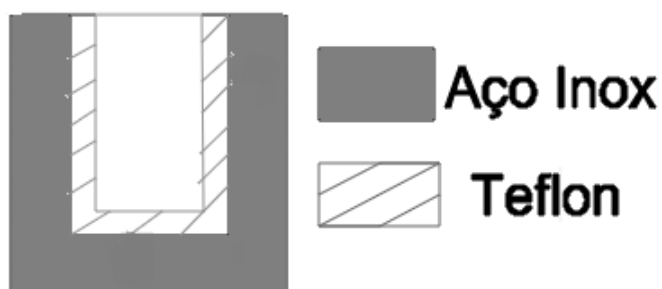
Já para a síntese da MIL-53 (Cu), a fonte de metal foi o nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ácido tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) como fonte do ligante orgânico e como solvente água (H_2O) – para a síntese hidrotérmica e o líquido iônico BMIm[BF₄] ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$) – para a síntese ionotérmica.

Todos os reagentes foram fornecidos pela Sigma-Aldrich e não foram submetidos a nenhum tipo de tratamento prévio de purificação.

4.1.2 Procedimento de síntese

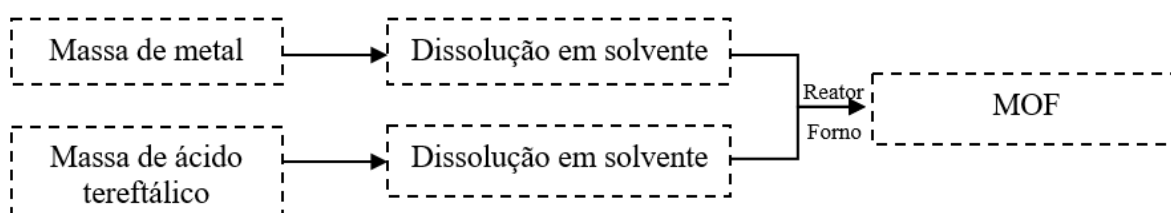
Para a síntese das amostras de MOFs inicialmente foram reproduzidas as sínteses solvotérmica e hidrotérmica da literatura^{90,91} – que consistem na utilização de um recipiente vedado de teflon colocado em uma autoclave (esquemática na Figura 5), sob altas pressões e temperaturas. Em seguida, as amostras de MOFs foram sintetizadas pelo método ionotérmico, que utiliza como solventes líquidos iônicos.⁹² Um fluxograma do processo de síntese das MOFs pode ser visto na Figura 6:

Figura 5 - Esquema da autoclave utilizada nas sínteses



Fonte: Do autor.

Figura 6 - Fluxograma de síntese



Fonte: do autor.

As medidas e condições utilizadas nas sínteses podem ser vistas na tabela abaixo, tanto para a síntese da MOF-5 quanto da MIL-53 (Cu), para a metodologia solvotérmica e ionotérmica.

Tabela 1 - Dados das sínteses realizadas

Síntese Solvotérmica^{90,91}	MOF-5	MIL-53 (Cu)
Massa de metal	0,120 g	1,2498 g
Massa de ácido tereftálico	0,02 g	0,800 g
Volume de solvente	40 mL	8 mL e 4 gotas de HF
Condições	Mufla à 120 °C por 20 horas	Mufla à 220 °C por 3 dias
Síntese Ionotérmica	MOF-5	MIL-53 (Cu)
Massa de metal	0,7730 g	0,6608 g
Massa de ácido tereftálico	0,1274 g	0,4837 g
Volume de solvente	2 mL	2 mL e 4 gotas de HF
Condições	Mufla à 150 °C por 5 dias	Mufla à 120 °C por 3 dias

Fonte: do autor.

Inicialmente, uma massa de metal foi solubilizada no solvente em questão, explicitado na tabela anterior (Tabela 1). Em seguida, uma massa de ácido tereftálico foi solubilizada no mesmo solvente. As soluções foram adicionadas em um mesmo béquer, e colocadas sob agitação no ultrassom, para a completa dissolução. A solução foi levada ao recipiente de teflon, e colocada na autoclave, que foi levada à mufla pelo tempo determinado (Tabela 1).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A Tabela 2, na próxima página, apresenta equipamentos, condições e informações das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

Tabela 2 - Descrição dos equipamentos e informações das técnicas de caracterização

(Continua)

Técnicas	Equipamento	Informações
Infravermelho	Nicolet iS50 FT-IR ThermoScientific	Resolução de 2 cm ⁻¹ ; número de scans=32
Análise Termogravimétrica	Exstar TG/DTA7000 SII Nanotechnology Inc. – Japão	Fluxo de N ₂ 50 mL min ⁻¹ ; taxa de aquecimento 10 °C min ⁻¹ até 600 °C

(Conclusão)

Raman	MultiRAM FT-Raman Spectrometer - Bruker	Resolução de 2 cm^{-1} ; YAG laser; $\lambda=1064\text{ nm}$
Karl Fischer Difração de Raios-X	KF Titrino Plus - Metrohm Bruker D8 ADVANCE	- CuK α , $\Delta 2\theta = 4\text{-}70^\circ$, $0,02^\circ$ como incremento, tempo de integração = 0,5 s, radiação Cu K $\alpha 1$, $\lambda - 1,5406\text{ \AA}$
DRIFTS	VERTEX 70 - Bruker	Janelas de ZnSe em um acessório de reflectância difusa (Praying Mantis de Harrick). O espectro foi coletado sob atmosfera de CO $_2$ com purga de He
Análise Elementar	Perkin Elmer 2400 series ii	-

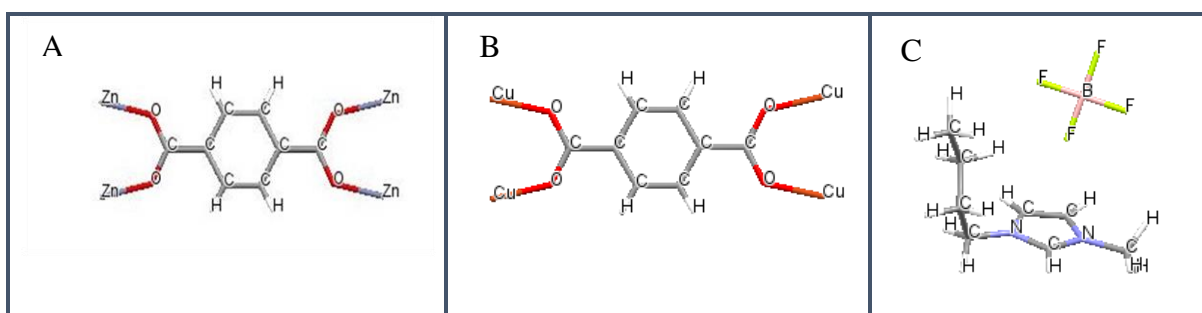
Fonte: Do autor.

4.3 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Modelos computacionais das interações MOF-gás e MOF-IL-gás foram construídos fazendo-se uso de *softwares* como Molden,⁹³ Avogadro⁹⁴ e ChemSketch.⁹⁵ A otimização destas estruturas foi feita com base na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), no programa Gaussian09,⁹⁶ através dos funcionais B3LYP (Becke, 3 parâmetros, Lee-Yang-Parr)⁹⁷ e PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof)⁹⁸ e conjunto de funções de base do tipo gaussianas, fazendo-se uso da base 6-311+G(d,p).⁹⁹

As estruturas da MOF-5, MIL-53 (Cu) e BMIm[BF $_4$] estão representadas nas figuras abaixo (Figura 7):

Figura 7 - Estrutura do A) MOF-5 B) MIL-53 (Cu) e do C) BMIm[BF $_4$]



Fonte: Do autor.

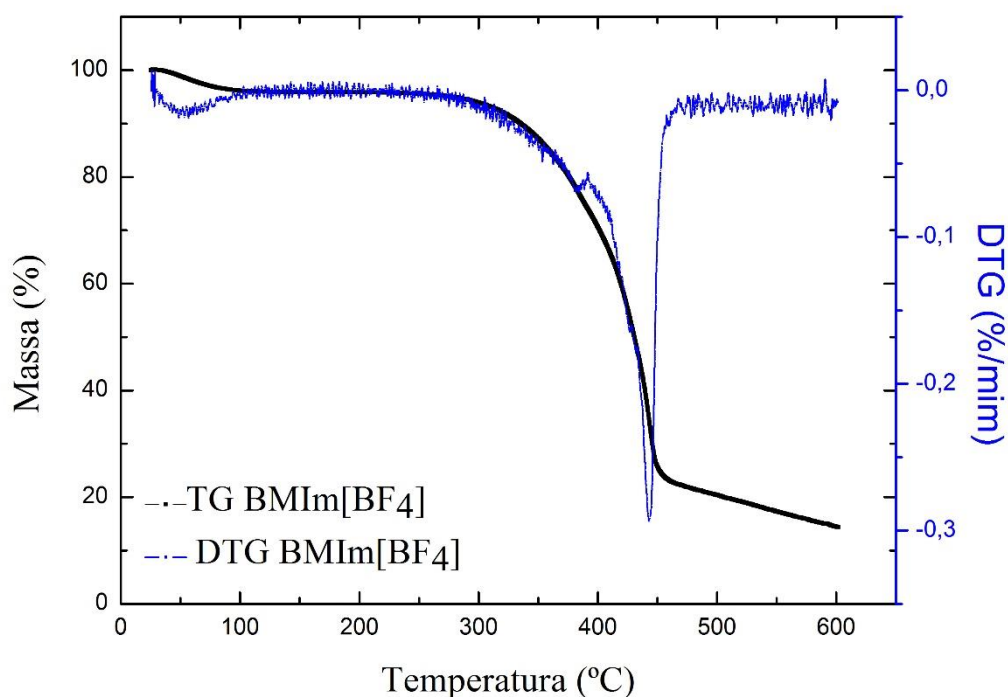
5 PROPRIEDADES EXPERIMENTAIS

Neste tópico serão abordados os resultados experimentais do trabalho, que foram divididos em BMIm[BF₄], compósitos MOF-5/LI e MIL-53 (Cu)/LI, para a melhor organização do mesmo.

5.1 LÍQUIDO IÔNICO BMIm[BF₄]

O LI BMIm[BF₄] foi caracterizado por Análise Termogravimétrica, Espectroscopia Raman e Infravermelho para fins de comparação com os dados obtidos dos compósitos sintetizados. Vale ressaltar que foi realizada a análise de Karl Fischer do líquido iônico a fim de dosar o teor de umidade, uma vez que o BMIm[BF₄] é altamente higroscópico¹⁰⁰ e a água presente poderia interferir nas sínteses realizadas. A porcentagem de água presente no líquido iônico foi de 34,36%, o que justifica a secagem do mesmo antes das sínteses, de modo que a água presente no líquido iônico não interferisse na formação dos compósitos.

A Figura 8 mostra a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Análise Termogravimétrica Derivada (DTG) do BMIm[BF₄] que foi utilizado na síntese dos compósitos. Conforme observado, pela análise de TGA e DTG para o líquido iônico puro, é verificada uma perda de massa de aproximadamente 5% em uma temperatura de até 100 °C – caracterizando a perda de água absorvida no líquido iônico; uma segunda perda de massa iniciando em aproximadamente 290 °C até 440 °C e outra menos pronunciada em 450 °C que se estende até próximo de 600 °C, sendo que estas perdas caracterizam a decomposição do líquido iônico. Maton e colaboradores (2013) observaram o mesmo perfil de decomposição térmica para o BMIm[BF₄], mostrando os resultados já obtidos para estas temperaturas, sendo estes valores de 360 °C, 361 °C, 380 °C, 403 °C, 424 °C.¹⁰¹ Este resultado também corrobora com o obtido por Ammam e Fransaer (2011). Estes autores ao caracterizarem o líquido iônico BMIm[BF₄] por diferentes técnicas – incluindo a Análise Termogravimétrica observaram que a decomposição do líquido iônico ocorre na faixa de 400 °C a 600 °C, sendo que a perda total de massa ocorre em 530 °C.¹⁰² Assim, os valores apresentaram coerência com o obtido neste trabalho e serão de extrema importância na caracterização dos compósitos obtidos.

Figura 8 - Análise Termogravimétrica do BMIm[BF₄]

Fonte: Do autor.

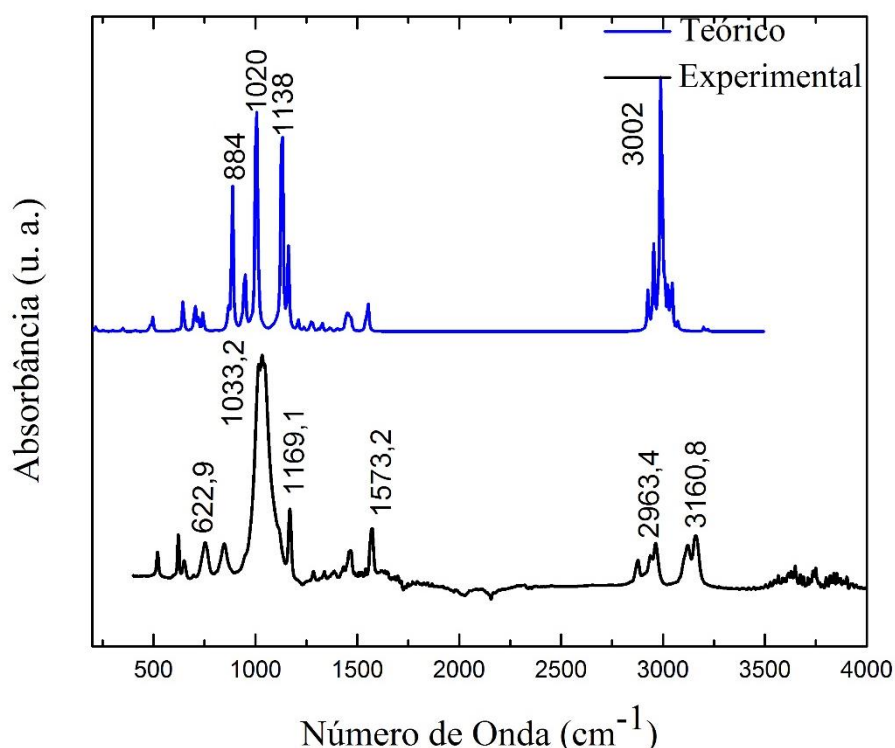
Desta forma, verifica-se a pureza do líquido iônico e justifica a sua secagem antes dos procedimentos de síntese, uma vez que tanto a análise de Karl Fisher quanto a Análise Termogravimétrica comprovaram a presença de água absorvida no líquido iônico.

O gráfico apresentado na Figura 9 mostra o espectro de Infravermelho do BMIm[BF₄], teórico e experimental. É importante ressaltar que o espectro teórico foi calculado pelo funcional PBE e utilizando uma função de base 6-311+G(d,p).

Pode-se verificar que, para o espectro experimental, os picos em 622 cm⁻¹, 1033 cm⁻¹, 1169 cm⁻¹, 1573 cm⁻¹, 2963 cm⁻¹ e 3160 cm⁻¹, estão em boa concordância com o espectro IV obtido por Holomb e colaboradores (2008), que estudaram o isomerismo conformacional do líquido iônico BMIm[BF₄] por espectroscopia Raman, IV e cálculos *ab initio*.¹⁰³ No estudo são apresentados picos em 624 cm⁻¹, 1033 cm⁻¹, 1115 cm⁻¹, 3160 cm⁻¹, corroborando com o espectro obtido neste trabalho e confirmando a pureza do líquido iônico utilizado nas sínteses. O espectro também está compatível com o obtido por Ammam e Fransaer (2011) que também caracterizaram o BMIm[BF₄] por IV, sendo que o espectro apresentou o mesmo padrão e os mesmos picos do apresentado neste trabalho.¹⁰² Os picos característicos do íon [BMIm]⁺ são observados no espectro, sendo estes entre 550-700 cm⁻¹; 1130-1800 cm⁻¹ e 2800-3200 cm⁻¹. Já

os estiramentos do anel imidazólio também são observados no espectro, sendo estes em 2931-3149 cm^{-1} ; 1464-1581 cm^{-1} ; 1027-1174 cm^{-1} ; 848 cm^{-1} ; 752 cm^{-1} e 657 cm^{-1} .¹⁰² É importante ressaltar que o espectro experimental apresentou concordância com o espectro teórico calculado neste trabalho. Os dados espectroscópicos obtidos experimentalmente e teoricamente serão de extrema importância nas análises dos compósitos obtidos.

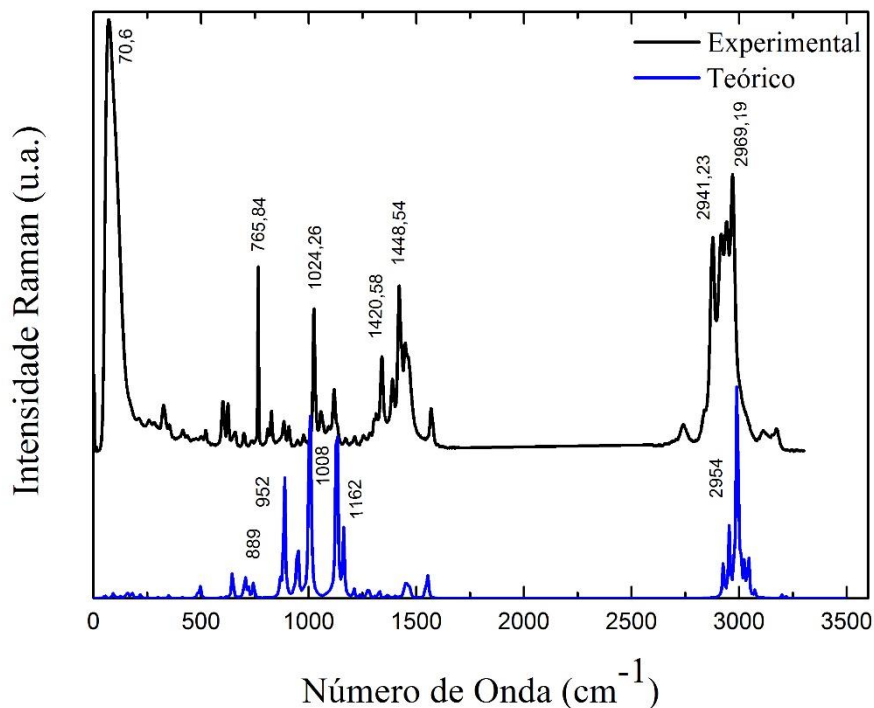
Figura 9 - Espectro de Infravermelho teórico e experimental do BMIm[BF₄]



Fonte: Do autor.

Na figura abaixo (Figura 10), é apresentado o espectro Raman experimental e teórico do BMIm[BF₄]. É válido ressaltar que o espectro teórico foi calculado utilizando o funcional PBE e uma função de base 6-311+G(d,p).

Para melhor visualização são indicadas as bandas nas regiões de 765 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} , 2941 cm^{-1} e 2969 cm^{-1} , em acordo com o espectro obtido por Holomb e colaboradores (2008), que observaram o mesmo perfil para o BMIm[BF₄], em que o espectro obtido pelos autores apresentou bandas nas seguintes regiões: 600 cm^{-1} , 624 cm^{-1} , 765 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} e 1117 cm^{-1} .¹⁰³ Assim, torna-se possível afirmar que se tratava do líquido iônico puro e que o espectro experimental apresentou concordância com o espectro teórico.

Figura 10 - Espectro Raman teórico e experimental do BMIm[BF₄]

Fonte: Do autor.

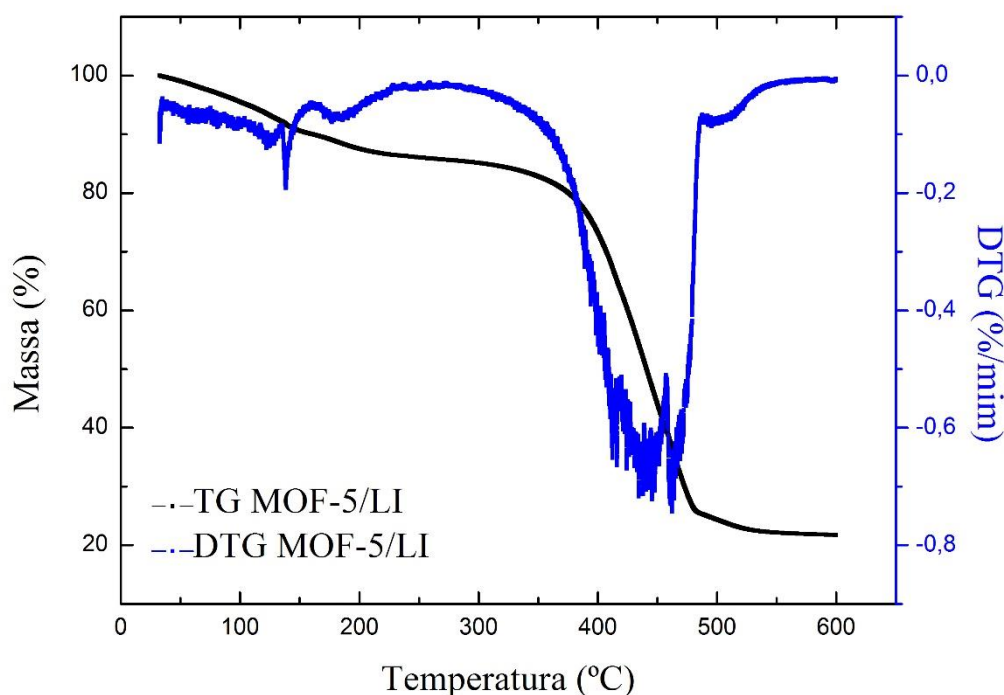
5.2 COMPÓSITO MOF-5/LI

A síntese da MOF-5 foi realizada seguindo o fluxograma citado anteriormente (Figura 6). Após a síntese, a amostra foi filtrada e seca à 150 °C por 24 horas para a retirada da água absorvida no líquido iônico utilizado na síntese, uma vez que já foi justificada a secagem do líquido iônico (análise de Karl Fisher e TGA). A imagem do composto sintetizado pode ser visualizada na figura abaixo (Figura 11):

Figura 11 - Imagem do compósito MOF-5/BMIm[BF₄]

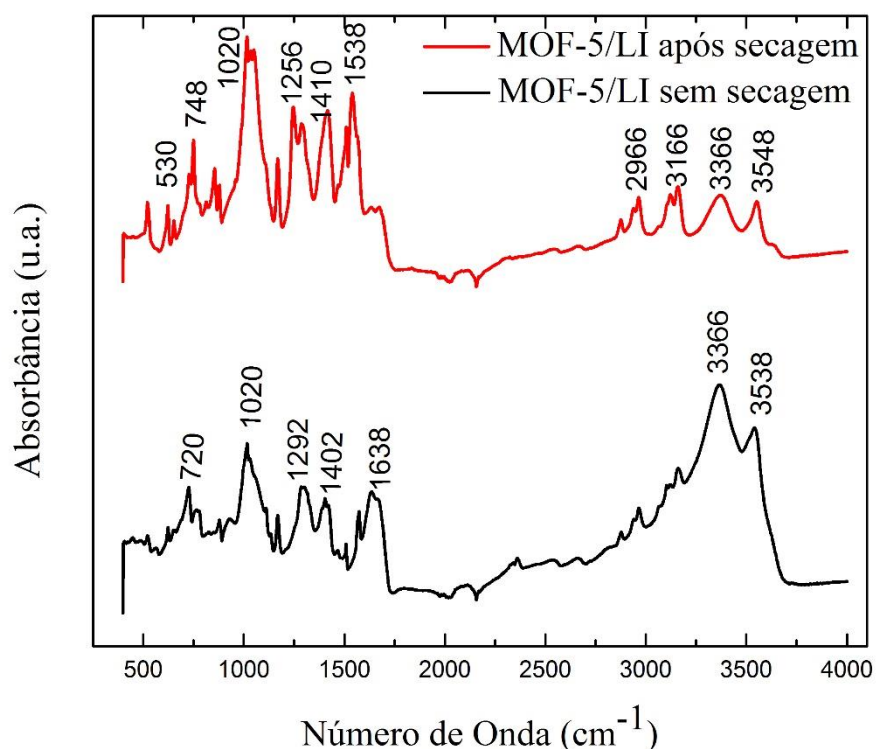
Fonte: Do autor.

A Figura 12 apresenta a TGA e DTG do compósito formado pela MOF-5 e o LI BMIm[BF₄]. Para a MOF-5, Zhang e Hu (2011) atribuíram as seguintes perdas de massa assim descritas: de 150 °C à 240 °C, à dessorção do solvente utilizado na síntese e a perda em 400 °C à desestruturação do framework.¹⁰⁴ Desta forma, segundo a Figura 12, pode-se notar o mesmo padrão de decomposição térmica, em que primeiro ocorre a perda de massa próxima aos 100 °C – caracterizando a saída da água absorvida pelo líquido iônico, que possui caráter hidrofílico e a segunda próxima aos 400 °C, que caracteriza tanto a decomposição do líquido iônico - já verificada na Figura 8, quanto a desestruturação do framework, corroborando com a estabilidade tanto do líquido iônico quanto da MOF-5 já reportado na literatura.^{104,105} Assim, a TGA torna-se uma evidência da formação de um novo compósito composto tanto pela MOF-5 quanto pelo líquido iônico BMIm[BF₄]. Há também o indício de que não houve a desestruturação da MOF-5 pela água, uma vez que a TGA apresentou a mesma estabilidade que a literatura.

Figura 12 - Análise Termogravimétrica do composto MOF-5/BMIm[BF₄]

Fonte: Do autor.

A Figura 13 apresenta o espectro de Infravermelho do composto formado pela MOF-5 e o LI BMIm[BF₄]. Foram feitas medidas da amostra submetida a nenhum tipo de tratamento e amostra submetida ao procedimento de secagem. Segundo Bordiga e colaboradores (2005), o espectro de IV da MOF-5 pode ser dividido em 5 partes principais: a primeira entre 3300 cm⁻¹-3600 cm⁻¹, devido à ligação de hidrogênio OH; 2850 cm⁻¹-3100 cm⁻¹, do estiramento simétrico CH do anel benzênico e também do estiramento simétrico CO; 1650 cm⁻¹-2800 cm⁻¹, devido a vários modos do *framework* da MOF-5; 1300 cm⁻¹-1600 cm⁻¹, devido aos modos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato e devido aos estiramentos do anel benzênico e deformação do ângulo CH; e por último a região de 800 cm⁻¹-1300 cm⁻¹, devido aos modos do *framework*.¹⁰⁶ De acordo com o espectro obtido verifica-se as mesmas regiões apresentadas pelo artigo, com exceção da região de 1650 cm⁻¹-2800 cm⁻¹, referente aos modos do *framework* da MOF-5, o que pode ser devido à modificação da estrutura da MOF-5 pelo líquido iônico. Esta possibilidade também é verificada no difratograma, que será discutido posteriormente. É válido ressaltar que na amostra submetida ao tratamento de secagem, a banda de água é menos pronunciada, o que comprova a eficiência do procedimento.

Figura 13 - Espectro de Infravermelho do MOF-5/BMIm[BF₄] sem e após secagem

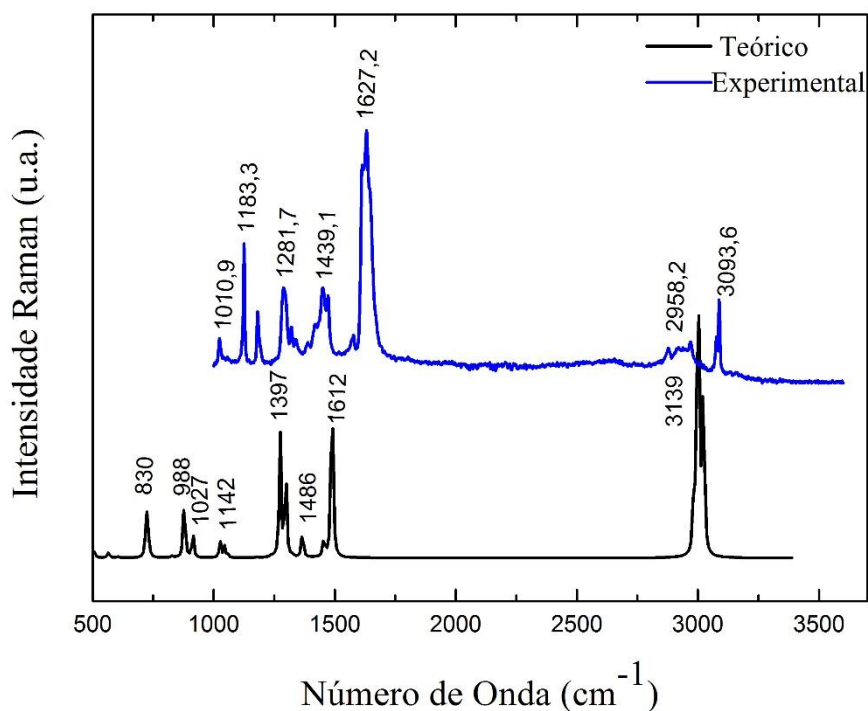
Fonte: Do autor.

A Figura 14 apresenta o espectro Raman teórico e experimental da MOF-5 e o LI BMIm[BF₄]. É importante ressaltar que o espectro teórico foi calculado somente para a MOF-5, não contendo o LI no sistema simulado.

Como é possível observar na Figura 14, o espectro Raman do composto apresenta bandas concordantes com o espectro teórico, com um pequeno deslocamento, que pode ser explicado pelo fator de correção da função de base utilizada, quanto pelo fato do espectro teórico ter sido calculado somente para a MOF-5, não contendo o LI. As bandas correspondentes a 1397 cm⁻¹ e 1612 cm⁻¹ do espectro teórico estão de acordo com o espectro experimental, indicando a presença da MOF-5 na estrutura do composto. Os dados espectroscópicos obtidos neste trabalho estão condizentes com a literatura, como reportados por Hu e Zhang (2010), que verificaram em seu estudo a amorfização irreversível da MOF-5 após a aplicação de pressão e caracterizaram a MOF-5 cristalina e amorfa por diferentes técnicas – incluindo Raman.¹⁰⁷ Já as bandas em 830 cm⁻¹, 1027 cm⁻¹ e 3139 cm⁻¹ concordam com o resultado reportado por Holomb e colaboradores (2008) para o líquido iônico BMIm[BF₄]¹⁰³ e concordam também com o espectro obtido e discutido neste trabalho para o

líquido iônico (Figura 10) o que indica a presença do mesmo na estrutura do compósito formado. Assim, o espectro Raman indica a formação do compósito, uma vez que foram encontradas bandas tanto da MOF-5 quanto do líquido iônico utilizado.

Figura 14 - Espectros Raman teórico e experimental da MOF-5 e do MOF-5/BMIm[BF₄]



Fonte: Do autor.

As atribuições das bandas teóricas podem ser visualizadas na tabela abaixo (Tabela 3):

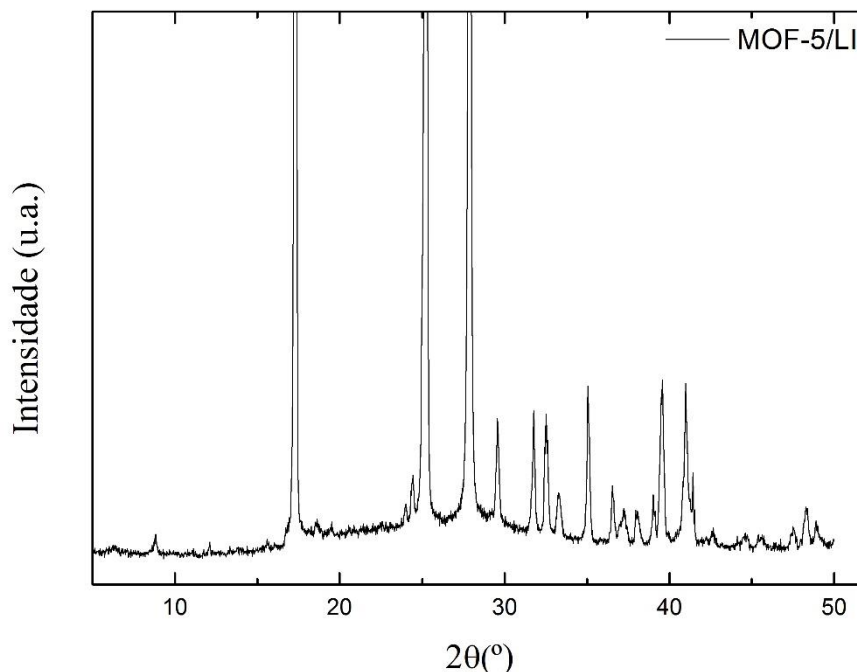
Tabela 3 - Atribuições das Bandas do Espectro Raman

Banda	Atribuição
830,557	$\delta(\text{CO}_2)_{\text{anel}} + \delta(\text{C}_3)_{\text{anel}}$
988,634	$\delta(\text{C}_3)_{\text{anel}}$
1027,19	$\delta(\text{C}_3)_{\text{anel}}$
1142,05	$\nu_s(\text{HH})$
1397,77	$\delta(\text{CO}_2)_{\text{anel}} + \nu_r(\text{HH})$
1421,15	$\delta(\text{CO}_2)_{\text{anel}} + \nu_r(\text{HH})$
1486,77	$\delta(\text{CO}_2)_{\text{anel}} + \nu_r(\text{HH})$
1612,96	$\nu_s(\text{CC})$
3139,52	$\nu_s(\text{CH})$

Fonte: Do autor.

A Figura 15 apresenta o difratograma da amostra obtida do compósito formado pela MOF-5 e o LI BMIm[BF₄].

Figura 15 - Difratograma da amostra do MOF-5/BMIm[BF₄]



Fonte: Do autor.

Pela análise do difratograma obtido, é possível verificar a formação de picos bem definidos e sem a formação de halos para a amostra, que indicam a formação de um cristal formado pela MOF e o líquido iônico em questão. Pelo fato do difratograma ter evidenciado a formação de um cristal, comprova a não desestruturação do compósito pela água, uma vez que já foi reportado que 4% de água já acarreta na quebra da estrutura da MOF-5.¹⁰⁸ Assim, a água presente nas outras análises estava absorvida no líquido iônico presente em excesso, sendo que o mesmo estabilizou a estrutura do compósito formado. A estabilização da estrutura de uma MOF com a presença de um LI já foi reportada por Sevillano e colaboradores (2013), que após um estudo de simulação computacional da MOF Cu-BTC e o LI EMIm[TFSI], verificaram que o LI reduziu o número de moléculas de água adsorvidas perto do sítio metálico, mantendo a estrutura conservada.¹⁰⁹ Assim, o LI, no caso deste estudo, provocou o mesmo efeito na MOF, mantendo a estrutura cristalina conservada.

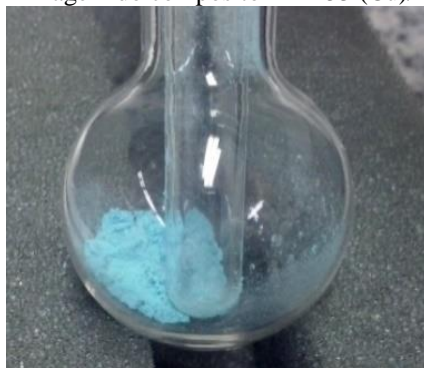
De acordo com Tranchemontagne e colaboradores (2008), que fizeram um estudo desenvolvendo uma nova rota sintética para diversas MOFs – incluindo a MOF-5, à temperatura

ambiente, o padrão de difração do policristal da MOF-5 apresenta um pico característico em 8° ,¹¹⁰ sendo que a amostra do compósito apresentou o mesmo pico próximo a 8° e outros picos relevantes, o que pode evidenciar a modificação da estrutura pelo LI. Esta possibilidade de modificação da estrutura de uma MOF já foi verificada por Rodenas e colaboradores (2014), que após estudo de compósitos formados por MOFs e LIs, verificaram que o co-solvente empregado, no caso o LI, modifica o comportamento do crescimento do cristal, modificando o padrão de difração.¹¹¹ Desta forma, pode-se afirmar que o emprego do LI como solvente na síntese da MOF modificou a estrutura cristalina da MOF-5, alterando o difratograma, comprovando a formação de um novo compósito. Também de acordo com Abroshan e Kim (2015), como os LIs possuem, na síntese ionotérmica, papéis como solvente espectador e reagente ativo, entre outras funções, eles podem influenciar e até mesmo governar a estrutura final do cristal e sua morfologia.¹¹³ Desta forma, o difratograma e as outras análises corroboram com o artigo citado, sendo que a modificação da estrutura foi verificada nas mesmas.

5.3 COMPÓSITO MIL-53 (Cu)/LI

A síntese do compósito formado pela MIL-53 (Cu) e o LI BMIm[BF₄] foi realizada seguindo o fluxograma citado anteriormente. A figura do compósito sintetizado pode ser visualizada na Figura 16.

Figura 16 - Imagem do compósito MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄]

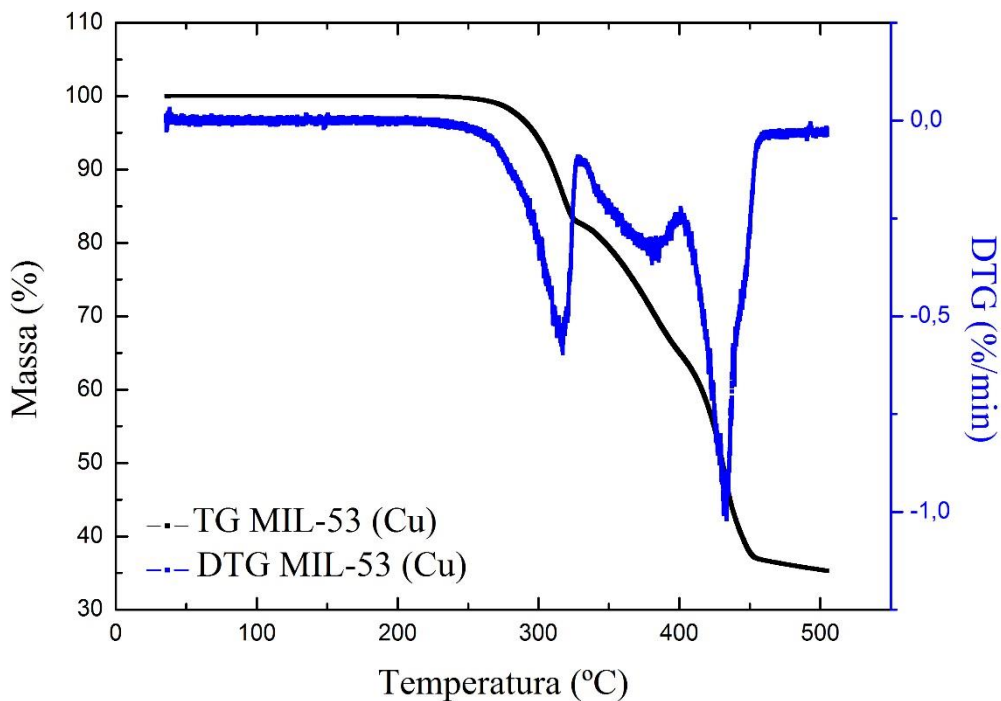


Fonte: Do autor.

Foi também realizada a síntese hidrotérmica da MIL-53 (Cu)¹¹⁴ a fim de se verificar e comparar os resultados obtidos com o novo compósito sintetizado.

Na figura abaixo (Figura 17), é mostrada a TGA e DTG da MIL-53 (Cu) sintetizada pelo método hidrotérmico.

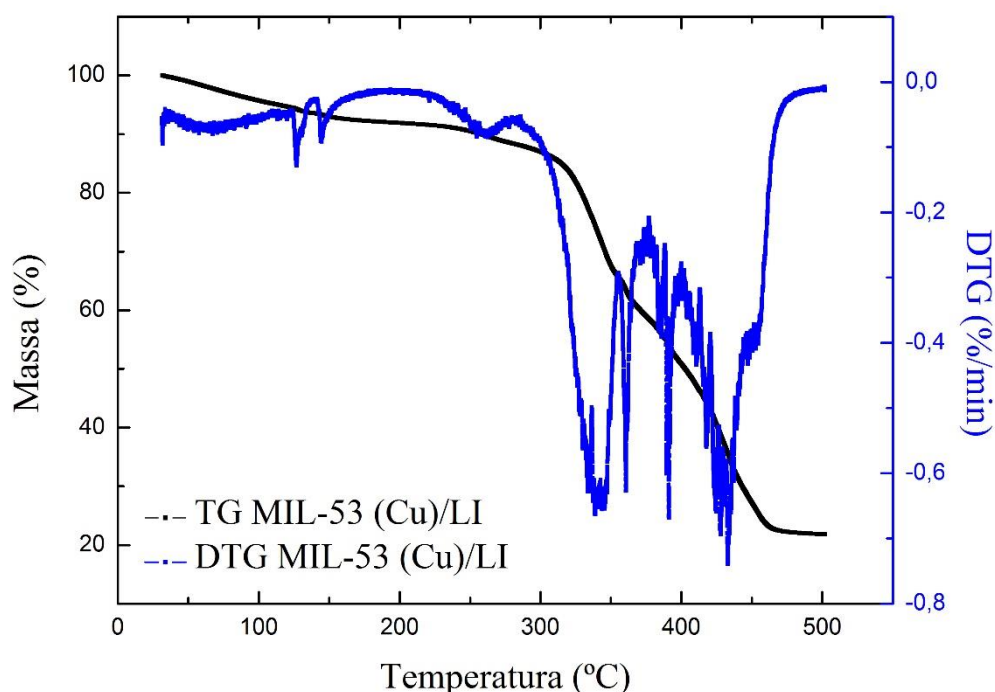
Figura 17 - Análise Termogravimétrica da MIL-53 (Cu)



Fonte: Do autor.

De acordo com Anbia e Sheykhi, a MIL-53 (Cu) apresenta as seguintes perdas de massa: acima de 250 °C é atribuída à remoção do ácido tereftálico livre e próximo a 350 °C à desestruturação do framework.¹¹⁴ Assim, como as perdas de massa estão concordantes com os autores, tem-se uma evidência da formação da MIL-53 (Cu) pelo método hidrotérmico, importante para fins de comparação com o compósito formado.

A Figura 18, na próxima página, apresenta a TGA e DTG do compósito formado pela MIL-53 (Cu) e o LI BMIm[BF₄].

Figura 18 - Análise Termogravimétrica do MIL-53 (Cu)/BmIm[BF₄]

Fonte: Do autor.

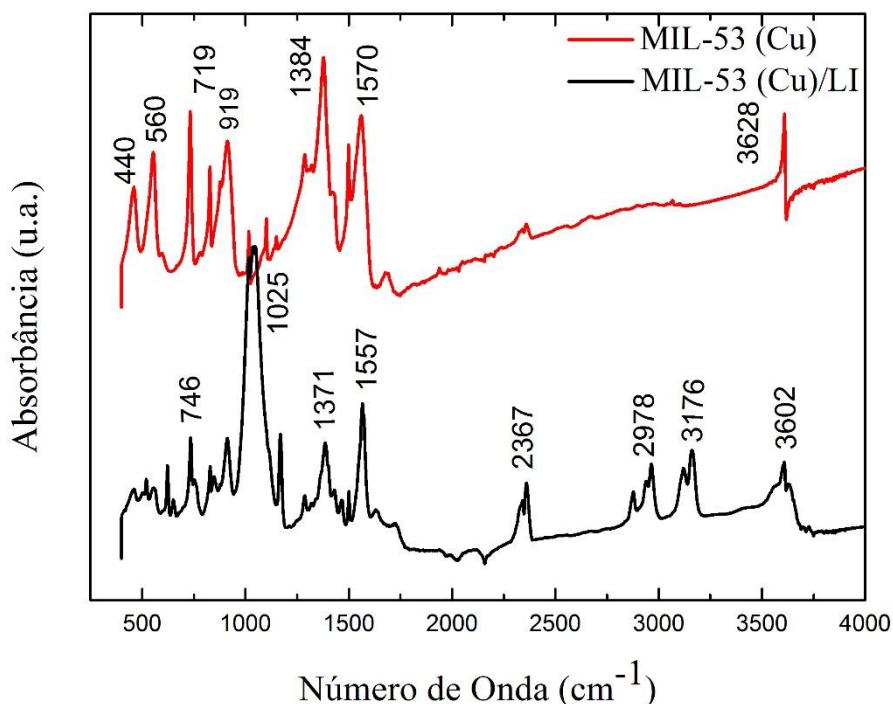
Como já foi discutido na Figura 8, a estabilidade térmica do líquido iônico BmIm[BF₄] atinge a temperatura de 350 °C. Para o compósito formado, verifica-se a primeira perda de massa significativa a partir de 50 °C, que caracteriza a perda de água absorvida no líquido iônico, para a amostra sem secagem. Já em 200 °C caracteriza a saída do ácido tereftálico livre da estrutura e em 300 °C representa a degradação da MOF e mostra a estabilidade do compósito formado. A última perda de massa em 350 °C representa a degradação do líquido iônico utilizado. A TGA do compósito também está em boa concordância com a análise obtida por Anbia e Sheykhi,¹¹⁴ já discutida anteriormente, o que evidencia a presença tanto da MIL-53 (Cu) quanto do líquido iônico utilizado na síntese. Além disso, é possível verificar que o compósito derivado do líquido iônico é mais estável que a MIL-53 (Cu), uma vez que a sua degradação ocorre um pouco acima deste.

Na Figura 19, na próxima página, é mostrado o espectro de IV da MIL-53 (Cu) formado pela síntese hidrotérmica e o espectro de IV do compósito formado. Anbia e Sheykhi (2012) ao sintetizarem a MIL-53 (Cu) hidrotérmicamente também observaram o mesmo perfil.¹¹⁴ Os picos característicos do LI (521 cm⁻¹, 598 cm⁻¹, 758 cm⁻¹ e 1286 cm⁻¹) são verificados no espectro. Katsyuba e colaboradores (2007), ao realizarem um estudo teórico-experimental dos

aspectos vibracionais para diferentes líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio, também afirmam que estes picos podem ser relacionados aos modos vibracionais do líquido iônico puro.¹¹⁵ A literatura reporta que os picos na faixa de 2800 cm^{-1} até 3000 cm^{-1} , para o BMIm[BF₄], são assinalados como sendo da cadeia butil. Estes picos são principalmente devidos aos modos de estiramento C-H da cadeia lateral butil, onde os respectivos picos são em 2800 cm^{-1} , 2877 cm^{-1} , 2913 cm^{-1} , 2938 cm^{-1} e 2965 cm^{-1} . Picos acima de 3000 cm^{-1} são devidos aos modos de estiramento C-H do anel imidazólio,¹¹⁶ o que também corrobora com nosso espectro, uma vez que ele apresenta picos nesta região específica (de 2800 cm^{-1} até acima de 3000 cm^{-1}).

Em uma estrutura *paddlewheel*, que é a estrutura da MIL-53 (Cu), o grupo COO⁻ está coordenado por 2 átomos de Cu como ligantes bidentados. O ângulo de deformação antissimétrico dos grupos COO aparecem na região de 1622 cm^{-1} , e o modo de vibração simétrico do COO é maior que 1420 cm^{-1} ,¹¹⁷ corroborando com o espectro obtido neste trabalho, sugerindo a formação de um compósito análogo derivado de LI e corroborando com as outras análises. A atribuição de bandas está descrita na Tabela 4.

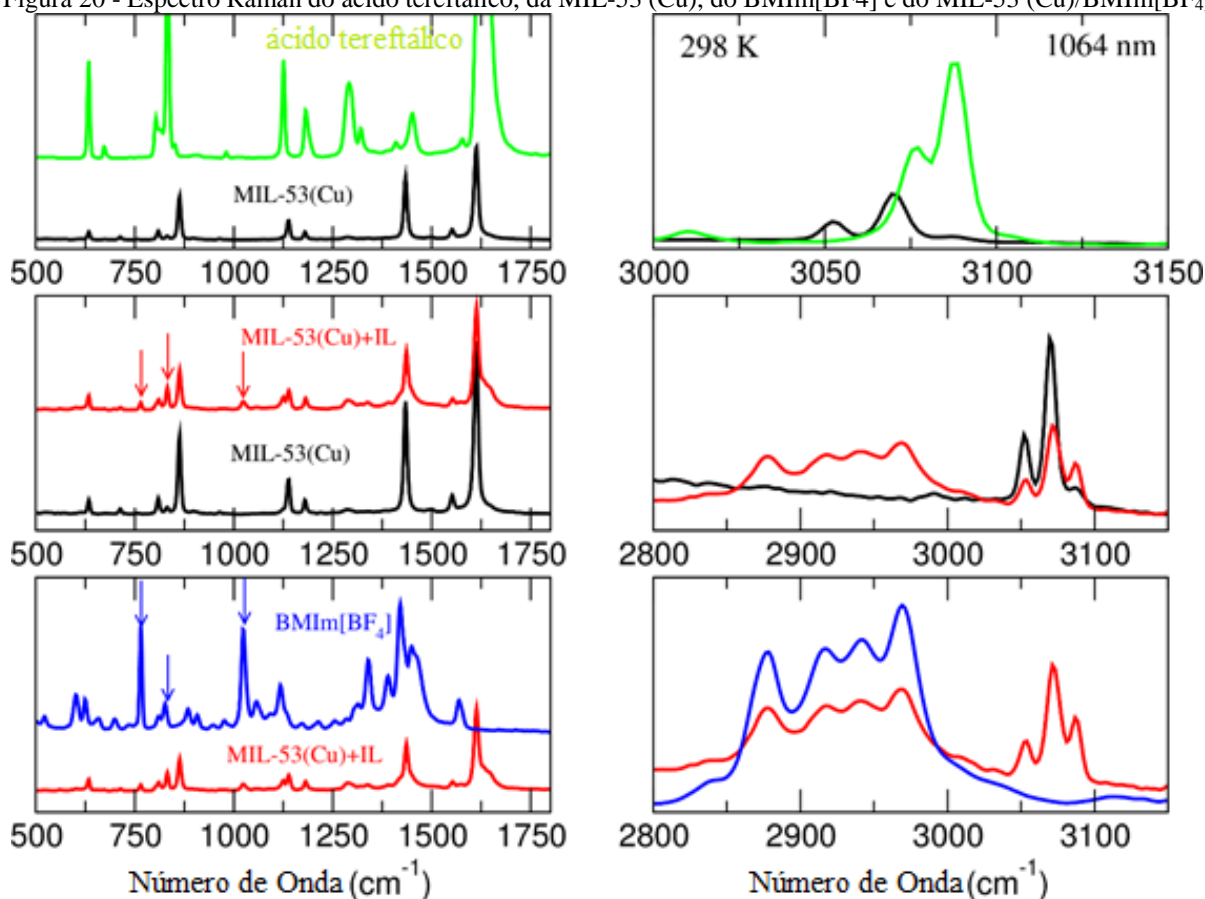
Figura 19 - Espectro de Infravermelho da MIL-53 (Cu) e do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄]



Fonte: Do autor.

Na Figura 20 é apresentado o espectro Raman da MIL-53 (Cu) (linha preta), o ácido tereftálico (TPA) (linha verde), o líquido iônico BMIm[BF₄] (linha azul) e do compósito formado pela MIL-53 (Cu) e o LI BMIm[BF₄] (linha vermelha). De cima para baixo é mostrado o espectro Raman para o TPA e MIL-53 (Cu), uma comparação entre os análogos e o LI puro com MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄], respectivamente. O modo de estiramento CO em 1629 cm⁻¹ e o estiramento simétrico COO e modos de deformação em 1400 cm⁻¹ e 702 cm⁻¹, obtidos por Lee e colaboradores (1997), que investigaram o TPA em superfícies de prata aquosas por análise Raman,¹¹⁸ aparecem no espectro, mostrando a presença do ligante orgânico na estrutura do compósito sintetizado pelo método ionotérmico.

Figura 20 - Espectro Raman do ácido tereftálico, da MIL-53 (Cu), do BMIm[BF₄] e do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄]



Fonte: Do autor.

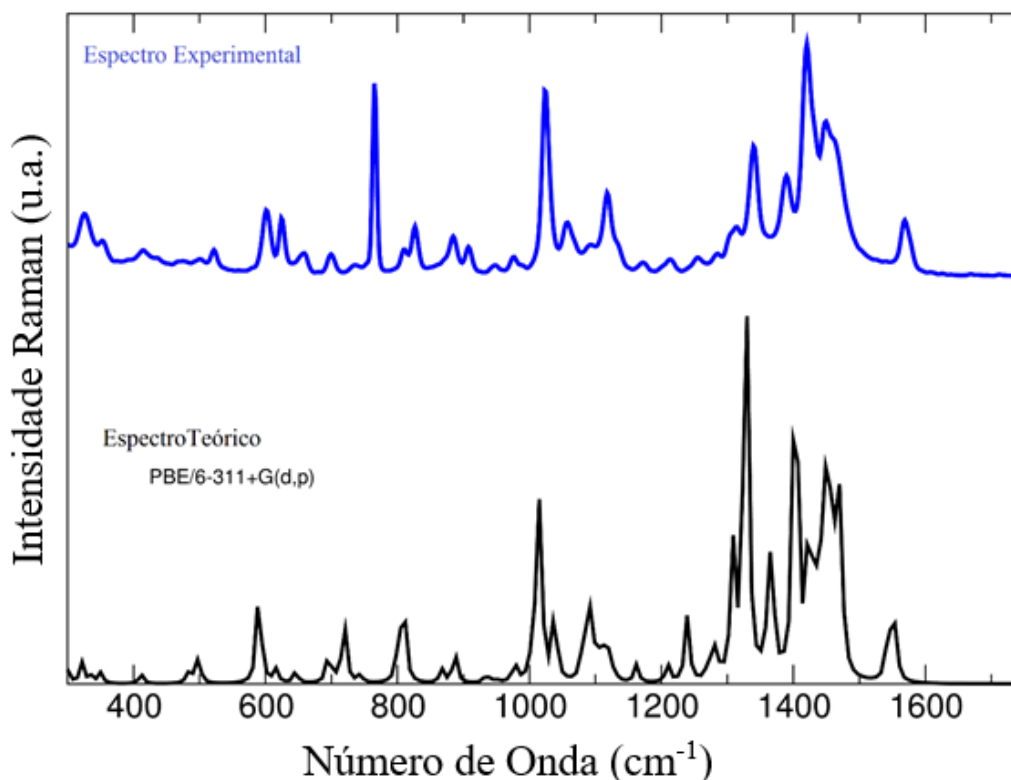
O espectro Raman para ambos os análogos da MIL-53 (Cu) estão claramente mostrando que foi formado uma estrutura similar da MIL-53 (Cu) sintetizada no líquido iônico (vermelho) onde os três picos destacados são os únicos que não estão presentes no espectro Raman da MIL-53 (Cu). Estes picos estão relacionados ao BMIm[BF₄] incluído dentro da MOF, onde é possível

identificar no espectro debaixo uma clara comparação entre o espectro Raman do LI puro e os resultados correspondentes para o compósito derivado do LI, onde os mesmos picos destacados anteriormente estão presentes no espectro Raman do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄].

Para corroborar com estas descrições, o espectro Raman em alto número de onda está indicando a ocorrência de modos de estiramentos simétricos e anti-simétricos do C-H do LI, que está presente no compósito MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄], mas não encontrados no da MIL-53 (Cu).

Os dados teóricos do espectro Raman também estão de acordo com os dados experimentais, mostrados na Figura 21 (próxima página), e em boa concordância com o artigo de Katsyuba e colaboradores (2007).¹¹⁵ A atribuição de bandas do estudo teórico de DFT foi bastante importante para entender as medidas Raman experimentais, sendo destacadas na Tabela 4.

Figura 21 - Espectros teórico e experimental do BMIm[BF₄]



Fonte: Do autor.

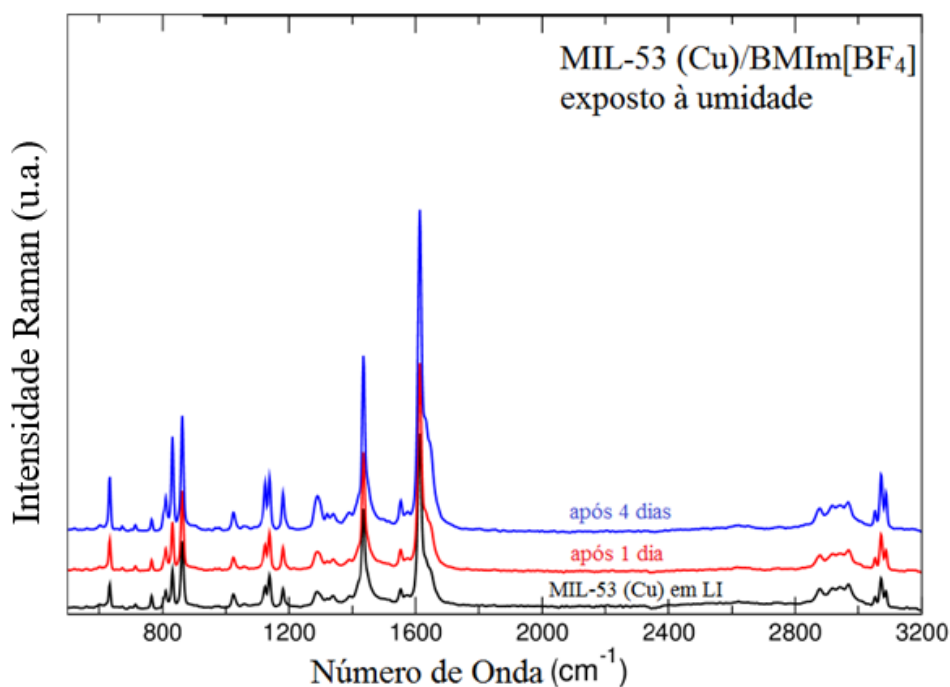
Tabela 4 - Atribuição de Bandas da Espectroscopia Infravermelho e Raman

Dados Experimentais		Dados Teóricos	
IV (ν/cm^{-1})	Raman (ν/cm^{-1})	IV e Raman (ν/cm^{-1})	Atribuição
645	635	645 e 590	$\delta(\text{CH})$ e $\delta(\text{CN})$ do LI
735	764	704 e 719	$\delta(\text{CH})$ do LI e $\delta(\text{BF})$ do LI
832	834	887 e 809	$\delta(\text{CH})$ e $\delta(\text{BF})$ do LI
1017	1024	1005 e 1015	$\delta(\text{BF})$, $\delta(\text{CH})$ e $\nu(\text{CN})$ do LI
1173	1144	1130 e 1122	$\delta(\text{BF})$, $\delta(\text{CH})$ e $\nu(\text{CN})$ do LI
1377	1347	1326 e 1329	$\delta(\text{CH})$ e $\nu(\text{CN})$ do LI
1494	1434	1458 e 1452	$\nu(\text{CN})$ e $\delta(\text{CH})$ do LI
2954	2962	2927 e 2927	$\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{CC})$ e $\delta(\text{CH})$ do LI
3159	3075	2989 e 2955	$\delta(\text{CH})$ do LI e $\nu(\text{CH})$ do LI

Fonte: Do autor.

Na Figura 22 é apresentado o espectro Raman do compósito após a exposição à umidade. É possível inferir, pelo espectro, que o compósito mostrou estabilidade estrutural até mesmo após a exposição à água, provando seu grande potencial industrial. A estabilização da estrutura de uma MOF na presença de um líquido iônico já foi reportada por Gutiérrez-Sevillano (2013), que após um estudo de simulação computacional da Cu-BTC e o líquido iônico EMIm[TFSI], verificou que o líquido iônico reduz o número de moléculas de água adsorvidas perto do sítio metálico, mantendo a estrutura conservada.¹⁰⁹ No nosso estudo, a estabilidade frente à água é uma prova de que o líquido iônico preservou a estrutura, não permitindo que as moléculas de água atacassem o metal e quebrassem a estrutura.

Figura 22 - Espectro Raman do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄] após a exposição à umidade



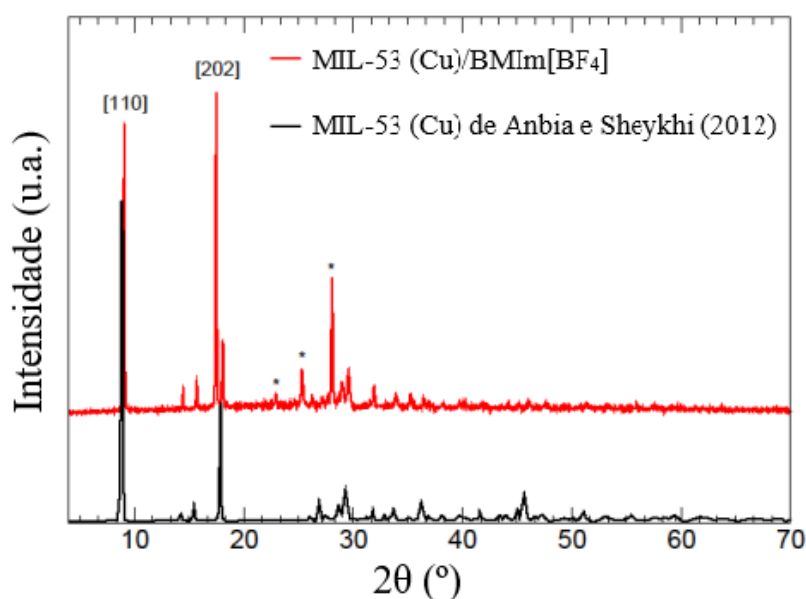
Fonte: Do autor.

Na Figura 23 é apresentado o difratograma do compósito formado e a estrutura correspondente obtido por Anbia e Sheykhi (2012) baseada no mesmo análogo.¹¹⁴ Como mostrado na Figura 23, o padrão de difração do análogo sintetizado no líquido iônico apresenta o mesmo padrão de difração dos autores, com exceção dos três picos marcados com o asterisco, o que sugere que a estrutura foi modificada pelo líquido iônico. Esta possibilidade de modificação foi também verificada por Rodenas e colaboradores (2014), que após um estudo com a MOF Cu-BDC e um líquido iônico para a formação de um compósito, confirmaram que o co-solvente aplicado também serve para modificar o comportamento e crescimento do cristal (morfologia e estrutura cristalina) da MOF.¹¹¹ A análise mostra a formação de picos bem definidos e intensos, o que sugere a formação de uma estrutura cristalina. O aparecimento de novos picos, marcados com um asterisco, pode ser devido ao líquido iônico incluído nas cavidades ao longo do eixo cristalográfico *b* (Figura 23). A análise elementar presente na Tabela 5 confirma a presença do LI, uma vez que a quantidade de Nitrogênio, que está presente no cátion imidazólio, aparece apenas no MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄]. Este fato também é verificado no espectro Raman, que confirma a presença do LI dentro da estrutura da MOF.

Comparando o difratograma do compósito formado com o difratograma da MIL-53 (Fe) obtido por Devic e colaboradores (2010),¹¹³ é possível verificar o mesmo padrão de difração do compósito e da MIL-53 (Fe). Esta é uma evidência que as formas são isoestruturais. Como elas

são isoestruturais, foi possível calcular os planos de Bragg do compósito formado. Esta informação também é dada na figura abaixo (Figura 23). Como pode-se perceber, os planos de Bragg representados pelos índices de Miller em cada pico de difração mostram que a estrutura do análogo MIL-53 (Cu)/LI é levemente modificada pela presença do líquido iônico no cristal. Este efeito está em acordo com outros trabalhos, que atestam que ocorre uma modificação da estrutura pela inclusão do co-solvente como *template*^{111,119} ou quando o material é sintetizado em um meio diferente.

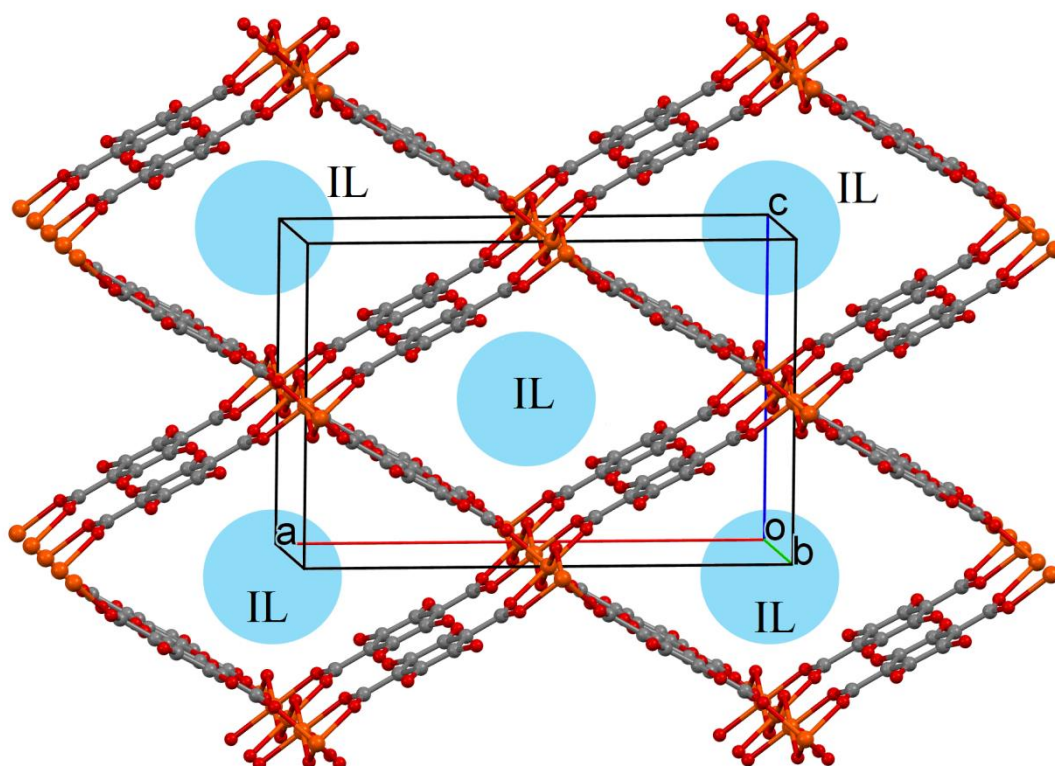
Figura 23 - Difratoograma da MIL-53 (Cu) e para a amostra do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄]



Fonte: Do autor.

O padrão de difração comparável obtido para o análogo de MIL-53 (Fe) foi obtido para o MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄]. Está é uma evidência que o compósito é uma forma isoestrutural da MIL-53 (Fe), para o qual o empacotamento é mostrado na Figura 24 (próxima página).

Figura 24 - Representação do empacotamento no plano (101) da estrutura da MIL-53 (Fe).



Fonte: Do autor.

Tabela 5 - Análise Elementar da MIL-53 (Cu) e do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄]

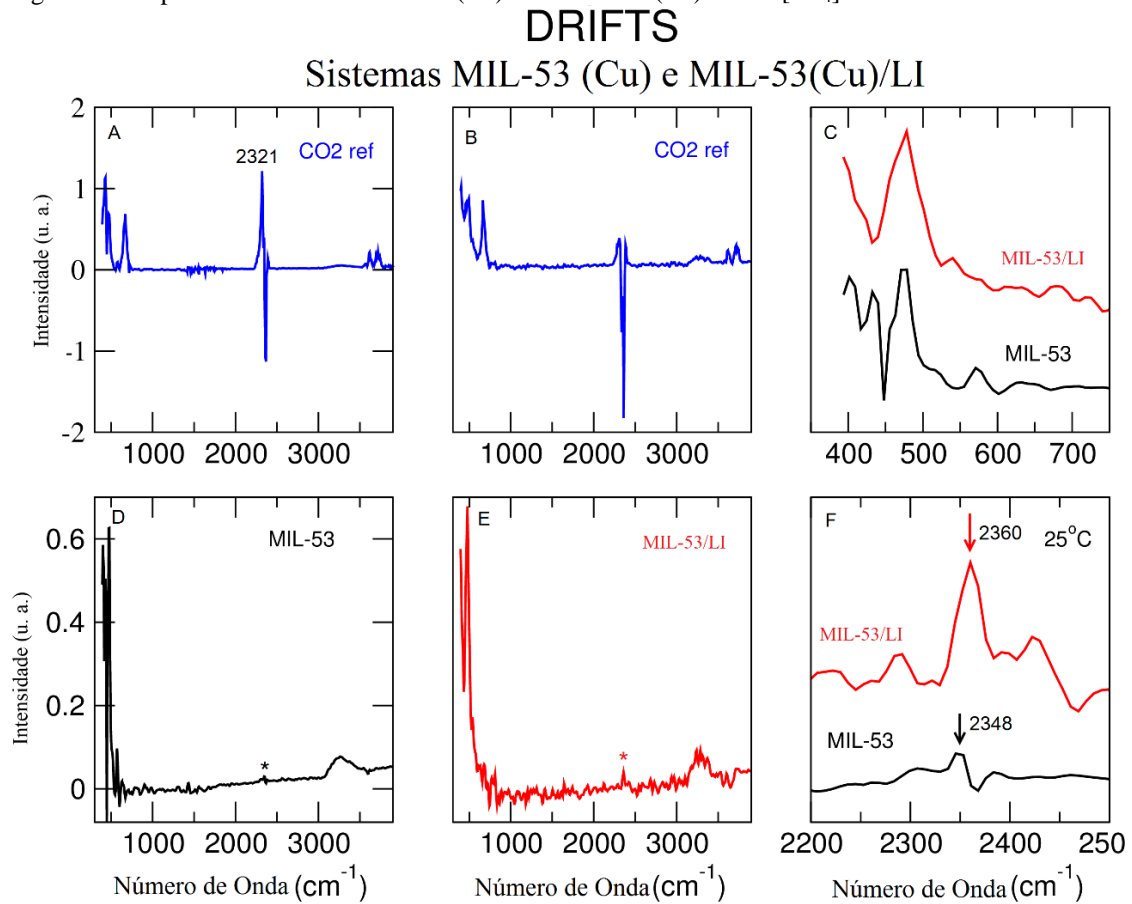
Amostra	%C	%H	%N
MIL-53 (Cu)	35,41	2,36	0,0
MIL-53(Cu)/LI	39,55	4,51	7,36

Fonte: Do autor.

Para se monitorar a adsorção de CO₂ na MIL-53 (Cu) e no composto formado, foi realizada a Espectroscopia de Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS), apresentada na figura abaixo (Figura 25). Nos painéis A e B, é possível visualizar as bandas que são características do CO₂, em 2321 cm⁻¹. Este pico é devido ao estiramento antissimétrico fundamental do CO₂.^{120,121} Nos painéis D e E, é mostrado o espectro DRIFTS da MIL-53 (Cu) (D) e do composto sintetizado no LI (E). Já nos painéis C e F, é possível verificar a região característica da adsorção de CO₂ nas amostras. Após a exposição das amostras ao CO₂, um novo pico aparece, em 2348 cm⁻¹, para a MIL-53 (Cu), e em 2360 cm⁻¹, para o composto. Também é possível confirmar, por este espectro, que o composto adsorveu mais CO₂ que a MIL-53 (Cu). Assim, o líquido iônico, presente na estrutura do análogo, aumentou a captura deste GEE, uma vez que o pico está claramente mais intenso para o composto do que para a

MIL-53 (Cu). Esta maior capacidade de adsorção de CO₂ com um líquido iônico presente em uma MOF já foi relatado por Vicent-Luna e colaboradores (2013), que verificaram por um estudo teórico que a MOF Cu-BDC com os poros cheios de LI aumenta a capacidade de CO₂.¹²² Assim, o espectro corrobora com a literatura, e mostra o potencial de aplicação industrial do compósito formado.

Figura 25 - Espectro DRIFTS da MIL-53 (Cu) e do MIL-53 (Cu)/BMIm[BF₄]



Fonte: Do autor.

6 PROPRIEDADES TEÓRICAS

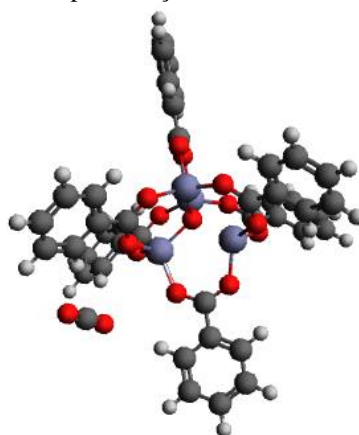
Neste capítulo serão apresentadas as propriedades teóricas obtidas com as simulações computacionais realizadas durante o trabalho. Os sistemas foram divididos, para melhor organização.

6.1 MOF-5/GASES

Foram realizados cálculos de energia de ligação entre MOF-5 e 5 moléculas distintas presentes na atmosfera: CO₂, H₂S, SO₂, H₂O e N₂. Os cálculos foram realizados no programa Gaussian09,¹²³ utilizando o método PBE e uma função de base 6-311+G(d,p), conforme já discutido em capítulo anterior. Foram testadas duas configurações distintas dos gases em cada sistema, sendo as estruturas montadas no programa Avogadro.¹²⁴ Cálculos de correção de Counterpoise foram realizados para cada sistema, com o objetivo de analisar o erro de superposição de funções base (BSSE).

Um exemplo de estrutura utilizado pode ser visualizado na figura abaixo (Figura 26), do sistema MOF-5 + CO₂, geometria após otimização.

Figura 26 - Representação do sistema MOF-5 e CO₂



Fonte: Do autor.

Na Tabela 6 seguem os resultados obtidos para os sistemas MOF-5 e gases, contendo dados para a energia de ligação (ΔE_b ou ΔE_{AB}), correção de Counterpoise, correção de *Zero Point Energy* (ZPE), Entalpia (ΔH) e Energia Livre de Gibbs (ΔG).

Tabela 6 - Resultados teóricos para os sistemas MOF-5/gases

Sistema	Energia de ligação (kcal/mol)	Energia Relativa	E _{CP} (kcal/mol)	E ₀ + ZPE (Hartree)	ΔH(kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
MOF-5 + CO ₂	-3,15	7,03	-0,98	-9898,43	-1,93	-5,99
MOF-5 + H ₂ O	-10,18	0,0	-4,05	-9786,35	-28,96	-18,24
MOF-5 + H ₂ S	-3,59	6,59	-2,39	-10109,20	-2,49	-5,28
MOF-5 + SO ₂	-5,52	4,66	-1,50	-10258,33	-5,26	-4,91
MOF-5 + N ₂	-2,74	7,44	-0,07	-9819,42	-2,91	-6,62

Fonte: Do autor.

Com os valores da tabela acima, é possível verificar a magnitude das interações entre a MOF-5 e os gases listados. É possível verificar a força da interação entre a MOF-5 e a água, que apresentou um valor de -10,18 kcal/mol, que confirma a grande instabilidade verificada e comprovada experimentalmente da MOF-5 na presença de água (mesmo em pequenas quantidades).¹²⁵ Estas MOFs podem sofrer hidrólise e por consequência colapsar sua estrutura diminuindo a capacidade de adsorção de gás, limitando assim sua aplicação industrial. Também verificado por Greathouse e Allendorf, que investigaram a interação da água com a MOF-5 por dinâmica molecular, observando que acima de 4% de água ocorre desestruturação do framework.¹²⁶ Segundo Huang e colaboradores (2003), quando exposto à água, uma reação de protonação ao ligante BDC da MOF-5 ocorre, colapsando a estrutura do material em frações de segundos.¹²⁷ É importante salientar que no presente trabalho tal fenômeno foi experimentado na tentativa de síntese de MOF-5 em líquido iônico (resultados não reportados). Pelo fato dos outros valores serem distintos entre si, é conferido à MOF seletividade para a adsorção de determinados gases em uma mistura gasosa. Os valores de entalpia também foram coerentes com os resultados da energia de ligação, sendo o maior valor da água (-28,96 kcal/mol). Os outros valores seguiram a mesma ordem que a energia de ligação, exceto para o N₂. Para a energia de ligação a ordem da força de interação entre MOF-5/gás é H₂O >> SO₂ > H₂S > CO₂ > N₂.

Os cálculos de DFT para otimização da geometria dos gases e dos sistemas MOF-gás também possibilitaram a obtenção dos orbitais moleculares de mais alta energia ocupados

(HOMO) e de mais baixa energia não ocupados (LUMO). Os valores do $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ de cada sistema estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Energia de HOMO, LUMO e $\Delta E_{\text{H-L}}$ dos sistemas e gases

Sistema	HOMO (Hartree)	LUMO (Hartree)	$\Delta E_{\text{HOMO-}}\text{-}$ LUMO (kcal/mol)	Gás	HOMO (Hartree)	LUMO (Hartree)	$\Delta E_{\text{HOMO-}}\text{-}$ LUMO (kcal/mol)
MOF-5 + CO ₂	-0,22321	-0,07536	-92,78	CO ₂	-0,32558	0,01025	-210,73
MOF-5 + H ₂ O	-0,21889	-0,07932	-87,58	H ₂ O	-0,20687	-0,12073	-54,05
MOF-5 + SO ₂	-0,22274	-0,14089	-51,36	SO ₂	-0,28927	-0,17473	-71,87
MOF-5 + H ₂ S	-0,20222	-0,08097	-76,08	H ₂ S	-0,23997	0,04305	-177,60
MOF-5 + N ₂	-0,22278	-0,07554	-92,39	N ₂	-0,34953	-0,16741	-114,28

Fonte: Do autor.

Com os valores obtidos para o $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ de cada sistema, é possível correlacionar os resultados com a energia de ligação. Os sistemas que apresentaram um menor valor de ΔE , apresentaram também uma menor energia de ligação, sendo eles o CO₂ e o N₂. Isso pode ser explicado pelo fato de que um maior valor de ΔE resulta em uma maior dificuldade de excitar o elétron e formar a ligação – ocasionando os menores valores de energia de ligação.

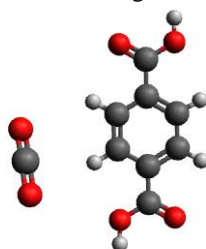
Como os valores apresentam diferenças relevantes, a possibilidade do *design* de MOFs para a separação de gases em misturas gasosas torna-se real. Porém, como já foi mencionado anteriormente, a grande afinidade pela água representa uma desvantagem industrial relevante. Desta forma, a inserção de LI na estrutura das MOFs – um dos objetivos deste trabalho, torna-se um objeto de estudo a fim de verificar se haveria a estabilização da estrutura frente à água e se aumentaria a afinidade pelos outros gases. Assim, cálculos envolvendo estes sistemas foram realizados e estão descritos mais à frente neste trabalho.

6.2 LIGANTE/GASES

Como a estrutura da MOF é relativamente grande para convergir os cálculos, portanto de alto custo computacional, um protocolo desenvolvido por Muller e Ceder¹²⁸ (2005) foi utilizado. Nesta metodologia, fragmentos da MOF foram utilizados nos cálculos onde o sítio metálico (Zn e Cu) e o ligante (1,4-benzenodicarboxilato) foram usados para obter a contribuição para a energia de ligação. Foram exploradas posições iniciais diferentes das moléculas de gás ao redor do fragmento de referência. O estudo das partes do *framework* é importante uma vez que ele pode dar os sítios de adsorção específicos e as interações entre os fragmentos e o gás, além de possibilitar termos a contribuição energética para a energia total.

Desta forma, foram calculadas as interações entre o ligante tereftalato (que é o mesmo tanto para MOF-5 como para MIL-53 (Cu)) e os gases CO₂, H₂, H₂O, H₂S, SO₂ e N₂. Um exemplo de estrutura utilizado está exemplificado na Figura 27, com o sistema ligante + CO₂ após a otimização:

Figura 27 - Sistema ligante e CO₂



Fonte: do autor.

Na Tabela 8 seguem os resultados da energia de ligação, energia relativa, correção de CP, correção de ZPE, ΔH e ΔG dos sistemas ligante (BDC) e gases.

Tabela 8 - Resultados teóricos obtidos para os sistemas ligante (BDC) e gases

(Continua)

Sistema	Energia de ligação (kcal/mol)	Energia Relativa (kcal/mol)	E_{CP} (kJ/mol)	$E_0 + ZPE$ (Hartree)	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
BDC + CO ₂	-7,45	29,07	-1,98	-797,200	-4,02	3,74
BDC + H ₂ O	-36,52	0,00	-6,34	-685,12	-65,15	-21,40
BDC + SO ₂	-13,42	23,1	-4,39	-1157,067	10,23	24,45

(Conclusão)

BDC + H ₂ S	-6,44	30,08	-3,32	-1007,942	11,75	22,91
BDC + N ₂	-3,14	33,38	-0,37	-718,174	5,73	15,04

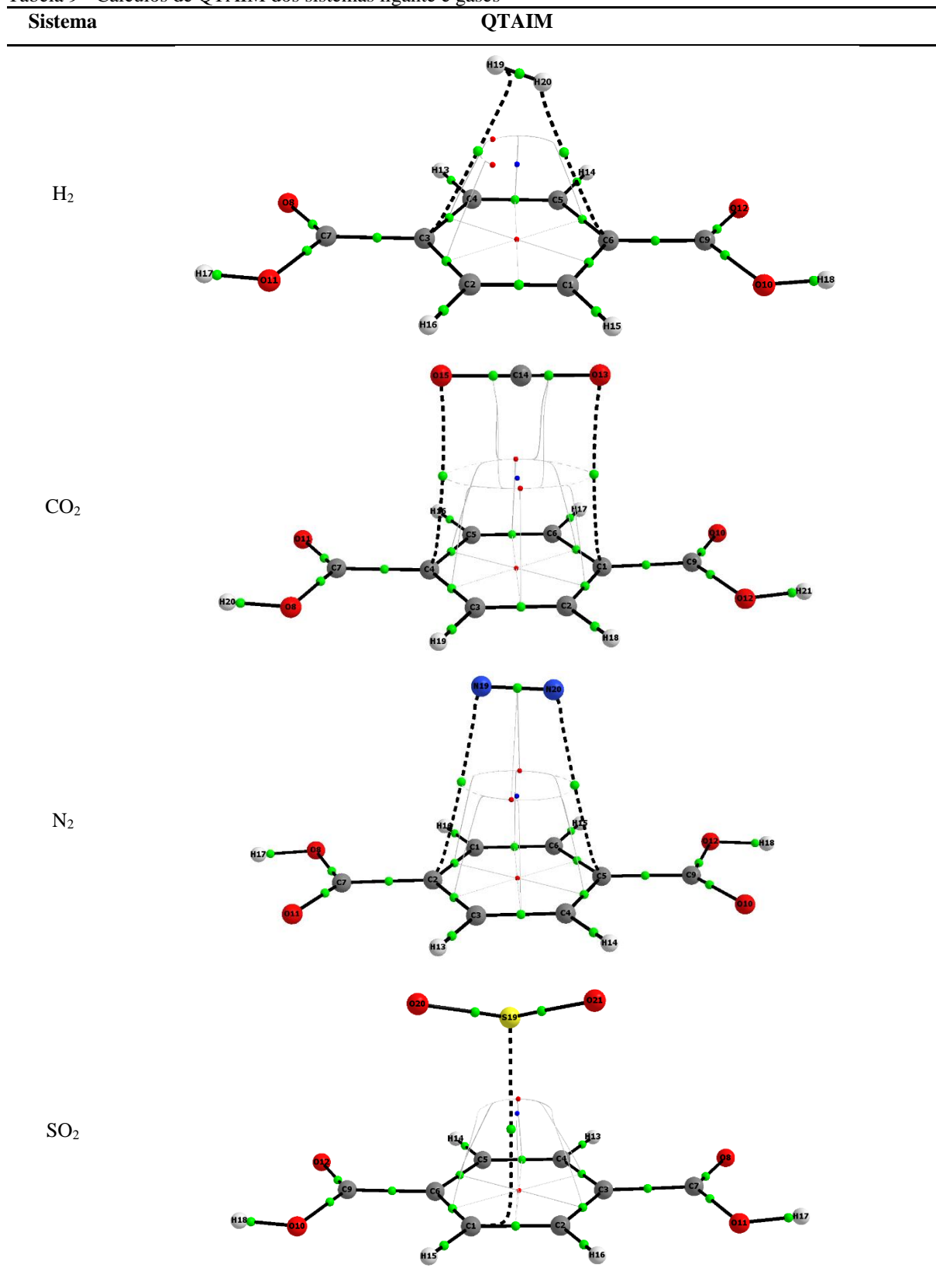
Fonte: Do autor.

Os resultados para os valores absolutos da energia de ligação obtidos evidenciam a seguinte ordem de interação: H₂O >> SO₂ > CO₂ > H₂S > N₂, seguindo praticamente a mesma tendência que a mostrada anteriormente para as interações MOF-5/gases, havendo apenas uma troca de posição entre o H₂S e CO₂. Por outro lado, quando se aplica a correção de Counterpoise a ordem de interação é a mesma observada para as interações MOF-5/gases. O efeito relativo da energia BSSE sobre a interação BDC-H₂S é menor que para a interação BDC-CO₂. É interessante observar que este efeito é maior para as moléculas que possuem átomos mais eletronegativos. Outro fator importante a ser notado é que o resultado corrobora para o entendimento de que o fragmento de BDC isolado serve como referência para o estudo da estrutura das interações com os gases, dado que a força de interação seguiu o mesmo comportamento observado para as interações MOF-5/gases, ou seja, existe uma contribuição do BDC para a estabilização da interação gás-MOF. Essa contribuição está justamente relacionada às interações por dispersão com o anel do BDC.

Comparando os resultados obtidos para os sistemas MOF-5 + gases e ligante + gases, verifica-se a mesma tendência nos valores, sendo que para ambos os casos o maior valor de energia de ligação foi para o H₂O, e o menor valor de energia de ligação foi para o N₂. Estes resultados estão de acordo com o publicado de Toni e colaboradores, que estudaram a grande instabilidade da MOF-5 frente à água,¹²⁵ o que corrobora com os resultados obtidos neste trabalho.

Conforme já discutido por Lochan e Head-Gordon (2006), apesar dos mapas de potencial eletrostático mostrarem que a interação entre os gases ocorre com o grupo COOH do ligante, a maior contribuição na adsorção dos gases nestas MOFs ocorre com o anel do ligante.¹²⁹ Desta forma, foram realizados cálculos de QTAIM, com base na adição de correção de dispersão pelo método GD2¹³⁰ nos cálculos com PBE, com os gases interagindo com o anel do ligante. Assim, é possível inferir sobre a força desta interação, já que no sistema MOF-5, os sítios COO- do BDC estão coordenados ao centro metálico, deixando livre o anel do BDC para as interações com os gases. Os resultados podem ser vistos na tabela abaixo:

Tabela 9 - Cálculos de QTAIM dos sistemas ligante e gases



Fonte: Do autor.

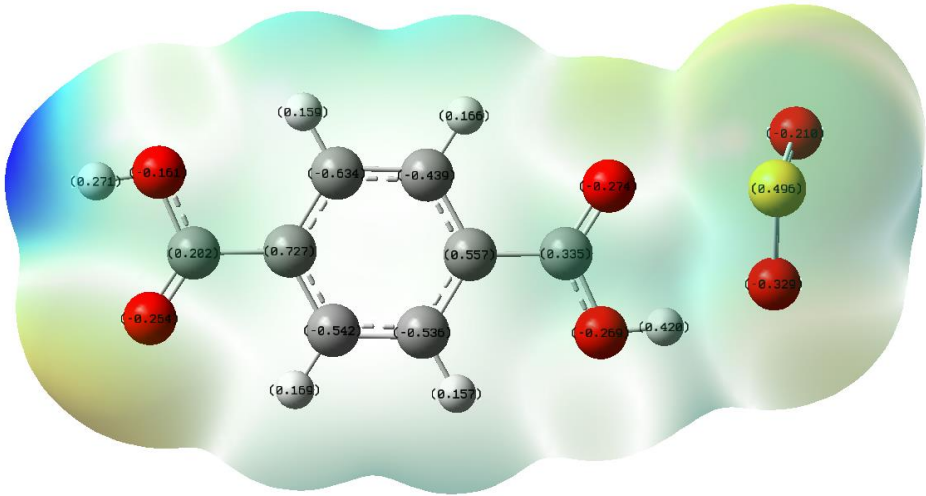
Foram também calculados mapas de potencial eletrostático para os sistemas BDC–gases, sendo possível visualizá-los nas figuras abaixo:

Tabela 10 - Mapas de Potencial Eletrostático e Distribuição de Carga para os sistemas ligante + gás (Continua)

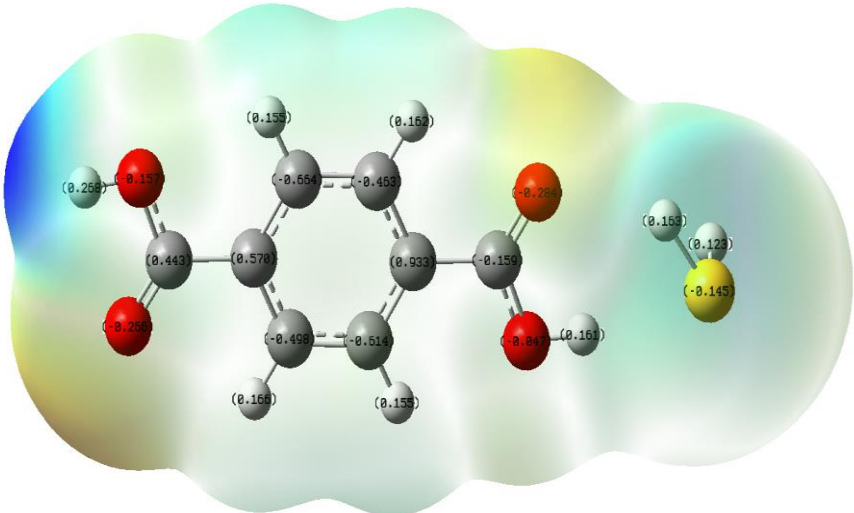
Sistema Ligante + Gás	Mapa de Potencial Eletrostático e Distribuição de Carga dos Sistemas
H ₂	
CO ₂	
H ₂ O	

(Conclusão)

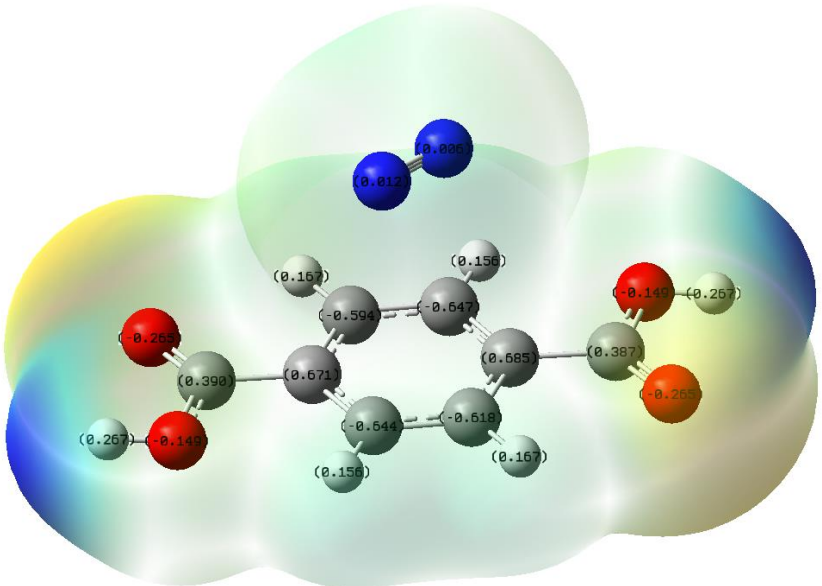
SO₂



H₂S



N₂

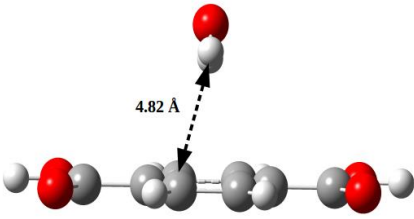
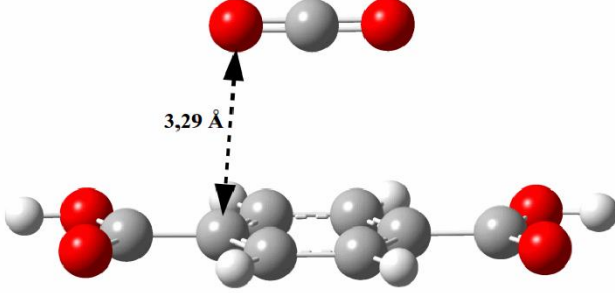
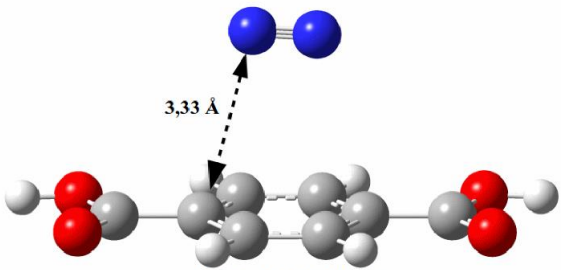


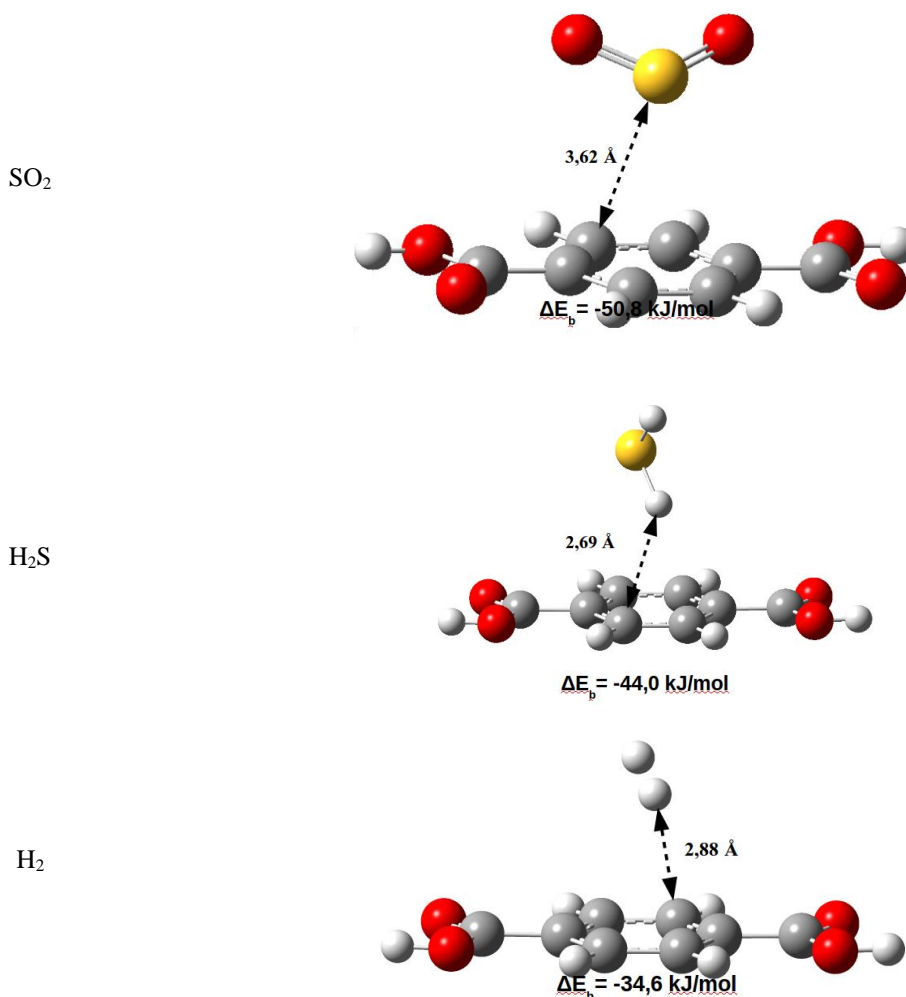
Pelos mapas de potencial eletrostático, é possível verificar que, para os sistemas ligante-gases, todas as moléculas de gás interagiram com o grupo COOH do ligante, com exceção do gás N₂ que interagiu com o anel do ligante. Pelos mapas é possível inferir sobre a distribuição de carga dos sistemas, uma vez que as partes em vermelho representam uma maior distribuição de carga negativa, enquanto as partes em azul representam uma menor distribuição de carga negativa na região.

Foram também calculadas propriedades como distância de ligação e variação da energia livre de Gibbs a fim de se inferir sobre a força e a espontaneidade da interação. As imagens destas interações podem ser vistas na tabela abaixo, para todos os gases. A posição dos gases frente às moléculas de BDC sugerem uma interação típica de van der Waals, corroborando com os resultados obtidos para a energia relativa, já discutida anteriormente.

Tabela 11 - Distância de ligação e energia livre de Gibbs dos sistemas ligante –gases

(Continua)

Sistema	Distância de ligação e energia de Gibbs
H ₂ O	
CO ₂	 <p>$\Delta E_p = -48,3 \text{ kJ/mol}$</p>
N ₂	 <p>$\Delta E_p = -39,0 \text{ kJ/mol}$</p>



Fonte: Do autor.

6.3 LIGANTE/LI/GASES

De acordo com Abroshan e Kim (2015), a compreensão ao nível molecular das interações entre LI-sólido é importante no sentido de compreender a estrutura e a estabilidade destes materiais, como MOF em LIs.¹³¹ Assim, a fim de se verificar a contribuição energética para as interações com os gases dos compósitos formados com o líquido iônico, foi realizado cálculos envolvendo o ligante BDC, o líquido iônico BMIm[BF₄] e os mesmos gases. Os resultados da energia de ligação podem ser vistos na tabela abaixo:

Tabela 12 - Energia de ligação dos sistemas ligante + LI + gases

Gás	Energia de ligação (kcal/mol)
CO ₂	-12,07
H ₂ O	-18,82
SO ₂	-14,46
H ₂ S	-8,33
N ₂	-10,75

Fonte: Do autor.

É possível verificar que houve uma diminuição significativa na energia de ligação com a água, em comparação com o sistema ligante + gases. Já para os outros gases, houve um aumento expressivo na energia de ligação. Desta forma, o líquido iônico faz com que ocorra uma estabilização das MOFs frente ao vapor de água, o que justifica a síntese das MOFs ionotermicamente, uma vez que também ocorre um aumento na adsorção de gases nestes compósitos. A ordem da energia de ligação é H₂O > SO₂ > CO₂ > N₂ > H₂S.

6.4 CLUSTER MOF-5 (Zn)/GASES

Foram realizados também cálculos envolvendo o cluster da MOF-5, o Zn e os gases presentes na atmosfera. Os resultados podem ser vistos na tabela abaixo (Tabela 12):

Tabela 13 - Resultados da energia de ligação obtidos para os sistemas Zn e gases

Gás	Energia de ligação (kcal/mol)
CO ₂	-77,53
H ₂ O	-78,73
SO ₂	-72,70
H ₂ S	-85,63
N ₂	-70,15

Fonte: Do autor.

Pelos resultados obtidos, verifica-se novamente que a grande interação foi com a água, exibindo um valor de kcal/mol. Este fato comprova a grande instabilidade da MOF-5 frente à água e corrobora com os resultados obtidos para os sistemas MOF-5 e gases e para os sistemas ligante e gases, sendo que os valores seguiram a mesma tendência. A fim de se verificar se, após a adição do LI no sistema, a afinidade pela água diminuiria, foi realizado cálculos de energia de ligação destes sistemas, que podem ser vistos em seguida.

A ordem da energia de ligação é $\text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{SO}_2 > \text{N}_2$.

6.5 CLUSTER MOF-5 (Zn)/LI/GASES

Foram realizados cálculos envolvendo o cluster da MOF-5, o Zn, o LI BMIm[BF₄] e os gases presentes na atmosfera. Os resultados podem ser vistos na tabela abaixo (Tabela 13):

Tabela 14 - Resultados da energia de ligação obtidos para os sistemas Zn, LI e gases

Gás	Energia de ligação (kcal/mol)
CO ₂	-9,09
H ₂ O	-25,86
SO ₂	-32,11
H ₂ S	-14,44
N ₂	-6,56

Fonte: Do autor.

Pelos valores obtidos, verifica-se que a maior interação foi com o SO₂, o que mostra que o LI favoreceu a interação com o gás e aumentou a interação para todos os outros gases, em comparação com os valores obtidos para a MOF-5 e os gases. Assim, o líquido iônico favoreceu a interação com outro gás além da água, o que torna o composto favorável para a adsorção de SO₂ em uma mistura gasosa. Este fato é importante industrialmente, principalmente para o gás natural, uma vez que a dessulfurização se tornou uma área de interesse.¹³²

A ordem da energia de ligação é $\text{SO}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2 > \text{N}_2$.

6.6 CLUSTER MIL-53 (Cu)/GASES

Foram realizados cálculos envolvendo o cluster metálico da MIL-53, o Cu, e gases presentes na atmosfera. Os resultados obtidos podem ser visualizados na tabela abaixo (Tabela 14):

Tabela 15 - Resultados da energia de ligação obtidos para os sistemas Cu e gases

Gás	Energia de ligação (kcal/mol)
CO ₂	-118,76
H ₂ O	-143,33
SO ₂	-97,97
H ₂ S	-169,13
N ₂	262,46

Fonte: Do autor.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que a maior interação foi com o H₂S, apresentando um valor de -169,13 kcal/mol. Como os outros valores foram distintos entre si, confere à MOF seletividade na adsorção de gases. A ordem de energia de ligação é H₂S > H₂O > CO₂ > N₂. Este resultado corrobora com o espectro DRIFTS para a MIL-53 (Cu), já discutido no capítulo anterior, que apresentou baixa capacidade de adsorção de CO₂ em comparação com o compósito formado pela MIL-53 (Cu) e o LI.

A fim de se verificar se, após a inserção do LI nos sistemas, alteraria a energia de ligação com os gases e diminuiria a interação com a água, estabilizando o compósito, foram realizados cálculos envolvendo estes sistemas, que seguem logo em seguida. Os cálculos também seriam importantes no sentido de predizerem se a capacidade de adsorção de CO₂ aumentaria em comparação com a MIL-53 (Cu), o que corroboraria com o resultado obtido pela análise DRIFTS, que evidenciou a maior capacidade de adsorção do GEE no compósito formado.

6.7 CLUSTER MIL-53 (Cu)/LI/GASES

Foram calculados a energia de ligação entre o sítio metálico da MIL-53 (Cu), o LI e os gases presentes na atmosfera. O resultado da energia de ligação pode ser visto abaixo (Tabela 15):

Tabela 16 - Resultados da energia de ligação obtidos para os sistemas Cu, LI e gases

Gás	Energia de ligação (kcal/mol)
CO ₂	-13,32
H ₂ O	-10,72
SO ₂	-43,65
H ₂ S	-9,44
N ₂	-9,51

Fonte: Do autor.

É possível inferir, pelos valores da tabela, uma diminuição significativa da energia de ligação do sistema Cu e LI com a água e um aumento expressivo da energia de ligação com os outros gases. Desta forma, pode-se afirmar que o líquido iônico estabilizou a MOF frente ao vapor de água, corroborando com os resultados experimentais obtidos neste trabalho. A ordem para a energia de ligação é $SO_2 > CO_2 > H_2O > N_2 > H_2S$.

Como verificado, o valor da energia de ligação do sistema contendo LI com o CO₂ é maior do que para o sistema sem o LI, corroborando com os dados experimentais de DRIFTS do trabalho, onde o compósito formado pelo LI apresentou maior capacidade de captura deste gás do que a MIL-53 (Cu).

A possibilidade de integrar MOFs com LIs vem sendo, como já discutido em capítulos anteriores, bastante estudada. Assim, os resultados obtidos neste trabalho corroboram com dados da literatura, uma vez que a afinidade para a adsorção de gases aumenta nos compósitos do que nestes materiais isolados. Como exemplo, neste sistema, o aumento da capacidade de captura dos gases corrobora com os resultados reportados por Gupta e colaboradores (2012), que também verificaram, após estudo computacional, que a capacidade de captura de CO₂ e a seletividade por este gás em uma mistura contendo N₂ é relevantemente maior em um compósito formado pela IRMOF-1 e o LI BMIm[PF₆] do que nestes isoladamente.¹³³

Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho não só corroboram com os resultados experimentais obtidos, mas também com a literatura, justificando seu estudo e compreensão a nível molecular dos sistemas estudados.

7 DAS CONSIDERAÇÕES FINAIS

A emissão de GEE é uma das principais preocupações ambientais na atualidade. O desenvolvimento de novas tecnologias de captura e separação destes gases são de extrema importância, onde se destacam as MOFs, LIs e compósitos formados pela combinação destes dois materiais. Foram sintetizados e caracterizados dois novos compósitos formados por MOFs (MOF-5 e MIL-53(Cu)) e o líquido iônico BMIm[BF₄] e calculados por DFT as propriedades das MOFs e os compósitos com gases presentes na atmosfera. O compósito formado pela MIL-53 (Cu) e o BMIm[BF₄] apresentou maior capacidade de captura de CO₂ do que a MIL-53 (Cu) isoladamente, fato que foi comprovado experimentalmente. Com relação ao compósito formado pela MOF-5 e o BMIm[BF₄], foi verificado que o LI estabilizou a estrutura da MOF-5, mantendo sua estrutura conservada, mesmo após exposição à umidade.

Com relação aos resultados teóricos obtidos, pôde-se verificar a magnitude das interações das MOFs que foram objeto de estudo deste trabalho com a água e outros gases.

Foi possível também verificar a possibilidade de integração entre o estudo teórico e o experimental, uma vez que a modelagem molecular foi capaz de prever os resultados obtidos experimentalmente. Assim, a importância da união de ambos pode ser comprovada e foi de extrema importância para a realização deste projeto de pesquisa.

7.1 PERSPECTIVAS

Baseando-se nos resultados obtidos neste trabalho, algumas perspectivas são propostas, como:

- Verificação da capacidade de adsorção de CO₂ do compósito formado pela MOF-5 e o BMIm[BF₄];
- Simulações de Dinâmica Molecular e Monte Carlo para a verificação de propriedades dinâmicas dos sistemas deste trabalho;
- Estudos experimentais e teóricos destas MOFs com outros LIs, a fim de verificar se a capacidade de adsorção de CO₂ é potencializada.

REFERÊNCIAS

1. UNITED NATIONS. Disponível em <http://esa.un.org/wpp/>. Acesso em 06/07/2015.
2. ZHANG, Z.; HUANG, S.; XIAN, S.; XI, H.; LI, Z. Adsorption Equilibrium and Kinetics of CO₂ on Chromium Terephthalate MIL-101. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 2, p. 835–842, 2011.
3. SAHA, D.; BAO, Z.; JIA, F.; DENG, S. Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 5, p. 1820–1826, 2010.
4. LIANG, Z.; MARSHALL, M.; CHAFFEE, A. L. CO₂ Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X). **Energy & Fuels**, v. 23, n. 9, p. 2785–2789, 2009.
5. FRANCHI, R. S.; HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 2. Development of a High-Capacity, Water-Tolerant Adsorbent for CO₂. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 8007-8013, 2005.
6. WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chemical reviews**, v. 99, p. 2071-2083, 1999.
7. JONES, C. W. CO₂ Capture from Dilute Gases as a Component of Modern Global Carbon Management. **Annual review of chemical and biomolecular engineering**, v. 2, p. 31-52, 2011.
8. United States Environmental Protection Agency – EPA. Disponível em <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases.html>. Acesso em 19/03/2015.
9. METZ, B.; DAVIDSON, O. R.; BOSCH, P. R.; DAVE, R. MEYER, L. A. Intergovernmental Panel on Climate Change: *Mitigation of Climate Change*. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **Cambridge University Press**, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
10. LIU, Y.; WANG, Z. U.; ZHOU, H. C. Recent advances in carbon dioxide capture with metal-organic frameworks. **Greenhouse gases science and technology**, p. 239–259, 2012.
11. Carbon Capture And Storage Association. What Is CCS? Disponível em: <http://www.ccsassociation.org/>. Acesso em 19/08/2014.
12. RAMDIN, M.; LOOS, T. W.; VLUGT, T. J. H. State-Of-The-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51, ed. 24, p. 8149-8177, 2012.
13. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, disponível em <http://www.iea.org/>. Acesso em 05/03/2015.
14. Global CCS Institute. Large-Scale Integrated CCS Projects. Disponível em: <http://www.globalccsinstitute.com/Projects/Browse>. Acesso em 19/08/2014.

15. Center For Climate And Energy Solutions. Carbon Capture and Storage: Quick Facts. Disponível em: <http://www.c2es.org/technology/factsheet/CCS>. Acesso em 19/08/2014.
16. FAN, L-S.; ZENG L.; WANG, W.; LUO S. Chemical looping processes for CO₂ capture and carbonaceous fuel conversion—prospect and opportunity. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 7254-7280, 2012.
17. PETROBRAS. Disponível em <http://www.hotspotspetrobras.com.br/petrobrasmagazine/Edicoes/edicao56/pt/internas/six/>. Acesso em 13/12/2014.
18. MASEL, R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. **John Wiley & Sons, INC**, 1996.
19. TAYLOR, H. S. The activation energy of adsorption processes. **Journal of American Chemical Society**, v. 53, p. 578-597, 1931.
20. BATTEN, S. R.; *et al.* Coordination Polymers, Metal Organic-Frameworks and the Need of Terminology Guidelines. **Crystal Engineering Communications**, v. 14, p. 3001-3004, 2012.
21. CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 4606-4655, 2010.
22. ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, p. 3-14, 2004.
23. ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Strategies for Hydrogen Storage in Metal Organic Frameworks. **Angew Chem. Int. Ed.**, v. 44, p. 4670-4679, 2005.
24. KRENO, L. E.; *et al.* Metal Organic Frameworks as Chemical Sensors. **Chemical Reviews**, v.112, p. 1105-1125, 2012.
25. SOUZA, A. A.; FARIAS, R. F. Elementos de química quântica. Campinas: **Editora Átomo**, 2ª Edição, 2011.
26. LIANG, Z.; MARSHALL, M.; CHAFFEE, A. L. CO₂ Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X). **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2785-2789, 2009.
27. KANOO, P.; *et al.* Unusual room temperature CO₂ uptake in a fluoro-functionalized MOF: insight from Raman spectroscopy and theoretical studies. **Chem. Commun.**, v. 48, p. 8487-8489, 2012.
28. WANG, C.; *et al.* Highly Efficient and Reversible SO₂ Capture by Tunable Azole-based Ionic Liquids Through Multiple-Site Chemical Absorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 11916-11919, 2011.

29. LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, p. 276–279, 1999.
30. CIVALLERI, B.; NAPOLI, F.; NOEL, Y.; ROETTI, C.; DOVESI, R. Ab-initio prediction of materials properties with CRYSTAL: MOF-5 as a case study. **Cryst Eng Comm.**, v. 8, p. 364-371, 2006.
31. NI, Z.; MASEL, R. I. Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. **JACS Communications**, v. 128, p. 12394-12395, 2006.
32. KLEIST, W.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A. MOF-5 based mixed-linker metal-organic frameworks: Synthesis, thermal stability and catalytic application. **Thermochemica Acta**, v. 499, p. 71–78, 2010.
33. HEHRE, W. J. A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations. **Wavefunction**, 2003.
34. WANG, S. Comparative molecular simulation study of methane adsorption in metal-organic frameworks. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 953-956, 2007.
35. JI, W. J.; *et al.* An Anionic Metal-Organic Framework Based on Infinite $[\text{In}_3(\mu_3\text{-OH})]_n$ Inorganic Chains Synthesized in Ionic Liquid. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 28, p. 16-19, 2013.
36. ZHANG, L., HU, Y. W. Desorption of dimethylformamide from $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$ framework. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3392-3398, 2011.
37. Thomson Reuters Web of Science. Disponível em <http://thomsonreuters.com/thomson-reuters-web-of-science/>. Acesso em 19/08/2014.
38. TRANCHEMONTAGNE, D. J.; HUNT, J. R.; YAGHI, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. **Tetrahedron**, v. 64, p. 8553–8557, 2008.
39. KARRA, J. R.; WALTON, K. S. Molecular Simulations and Experimental Studies of CO_2 , CO , and N_2 Adsorption in Metal - Organic Frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 15735-15740, 2010.
40. MULDER, F. M.; DINGEMANS, T. J.; WAGEMAKER, M.; KEARLEY, G. J. Modelling of hydrogen adsorption in the metal organic framework MOF5. **Chemical Physics**, v. 317, p. 113-118, 2005.
41. SAGARA, T.; KLASSEN, J.; GANZ, E. Computational study of hydrogen binding by metal-organic framework-5. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, p. 12543-12547, 2004.
42. MORRIS, R. E. Ionothermal Synthesis-Ionic Liquids as Functional Solvents in the Preparation of Crystalline Materials. **Chemistry Communications**, p. 2990-2998, 2009.
43. CHEMICAL REVIEWS, v. 112, p. 673-1268, 2012.

44. XU, L.; CHOI, E.Y.; KWON, Y.U. Ionothermal synthesis of a 3D Zn-BTC metal-organic framework with distorted tetranuclear $[Zn_4(\mu_4-O)]$ subunits. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11; p. 1190-1193, 2008.
45. GRZESIAK, A. L.; *et al.* Polymer-induced heteronucleation for the discovery of new extended solids. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 2553-2556, 2006.
46. LUNA, J. M. V.; SEVILLANO, J. J. G.; ANTA, J. A.; CALERO, S. Effect of Room-Temperature Ionic Liquids on CO₂ Separation by a Cu-BTC Metal-Organic Framework. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 20672-20768, 2013.
47. PARNHAM, E. R.; MORRIS, R. E. Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal-Organic Frameworks, and Inorganic-Organic Hybrids. **Acc. Chem. Res.**, v. 40, p. 1005-1013, 2007.
48. SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, p. 660-667, 2002.
49. YAN, Q.; *et al.* Design Synthesis of Functionalized Two-Dimensional MOFs with Preferential CO₂ Capture. **Chem Plus Chem**, v. 78, p. 86-91, 2013.
50. LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, p. 1361-1403, 1918.
51. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p. 309-319, 1938.
52. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.
53. ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-Química. Vol. 2. São Paulo, **Livros Técnicos e Científicos**, 7^a edição, 2008.
54. LI, J. R.; *et al.* Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 1791-1823, 2011.
55. JIANG, J. Recent Development of in Silico. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, p. 138-144, 2012.
56. DUPONT, J. From Molten Salts to Ionic Liquids: A "Nano" Journey. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, 2011.
57. APARICIO, S.; ATILHAN, M. Study on Hydroxylammonium-based Ionic Liquid. II. Computational analysis of CO₂ Absorption. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, 2011.
58. KARADAS, F. *et al.* Review on the use of Ionic Liquids (IL) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening Energy Fuels. **Energy & Fuels**, v. 24, 2010.
59. PERA-TITUS, M. Porous Inorganic Membranes for CO₂ Capture: Present and Prospects. **Chemical Reviews**, v. 114, 2014.

60. DAMAS, G. B.; DIAS, A. B. A.; COSTA, L. T. A quantum chemistry study for ionic liquids applied to gas capture and separation. **J. Phys. Chem. B.**, v. 118, p. 9046-9064, 2014.
61. LOURENÇO, T. C.; *et al.* Insights on the solubility of CO₂ in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide from the microscopic point of view. **Environmental Science and Technology**, v.47, p. 7421-7429, 2013.
62. LI, Z.; XIAO, Y.; XUE, W.; YANG, Q.; ZHONG, C. Ionic Liquid/Metal-Organic Framework Composites for H₂S Removal from Natural Gas: A Computational Exploration. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 3674-3683, 2015.
63. MA A.; YU, J.; DAI, S. Preparation of inorganic materials using ionic liquids. **Adv. Mater.**, v. 22, p. 261-285, 2010.
64. RODENAS, T.; *et al.* Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. **Nature Materials**, 2014.
65. COOPER, E. R.; *et al.* Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. **Nature**, v. 430, p. 1012-1016, 2004.
66. ABOSHAN, H.; KIM, H. J. On the structural stability of ionic liquids/IRMOF composites: a computational study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2015.
67. GUTIÉRREZ-SEVILLANO, J. J.; *et al.* Molecular Mechanisms for Adsorption in Cu-BTC Metal Organic Framework. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 11357-11366, 2013.
68. XIE, Z. L.; FENG, M. L.; TAN, B.; HUANG, X. Y. The Multifunctional Roles of the Ionic Liquid [Bmim][BF₄] in the Creation of Cadmium Metal-Organic Frameworks. **Cryst. Eng. Comm.**, v.14, p. 4894-4901, 2012.
69. CHEN, Y.; HU, Z.; GUPTA, K.M.; JIANG, J. Ionic Liquid/Metal-Organic Framework Composite for CO₂ Capture: A Computational Investigation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 21736-21742, 2011.
70. SHANG, W.; *et al.* Shape and Size Controlled Synthesis of MOF Nanocrystals with the Assistance of Ionic Liquid Microemulsion. **Langmuir**, v. 29, p. 13168-13174, 2013.
71. HAINES, P. J. Principles of thermal analysis and calorimetry. **RSC**, 2002.
72. GABBOTT, P. Principles and applications of thermal analysis. **Blackwell Publishing**, 2008.
73. GUINIER, A. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. **Dover Publications**, 1994.
74. STOUT, G. H.; JENSEN, L. H. X-ray structure determination, a practical guide. **John Wiley & Sons**, 2^o edition, 1989.
75. BOWEN, J. P. E. A. Calculating Interaction Energies Using First Principle Theories: Consideration of Basis Set Superposition Error and Fragment Relaxation. **J. of Chemical Education**, 2007.

76. SKOOG, D. A. Princípios de análise instrumental. Porto Alegre: **Bookman**, 2002.
77. HOLLAS, J. M. Modern Spectroscopy. **John Wiley & Sons**, Fourth Edition, 2004.
78. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. **Academic Press Inc.**, 2ª edição, 1975.
79. PATAKI, L.; ZAPP, E. Basic analytical chemistry. **Pergamon Press**, 1980.
80. SOUZA, J. S.; FERRÃO, M. F. Aplicações da espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco de potássio. Parte I: dosagem por regressão multivariada. **Rev. Bras. Cienc. Farm.**, v. 42, p. 437-445, 2006.
81. SOUZA, A. A.; FARIAS, R. F. Elementos de química quântica. Campinas: **Editora Átomo**, 2ª Edição, 2011.
82. HEHRE, W. J. A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations. **Wavefunction**, 2003.
83. GODDARD, W.; XU, X. The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy. **Journal of Chemical Physics**, 121, n. 9, 2004.
84. JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2ª. ed. Londres: Wiley, 2007.
85. BECKE, A. D. Density Functional Thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J.Chem.Phys.**,v. 98, p. 5648-5652, 1993.
86. PERDEW, J. P. E. A. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
87. KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. A chemist's guide to density functional theory. Weinheim: **Wiley-VCH**, 2001.
88. COSTA, L. T.; *et al.* Raman spectra of polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) dimethyl ether, lithium perchlorate, and the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Vibrational Spectroscopy**, v.54, p. 155-158, 2010.
89. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. **Blackwell Scientific Publications**, 2ª edição, Oxford, 1997.
90. LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, p. 276-279, 1999.
91. ANBIA, M.; SHEYKHI, S. Synthesis of nanoporous copper terephthalate [MIL-53(Cu)] as a novel methane-storage adsorbent. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 21, p. 680-684, 2012.
92. XU, L.; CHOI, E.Y.; KWON, Y.U. Ionothermal synthesis of a 3D Zn-BTC metal-organic framework with distorted tetranuclear $[Zn_4(\mu_4-O)]$ subunits. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 11; p. 1190-1193, 2008.

93. SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre and post-processing program for molecular and electronic structures. **J. Comput. – Aided Mol. Design.**, 14, p. 123-134, The Netherlands, 2000. Disponível em: <<http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>>
94. HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: Na advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, 2012. Disponível em: <<http://avogadro.openmolecules.net/>>
95. ACD/Structure Elucidator, version 12.01, **Advanced Chemistry Development, Inc.**, Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2013.
96. FRISCH, M. J.; *et al.* Gaussian 09, Revision D.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. Disponível em: <<http://www.gaussian.com/>>
97. BECKE, A. D. Density Functional Thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
98. PERDEW, J. P. E. A. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
99. LEWARDS, E. Computational Chemistry – Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. **Kluwer Academy Publishers**, 2003.
100. MELE, A.; TRAN, C. D.; DE PAOLI LACERDA, S. H. The structure of a room-temperature ionic liquid with and without trace amounts of water: The role of C-H...O and C-H...F interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 42, p. 4364–4366, 2003.
101. MATON, C.; VOS, N. D.; STEVENS, C. V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 5963-5977, 2013.
102. AMMAM, M.; FRANSAER, J. Synthesis and characterization of hybrid materials based on 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and Dawson-type tungstophosphate $K_7[H_4PW_{18}O_{62}] \cdot 18H_2O$ and $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 13H_2O$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 818-824, 2011.
103. HOLOMB, R.; *et al.* Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]). **Journal of Ramam Spectroscopy**, v. 39, p. 793-805, 2008.
104. ZHANG, L., HU, Y. W. Desorption of dimethylformamide from $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$ framework. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3392-3398, 2011.
105. LI, J. R.; *et al.* Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 1791-1823, 2011.
106. BORDIGA, S.; *et al.* Interaction of hydrogen with MOF-5. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 18237-18242, 2005.

107. HU, Y. H.; ZHANG, L. Amorphization of metal-organic framework MOF-5 at unusually low applied pressure. *Physical Reviews B*, v. 81, p. 174103-1 – 174103-5, 2010.
108. GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics. *JACS Communications*, v. 128, p. 10678-10679, 2006.
109. GUTIÉRREZ-SEVILLANO, J. J.; VICENT-LUNA, J. M.; DUBBELDAM, D.; CALERO, S. Molecular Mechanisms for Adsorption in Cu-BTC Metal Organic Framework. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 11357–11366, 2013.
110. TRANCHEMONTAGNE, D. J.; HUNT, J. R.; YAGHI, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, v. 64, p. 8553–8557, 2008.
111. RODENAS, T.; *et al.* Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nature Letters*, 2014.
112. ABROSHAN, H.; KIM, H. J. On the structural stability of ionic liquid/IRMOF composites: a computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015.
113. DEVIC, T.; HORCAJADA, P.; SERRE, C.; SALLES, F.; MAURIN, G.; MOULIN, B.; HEURTAUX, D.; CLET, G.; VIMONT, A.; GRENÉCHE, J. M. Functionalization in flexible porous solids: Effects on the pore opening and the host-guest interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, p. 1127–1136, 2010.
114. ANBIA, M.; SHEYKHI, S. Synthesis of nanoporous copper terephthalate [MIL-53(Cu)] as a novel methane-storage adsorbent. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 21, p. 680-684, 2012.
115. KATSYUBA, S. A.; ZVEREVA, E. E.; VIDIS, A.; DYSON, P. J. Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids. *J. Phys. Chem. A*, 111, p. 352–370, 2007.
116. JEON, Y.; SUNG, J.; SEO, C.; LIM, H.; CHEONG, H.; KANG, M.; MOON, B.; OUCHI, Y.; KIM, D. Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 112, p. 4735–4740, 2008.
117. TAN, K.; NJEM, N.; CANEPA, P.; GONG, Q.; LI, J.; THONHAUSER, T.; CHABAL, Y. J. Stability and Hydrolyzation of Metal Organic Frameworks with Paddle-Wheel SBUs upon Hydration. *Chem. Mater.*, 24, p. 3153–3167, 2012.
118. LEE, M. W.; KIM, M. S.; KIM, K. Infrared and Raman spectroscopic study of terephthalic acid adsorbed on silver surfaces. *J. Mol. Struct.*, 415, p. 93–100, 1997.
119. ABROSHAN, H.; KIM, H. J. On the structural stability of ionic liquid–IRMOF composites: a computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015.
120. GONZÁLEZ-GAITANO, G.; ISASI, J. R. Analysis of the Rotational Structure of CO₂ by FTIR Spectroscopy. *Chem. Educ.*, 6, p. 362–364, 2001.

121. WINDISCH, C. F.; THALLAPALLY, P. K.; MCGRAIL, B. P. Adsorption of CO₂ on CoII₃[CoIII(CN)₆]₂ using DRIFTS. **Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.**, *74*, p. 629–634, 2009.
122. VICENT-LUNA, J. M.; JOSE, J.; ANTA, J. A. Effect of Room-Temperature Ionic Liquids on CO₂ Separation by a Cu-BTC Metal – Organic Framework. **J. Phys. Chem. C**, *117*, p. 20762–20768, 2013.
123. FRISCH, M. J.; *et al.* Gaussian 09, Revision D.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. Disponível em: <<http://www.gaussian.com/>>
124. HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: Na advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, 2012. Disponível em: <<http://avogadro.openmolecules.net/>>
125. TONI, M., *et al.* How can a hydrophobic MOF be water-unstable? Insight into the hydration mechanism of IRMOFs. **Chem.Phys.Chem**, v. 13, p. 3497-3503, 2012.
126. GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics. **JACS Communications**, v. 128, p. 10678-10679, 2006.
127. HUANG, L.; *et al.* Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, p. 105-114, 2003.
128. MUELLER, T.; CEDER, G. A density functional theory study of hydrogen adsorption in MOF-5. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 17974-17983, 2005.
129. LOCHAN, R. C.; HEAD-GORDON, M. Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: the role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions. **Phys. Chem. Chem Phys.**, v. 8, p. 1357-1370, 2006.
130. GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **J. Comp. Chem.**, v. 27, p. 1787-1799, 2006.
131. ABROSHAN, H.; KIM, H. J. On the structural stability of ionic liquid/IRMOF composites: a computational study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2015.
132. LI, Z., *et al.* Ionic liquid/metal-organic framework composites for H₂S removal from natural gas: a computational exploration. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 3674-3683, 2015.
133. GUPTA, K. M.; CHEN, Y.; HU, Z.; JIANG, J. Metal-organic framework supported ionic liquid membranes for CO₂ capture: anion effects. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, p. 5785-5794, 2012.