

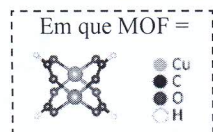
Dinâmica da competição das moléculas de CO₂ e H₂O nos poros da rede metalorgânica HKUST-1

Aluno: Pâmella Vasconcelos Borges de Pinho

Orientador: Prof. Dr. Heitor Avelino Abreu

Dentre as mais de 20.000 diferentes redes metalorgânicas (MOFs) estudadas nas últimas duas décadas,^[1] destaca-se a HKUST-1 por apresentar características, como alta porosidade e estabilidade térmica, que fornecem à esta MOF aplicabilidade em diversas áreas.^[2] Estudos recentes realizados por Kim *et al.* (2015)^[3] mostraram a HKUST-1 como um material eficiente na separação de gases provenientes de processos de pré- e pós-combustão. Eles observaram que quando a HKUST-1 estava saturada com água, além de apresentar maior capacidade de estocagem de CO₂, ela favorecia a inclusão deste gás em relação a outros (*e.g.* H₂ e N₂). Este trabalho tem como objetivo estudar ao nível molecular o comportamento do CO₂ nos poros da HKUST-1.

A primeira etapa do estudo foi calcular a energia de ligação das espécies gasosas H₂O, CO₂, N₂ e H₂ e um modelo de *cluster* metálico representativo da MOF, conforme descrito pela Equação 1.



A caracterização das espécies estudadas se procedeu em fase gasosa com a obtenção das estruturas moleculares de equilíbrio, análise vibracional e cálculo da energia livre de Gibbs aproximada. Os cálculos foram realizados com os funcionais PBE e B3LYP com a função de base Def2-TZVPP, utilizando a correção de dispersão proposta por Grimme e a aproximação *Resolution of Identity* (RI).

Os cálculos realizados nas condições apresentadas mostraram que a energia de ligação é maior para o centro metálico com o CO₂ que com os outros gases estudados. Desta forma, pode-se inferir que o CO₂ é capaz de deslocar a água dos centros metálicos, fazendo uma forte ligação com os

mesmos. Sendo este um dos fatores contribuintes para inclusão diferenciada de CO₂ na HKUST-1 saturada com água.

Na segunda etapa do trabalho, analisou-se a distribuição preferencial das moléculas de água e CO₂ nos poros da HKUST-1. Para isso, realizaram-se dinâmicas moleculares clássicas com auxílio do campo de força UFF4MOF. Os sistemas foram colocados em uma caixa cúbica de 26,3034Å de aresta e termalizados lentamente no ensemble NVT. Após atingir o estado termodinâmico de interesse, os sistemas passaram por simulações no ensemble NVE por 2 ns e passo de integração de 0,5 ps. As trajetórias foram analisadas pela função de distribuição radial de pares, como mostra a Figura 1.

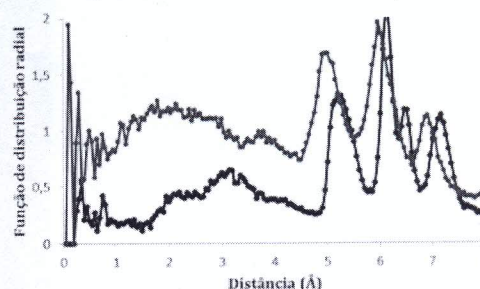


Figura 1. Função de distribuição radial para as moléculas de H₂O (vermelho) e CO₂ (preto) nos poros da HKUST-1.

Observou-se que a tanto a água como o CO₂ possuem uma maior probabilidade de ser encontrados ligados ao centro metálico e interagindo com a estrutura orgânica da HKUST-1 que no centro do poro.

Os resultados obtidos estão coerentes com dados encontrados na literatura. As estruturas de equilíbrio, os dados termodinâmicos, bem como a distribuição preferencial encontrada nas trajetórias moleculares serão apresentados em detalhes.

Referências

1. H. Furukawa *et al.* **Science**, 34, p. 974, 2013.
2. S.S.Y. Chui *et al.* **Science**, 283, p. 1148, 1999.
3. D. Kim *et al.* **Chem.-a Eur. J.**, 21, p. 1125, 2015.