

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais – PPGMQ

Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

Walber Gonçalves Guimarães Júnior

Estudo Teórico da Adsorção de Gases Leves nas Redes Metalorgânicas  
SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu

Itajubá

2017

Walber Gonçalves Guimarães Júnior

Estudo Teórico da Adsorção de Gases Leves nas Redes Metalorgânicas  
SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicentrico em Química de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Itajubá

2017

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima, não apenas por toda a atenção dada, mas pela amizade e apoio dados para que eu concluísse meus objetivos.

Minha noiva Ana Cláudia X. Câmara pelo companheirismo, carinho, amor, mesmo com a distância nunca nos afastamos, isso nos deixou ainda mais próximos. E sua Família pelo carinho e apoio nessa fase. Sem eles não poderia ter me tornado o que eu sou, seja pelos exemplos a serem seguidos, conselhos, ou pelas conversas que me deixou calmo em momentos turbulentos.

À minha Família por todo o apoio que deram. Minhas tias Maria José e Jane, meu Pai Walber, minha Mãe Sandra e minhas irmãs Carol e Ariadna.

À Família LaQC por todo o auxílio dado nesse período do mestrado, pelos conselhos, correções e conversas que tanto me ajudaram a crescer intelectualmente.

Ao Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica (GPQIT) por ceder parte dos computadores para a realização de cálculos.

Aos meus amigos André, Bruna, Guilherme Pudim, Larissa, Raphael e Dani pela amizade nesse período, seja pelas brincadeiras para descontrair ou pelas conversas que foram importantes para meu desenvolvimento social.

Aos meus Professores da minha graduação, Dr. Roberto Ananias Ribeiro e Ms. Rafael F. Pires.

Agradeço à CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo auxílio durante o período do meu mestrado e fomento do laboratório.

# Sumário

Capítulo 1: Introdução .....	1
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos.....	12
2.1 – Teoria Funcional da Densidade .....	12
2.2 – DFT com condições de contorno periódicas .....	18
Capítulo 3: Estrutura das Redes Metalorgânicas e Definição dos Sítios de adsorção - Adsorção de CO <sub>2</sub> .....	25
3.1 – SIFSIX-2-Cu.....	27
3.2 – SIFSIX-2-Cu-i .....	29
3.3 – SIFSIX-3-Cu.....	33
3.4 – Sítios de adsorção .....	35
Capítulo 4: Adsorção dos Gases Leves nas Redes Metalorgânicas.....	44
4.1 – Adsorção seletiva .....	45
4.2 – Adsorção de CH <sub>4</sub> .....	48
4.3 – Adsorção de CO .....	49
4.4 – Adsorção de CO <sub>2</sub> .....	51
4.5 – Adsorção de H <sub>2</sub> .....	53
4.6 – Adsorção de N <sub>2</sub> .....	56
4.7 – Adsorção de O <sub>2</sub> .....	58
Capítulo 5: Conclusão .....	62
Referências .....	64
Anexo I.....	76
Anexo II .....	78
Anexo III.....	82
Anexo IV .....	83

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Alcanoaminas primária, secundária e terciária, na qual os grupos R' e R'' podem ser grupos alifáticos e/ou aromáticos.....	3
<b>Figura 1.2-</b> (a) Zeólita sintética $Al_{96}Ca_{48}O_{384}Si_{96}$ . Ca (verde), Al (rosa), O (vermelho), Si (amarelo) (b) Monocálcio mono(trimetoxi((trimetoxisilil)oxi)aluminato). .....	4
<b>Figura 1.3</b> – (a) Estrutura orgânica covalente utilizada na trimerização reversível de ácidos bóricos C (prateado), N (azul), B (ocre), O (vermelho), H (branco), e (b) sua estrutura básica 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano. ....	5
<b>Figura 1.4</b> – Representação da estrutura de uma Rede Metalorgânica, onde a cavidade (poro) permanece inalterado após a adsorção da nano-partícula.....	6
<b>Figura 1.5</b> – Estrutura da MOF-5 evidenciando o poro permanente, que consiste em Zn (cinza), C (prateado), O (vermelho), H (branco). .....	6
<b>Figura 1.6</b> – Estruturas isoreticulares para representar uma mesma topologia, porém com porosidades distintas, aumentando assim a capacidade de adsorção e volume de gás adsorvido. ....	7
<b>Figura 1.6</b> – Estruturas isoreticulares para representar uma mesma topologia, porém com porosidades distintas, aumentando assim a capacidade de adsorção e volume de gás adsorvido. ....	7
<b>Figura 1.7</b> – Células unitárias das redes metalorgânicas com maior adsorção seletiva para o gás carbônico. (a) SIFSIX-2-Cu, (b) SIFSIX-2-Cu-i e (c) SIFSIX-3-Cu. No qual os ligantes orgânicos baseados em N (azul), C (prateado), e H (branco), para o Si (amarelo) e o F (azul-gelo) compõe o ligante inorgânico e para todas as estruturas o nó metálico é o Cu (laranja). .....	8
<b>Figura 1.8</b> – Estruturas em perspectivas da (a) SIFSIX-2-Cu e (c) SIFSIX-2-Cu-i com a porosidade sendo elucidada pelas esferas em amarelo em (b) e (d). ....	9
<b>Figura 1.9</b> – Estrutura, em perspectiva, da (a) rede metalorgânica, em que os ligantes orgânicos baseiam-se em anéis de pirazina, N (azul), C (prateado), H (branco), e no ânion $SiF_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo). Em (b) vemos o poro deste sólido elucidada pelas esferas em amarelo. ....	10
<b>Figura 2.2.1</b> – Representação, (a) de uma estrutura cristalina e seus sítios e em (b) o potencial eletrostático descrito pela estrutura no eixo arbitrário <i>a</i> . <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
<b>Figura 2.2.2</b> – Representação de uma célula arbitrária no espaço real em (a) na qual sua rede cristalina recíproca está representada em (b) na primeira zona de Brillouin bidimensional em (c). ....	20
<b>Figura 2.2.3</b> – Número de ondas planas ( $N_{PW}$ ) em função da energia cinética de corte ( $E_{cut}$ ), ou em alguns livros raio de corte ( $r_c$ ). ....	22
<b>Figura 2.2.4</b> – Representação em (a) de uma função de Bloch em uma rede periódica comparando a uma oscilação em um sítio e entre os sítios em (b). ....	22
<b>Figura 2.2.5</b> – Representação do uso de um Pseudopotencial superpondo os estados mais internos atômicos. ....	23

<b>Figura 3.1</b> – Tempo de convergência em função da energia de corte para os funcionais PBEsol e PBE-D2.....	26
<b>Figura 3.2</b> – Convergência da malha de pontos <b>k</b> com o funcional PBE-D2 para a SIFSIX-2-Cu.....	27
<b>Figura 3.1.1</b> – Estrutura metalorgânica SIFSIX-2-Cu já otimizada, N (azul), C (prateado), H (branco), e no ânion $\text{SiF}_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo). <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
<b>Figura 3.2.1</b> – Estrutura metalorgânica SIFSIX-2-Cu-i já otimizada, N (azul), C (prateado), H (branco), e no ânion $\text{SiF}_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo). .....	30
<b>Figura 3.3.3</b> – Representação da autocatenação ocorrida na estrutura SIFSIX-2-Cu, gerando assim a estrutura SIFSIX-2-Cu-i, afetando o tamanho do poro formado e a área superficial.....	32
<b>Figura 3.3.1</b> – Estrutura metalorgânica SIFSIX-3-Cu já otimizada, N (azul), C (prateado), H (branco), e no ânion $\text{SiF}_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo). .....	34
<b>Figura 3.4.1</b> – Sítios de adsorção. Em <b>(a)</b> observamos 7 prováveis posições para interação, em <b>(b)</b> avaliamos 11 prováveis sítios e em <b>(c)</b> devido ao seu tamanho, comparado as demais, apenas 4 prováveis sítios.....	36
<b>Figura 3.4.2</b> – Energia referentes à adsorção para cada sistema de interesse, onde o ponto de mínimo situado no sítio quatro é o sítio que observou a maior energia de interação para todas os sistemas.....	37
<b>Figura 3.4.3</b> – Sítio onde o a interação [ <i>MOF-CO</i> <sub>2</sub> ] foi mais intensa. Podemos observar que o CO <sub>2</sub> está perpendicular ao flúor do grupo inorgânico $\text{SiF}_6^{2-}$ , mostrando que existe uma relação entre a alta densidade de carga e a adsorção seletiva desse gás.....	38
<b>Figura 3.4.4</b> – Representação do momento quadrupólo da molécula de CO <sub>2</sub> . Onde as regiões representam pólos elétricos, em que a região em vermelho tem uma densidade eletrônica menor que zero e em azul maior que zero. ....	40
<b>Figuras 3.4.5</b> – Configuração espacial das moléculas de CO <sub>2</sub> sobre o sítio de maior interação, o grupo aniônico $\text{SiF}_6^{2-}$ , onde em <b>(a)</b> a formação em T foi mais favoral ao sistema que a formação em V em <b>(b)</b> . .....	41
<b>Figura 3.4.6</b> – Efeito cooperativo das moléculas de CO <sub>2</sub> na estrutura SIFSIX-2-Cu é mais significativa que o efeito da molécula de CH <sub>4</sub> , o que é compreensível dado a inexistência do momentos di- e quadrupolares da molécula de metano.....	42
<b>Figura 3.4.7</b> – Maior inclinação da dependência do efeito sinérgico da molécula de CH <sub>4</sub> no sistema [ <i>SIFSIX-2-Cu-i-CH</i> <sub>4</sub> ] mostra a atenuação com que esse efeito aumenta a adsorção dessa molécula quando se compara com o sistema [ <i>SIFSIX-2-Cu-i-CO</i> <sub>2</sub> ].....	43
<b>Figura 4.1</b> – Energia de adsorção dos gases leves nas três redes metalorgânicas. ....	48
<b>Figura 4.2.1</b> – Estado da configuração [ <i>MOF-CH</i> <sub>4</sub> ], onde no qual a funcionalização deve ocorrer no tamanho do poro, pois os ligantes têm pouca ou quase nenhuma interação sobre o gás. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo).....	49
<b>Figura 4.3.1</b> – Representação do sistema [ <i>MOF-CO</i> ], onde novamente a estrutura SIFSIX-3-Cu mostra uma melhor adsorção que as demais da sua família. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo).....	50

<b>Figura 4.3.2</b> – Representações do (a) Momento quadrupolo da molécula de CO e seu momento dipolo em (b). Ambos existentes na mesma molécula devido a variação de polos elétrico sofrida pela deslocalização eletrônica. Onde as regiões representam pólos elétricos, em que a região em vermelho tem uma densidade eletrônica menor que zero e em azul maior que zero.....	51
<b>Figura 4.3.3</b> – Momento tripolo da molécula de CO, onde a região de coloração azul representa a baixa densidade de elétrons e a cor vermelha a alta densidade de elétrons. ....	52
<b>Figura 4.3.4</b> – Diagrama de orbitais para a molécula de CO. Onde em (a) a molécula no seu estado fundamental e em (b) a formação do momento de tripolo.....	53
<b>Figura 4.4.4</b> – Estrutura metalorgânica SIFSIX-3-Cu funcionalizada, onde o nó metálico Cu (marrom) foi trocado por Zn (roxo). Na pirazina com N (azul), C (prateado), H (branco), e o pilar $\text{SiF}_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo).....	54
<b>Figura 4.5.1</b> – Representação dos sistemas $[\text{MOF}-\text{H}_2]$ . Onde a adsorção tem como provável causa o momento magnético do metal em detrimento dos ligantes, justificando assim sua baixa energia de adsorção. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo).....	55
<b>Figura 4.5.2</b> – DOS da SIFSIX-3-Cu ativada com $\text{H}_2$ , da SIFSIX-3-Cu sem a inclusão de $\text{H}_2$ e de $\text{H}_2$ . ....	56
<b>Figura 4.5.3</b> – PDOS da SIFSIX-3-Cu sobre os orbitais $d_{x^2-y^2}$ do cobre e sobre o $\text{H}_2$ . ....	57
<b>Figura 4.6.1</b> – Adsorção de $\text{N}_2$ nas redes metalorgânicas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo). ....	58
<b>Figura 4.7.1</b> – Representação da adsorção de $\text{O}_2$ sobre as redes metalorgânicas. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo), O (vermelho).....	59
<b>Figura 4.7.2</b> – Densidades de carga no qual em (a) a estrutura em 3D e (b) a visão do sistema ao longo do parâmetro $a$ ; (c) mostra o sistema por todo o parâmetro de rede $c$ e (d) mostra o sistema sobre o parâmetro $c$ apenas, sobre evolução de planos distintos. .	60
<b>Figura 4.7.3</b> – Representação da distribuição da densidade eletrônica sobre o sistema SIFSIX-2-Cu-i com a molécula do gás oxigênio. Vista sobre 3D em (a) e sobre o plano $[1\ 1\ 1]$ em (b).....	61
<b>Figura 4.7.4</b> – Representação da densidade de cargas do sistema $[\text{SIFSIX-2-Cu-O}_2]$ , em que (a) mostra ao longo do parâmetro $c$ (b) ao longo do eixo $b$ e (c) ao longo do parâmetro de rede $a$ .....	62

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> – Comparação de principais <i>MOFs</i> citadas na literatura com as SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu.....	11
<b>Tabela 3.1.1</b> – Comparação entre algumas propriedades calculadas e experimentais para a estrutura SIFSIX-2-Cu.....	28
<b>Tabela 3.1.2</b> – Comparação dos comprimentos de ligação entre o sítio metálico com átomos dos ligantes orgânicos e átomos do pilar. ....	29
<b>Tabela 3.2.1</b> – Parâmetros avaliados para a estrutura SIFSIX-2-Cu-i antes da redução (Original) e após a redução da célula unitária, (Reduzida). ....	30
<b>Tabela 3.2.2</b> – Comparação entre algumas propriedades calculadas e experimentais para a estrutura SIFSIX-2-Cu-i. ....	31
<b>Tabela 3.2.3</b> – Comparação dos comprimentos de ligação entre o sítio metálico com átomos do ligante e átomos do pilar. ....	31
<b>Tabela 3.3.1</b> – Comparação entre algumas propriedades calculadas e experimentais para a estrutura SIFSIX-3-Cu.....	33
<b>Tabela 3.3.2</b> – Comparação dos comprimentos de ligação entre o sítio metálico com átomos da unidade secundária de construção e átomos do pilar. ....	34
<b>Tabela 3.4.1</b> – Relação entre o tamanho do poro de cada rede metalorgânica com a energia de adsorção relacionada. ....	40
<b>Tabela 4.1</b> – Parâmetros físicos observados na formulação de <i>MOFs</i> , cujo princípio é a fisiossorção. ....	47
<b>Tabela 4.4.1</b> – Comparação entre os parâmetros avaliados entre as <i>MOFs</i> SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-3-Zn. ....	53
<b>Tabela 4.6.1</b> – Distância medida entre o flúor e o centro de massa com o respectivo ângulo, compara a magnitude do grau de liberdade que a molécula de N <sub>2</sub> tem em relação ao poro. ....	58

## Resumo

O dióxido de carbono, assim como outros gases leves denominados gases estufa, afetam de maneira negativa o sistema de temperatura global, agravando o efeito estufa desde a primeira revolução industrial. Mesmo a concentração nunca ter sido constante, a atividade antropogênica fez com que concentração desses gases na atmosfera aumentar de maneira exponencial. Por essa razão, países adotam estratégias para reduzir a concentração desses gases na atmosfera.

O sequestro e captura de gases mostrou-se ser uma medida promissora na redução de gases estufa. O uso de alcanoaminas foi de grande relevância nesse processo, porém seu custo de reciclagem foi se elevando ao ponto de ser um material inviável para a adsorção de gases estufa, em especial o CO<sub>2</sub> devido sua quantidade.

A utilização de redes metalorgânicas, materiais híbridos que sua topologia consiste em ligantes orgânicos coordenados a nós metálicos. Esses materiais de alta porosidade e grande área superficial aumentou o interesse em diversos campos de estudo, desde a catalise heterogênea até o transporte controlado de fármacos. Em 1999, Omar Yaghi utilizou esses materiais para a adsorção seletiva de gases, com foco em CO<sub>2</sub>. Recentemente, a família SIFSIX se mostrou promissora na captura seletiva de CO<sub>2</sub>, utilizando de unidades orgânicas de 1,2-di(piridin-4-il)etino e pilares inorgânicos a base de SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

Nessa família, as redes metalorgânicas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu mostraram-se capazes de realizar a adsorção seletiva de CO<sub>2</sub> com uma alta capacidade em relação as suas concorrentes. A estrutura SIFSIX-3-Cu é a atual recordista de captura seletiva de CO<sub>2</sub>. Por isso, o mecanismo de adsorção para gases leves é investigado utilizando-se DFT. A adsorção dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> nas redes metalorgânicas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu foi estudada, afim de se entender o processo de adsorção dessa família. Resultados indicam a seletividade do CO<sub>2</sub> ser produto de seu alto momento de quadrupolo, onde o grupo aniônico, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, teve um papel importante para a adsorção.

**Palavras-chaves:** Adsorção seletiva, Redes metalorgânicas, DFT.

## Abstract

Carbon dioxide, as well as other light gases called greenhouse gases, affect adversely the global climate system, enhancing the greenhouse effect since the first industrial revolution. The gas concentration was never constant, but the anthropogenic activity has increased exponentially that concentration in the atmosphere. For this reason, countries have adopted strategies to reduce the concentration of these gases.

The capture and sequestration of gases proved to be a promising step to reduce greenhouse gases concentration. The use of alkanamines was of great importance in this process, but its cost of recycling has been rising to the point to be an impractical material for the adsorption of greenhouse gases, especially CO<sub>2</sub> because of their quantity.

The use of metal-organics frameworks, hybrid materials which topology consists of organic ligands coordinated to metal center producing materials with high porosity and huge surface area, increasing the interest in various fields of study, from the heterogenous catalysis until the controlled transport of drugs. In 1999, Omar Yaghi used these materials for the selective adsorption of gases, focusing on CO<sub>2</sub>. Recently, SIFSIX family has shown considerable promise in the selective capture of CO<sub>2</sub>, using organic and inorganic units 1,2-di(pyridin-4-yl)ethyne or pyrazine e pillars SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> base.

In this family, the metal-organics frameworks SIFSIX-2-Cu SIFSIX-2-Cu-i and SIFSIX-3-Cu have proved capable of performing the selective adsorption of CO<sub>2</sub> with a high capacity in relation to their competitors, in which the structure SIFSIX-3-Cu is the current record holder for selective capture of CO<sub>2</sub>. Therefore, the adsorption mechanism for light gases is investigated using DFT. The adsorption of light gas CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in metal-organics frameworks SIFSIX-2-Cu SIFSIX-2-Cu-i and SIFSIX-3-Cu has been studied in order to understand the adsorption of the family. Results indicate the selectivity of CO<sub>2</sub> be the product of its time high quadrupole momentum, where the anionic group had an important role in the adsorption.

**Keywords:** Selective Adsorption, Metal-organics frameworks, DFT.

*Aos meus avós*

*José Domingos e Maria das Neves*

# Capítulo 1: Introdução

A mudança climática mundial é um dos temas mais discutidos da atualidade, em virtude dos fenômenos observados que são consequências da mesma.<sup>[1,2]</sup> O Planeta Terra tem que absorver energia proveniente de radiação solar para que possa ser aquecido. Grande parte do espectro de radiação emitido pelo sol é devolvido para o espaço pela camada de ozônio. Uma pequena porcentagem atravessa a atmosfera, sendo que uma parte é refletida pelas calotas polares, superfície terrestre e nuvens para o espaço. O que, de fato, aquece a Terra é uma pequena porção de toda a radiação proveniente do sol. Contudo, esse aquecimento seria em vão se não houvesse uma forma de contê-lo, isso é, haveria mudanças bruscas na temperatura com a rotação do Planeta. Assim, a conservação térmica é feita pelo efeito estufa, no qual parte da radiação que seria devolvida para o espaço é retida na atmosfera, evitando uma grande amplitude na temperatura do Planeta. O efeito estufa é primordial para a manutenção da vida no Planeta, através dele há conservação da biosfera.<sup>[3,4]</sup>

Na década de 1980, as evidências científicas relacionando as emissões de gases de efeito estufa provenientes das atividades humanas à mudança do clima global começaram a despertar a preocupação pública. Inspiraram, também, uma série de conferências internacionais que apelavam para a urgência de um tratado mundial para enfrentar o problema. Em 1990, a Assembleia Geral das Nações Unidas respondeu a esses apelos estabelecendo o Comitê Intergovernamental de Negociação para a Convenção-Quadro sobre Mudança do Clima (**INC/FCCC**).<sup>[5]</sup>

O **INC/FCCC** preparou a redação da Convenção e adotou-a, em 9 de maio de 1992, na sede das Nações Unidas, em Nova York. A Convenção foi aberta e a assinatura em junho de 1992 na Cúpula da Terra, no Rio de Janeiro. Foi assinada durante o encontro por Chefes de Estado e outras autoridades de 154 países (e a Comunidade Européia), entrando em vigor em 21 de março de 1994. Até meados de 1997, 165 países ratificaram ou acederam à Convenção, comprometendo-se, assim, com os termos da Convenção.

A preocupação com o planeta e o meio ambiente faz com que regras sobre as emissões de CO<sub>2</sub> sejam impostas aos países industrialmente desenvolvidos e aos em desenvolvimento, pois o CO<sub>2</sub> é o mais preocupante gás de efeito estufa, representando 76,7% das emissões mundiais e contribuindo em até 60 % nos efeitos do aquecimento

global. O Protocolo de Quioto, de 1997, ainda é o melhor exemplo de um acordo firmado para mitigar os efeitos do aquecimento global, através da redução das emissões de CO<sub>2</sub>. Nesse Protocolo, foram estipulados limites de emissões de CO<sub>2</sub> por parte dos integrantes do acordo pertencente ao grupo dos países mais industrializados. Desde então, tecnologias para reduzir, ou mesmo, impedir que o CO<sub>2</sub> seja lançado à atmosfera são desenvolvidas.

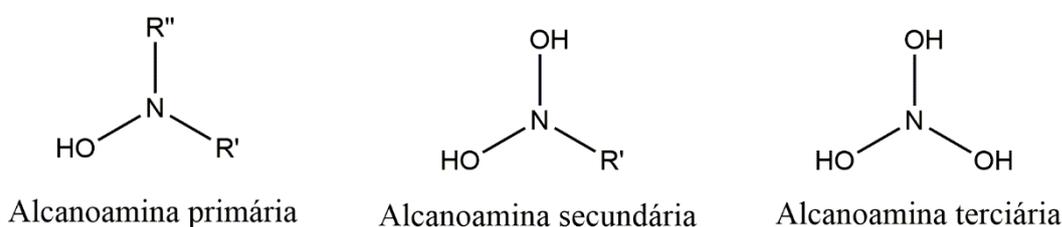
A problemática agora é como diminuir a concentração desses gases já presentes na atmosfera, pois as principais atividades antropogênicas responsáveis pela variação na concentração de gases estufa atmosférico dependem da queima de combustíveis fósseis e da derrubada da cobertura verde nativa para o desenvolvimento da agropecuária. O aumento da concentração desses gases agrava o efeito estufa.<sup>[3]</sup> As conferências citadas discutem formas de reduzir as emissões de gases estufa na atmosfera, diminuir o desmatamento para a agricultura e pecuária, isso como forma de retardar o aumento da temperatura global. Alguns países concordaram com as sanções e assinaram.<sup>[5]</sup>

Já se sabe que o gás carbônico é o que mais contribui para agravar o efeito estufa, contudo ele não é o único com essa capacidade. Por exemplo, o metano é muito mais eficiente na absorção e emissão da radiação termal emitida pelo planeta. Porém, sua contribuição para o aquecimento global é pequena, devido à sua baixa concentração quando comparado com o gás carbônico.

Logo, alternativas para contornar esse problema foram estudadas afim de ter uma solução sem que houvessem perdas econômicas significativas. Uma das propostas é a técnica de captura/sequestro de gases (CSG), na qual materiais adsorvem gases da atmosfera e depois o liberam para o devido armazenamento ou tratamento. Um processo **CSG** consiste de duas etapas: adsorção e dessorção. A possibilidade técnica desse processo é dedicada à etapa de adsorção e a etapa de dessorção controla a viabilidade econômica. Uma forte afinidade do adsorvente com o adsorvato é desejada para a eficiente separação do componente encontrado na mistura dos demais compostos. Entretanto, quanto maior a afinidade, mais difícil é dessorver o componente separado e maior é o consumo de energia nessa etapa. Isso dificulta o reuso do adsorvente em outros ciclos de adsorção/dessorção. A maior vantagem desse tipo de processo com relação à absorção é a simples e eficiente operação energética e a regeneração que pode ser atingida com mudanças de pressão e/ou temperatura.<sup>[9,10]</sup>

Assim, o dióxido de carbono seria capturado seletivamente, transportado e armazenado em cavernas subterrâneas como, por exemplo, aquelas geradas após a extração de petróleo.<sup>[11-13]</sup> Entre as dificuldades dessa técnica estão, por exemplo, a adsorção seletiva do gás carbônico, visto que é um gás com propriedades físico-químicas muito semelhantes a outros gases na atmosfera. Assim, materiais que consigam fazer essa adsorção são de grande interesse.

Inicialmente, alcanoaminas foram usadas no processo de **CSG**, **Figura 1.1**, pelo caráter alcalino da função amina que permite a reação com gases ácidos.<sup>[6-8]</sup> A função álcool aumenta a solubilidade, isso é favorável em termos econômicos e em eficiência, pois reações ácido/base são mais favoráveis em meio aquoso.



**Figura 1.1** – Alcanoaminas primária, secundária e terciária, na qual os grupos R' e R'' podem ser grupos alifáticos e/ou aromáticos.

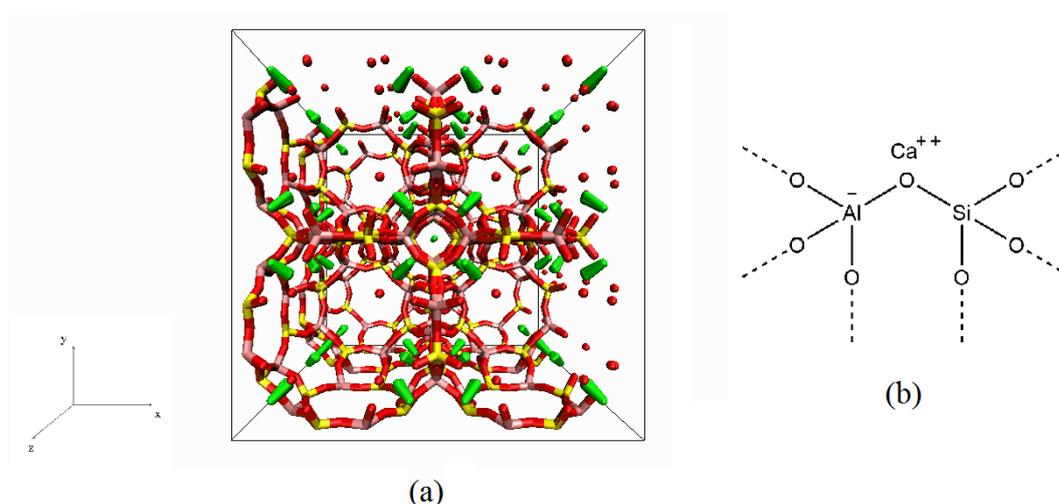
Um problema é que as alcnoaminas adsorvem o gás carbônico por meio de adsorção química, a união entre o adsorvato e o adsorvente é formada por ligações químicas, em que o sítio que propiciar o maior número de coordenação com o substrato tende a ser o sítio de maior estabilidade, sendo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação. Logo a quimissorção é localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas estão fixas na superfície do adsorvente. É um tipo de adsorção usualmente irreversível.<sup>[10,11]</sup>

Uma outra inviabilidade da utilização das alcnoaminas é sua reciclagem. Por ter um alto calor de adsorção, fica energeticamente custoso, a remoção do gás para a reutilização da alcnoaminas, tornando o processo caro.<sup>[12,13]</sup>

Partindo dessa inviabilidade, a adsorção física se tornou cada vez mais empregada por ter um baixo calor de adsorção, na ordem de 10 kcalmol<sup>-1</sup>. Isso por que, na adsorção física, as forças de interação molecular envolvem dipolos permanentes e dipolos induzidos. Essa adsorção comporta-se semelhantemente a um fenômeno de condensação. Por sua vez, a adsorção física não apresenta nenhuma alteração na natureza das espécies

envolvidas, o que indica que é um fenômeno de caráter não específico.<sup>[10]</sup> Em condições de temperatura ambiente e de temperaturas mais elevadas a adsorção física é um fenômeno não-localizado, ou seja, as moléculas adsorvidas não estão localizadas em posições específicas na superfície do sólido. No entanto, a temperaturas muito baixas, esse caráter se modifica e o adsorvato deve vencer algumas barreiras de potencial sendo observada certa localização do adsorvato.<sup>[14]</sup>

As zeólitas constituem um grupo de materiais mesoporosos (**Figura 1.2**). Trata-se de espécies químicas baseadas em aluminosilicatos hidratados coordenados fracamente a um íon, geralmente da família dos alcalinos e alcalinos terrosos.

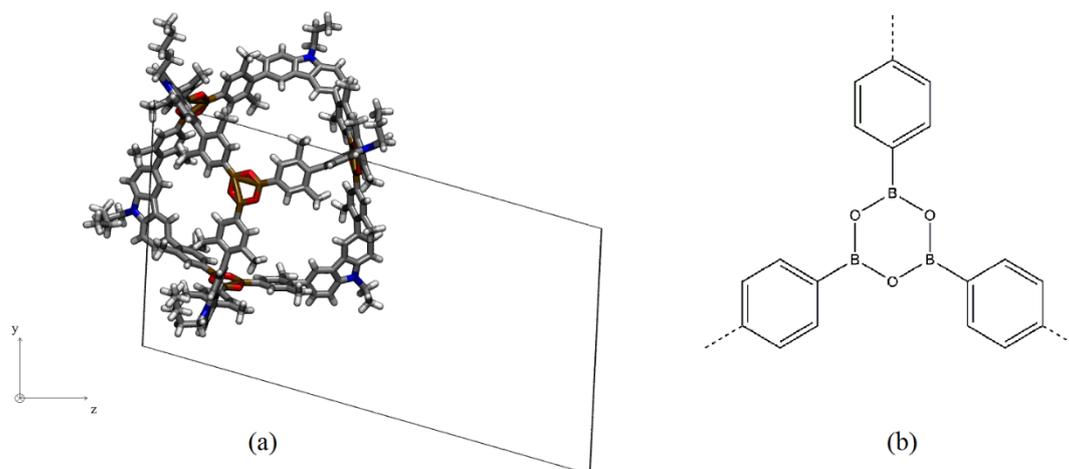


**Figura 1.2-** (a) Zeólita sintética  $\text{Al}_{96}\text{Ca}_{48}\text{O}_{384}\text{Si}_{196}$ . Ca (verde), Al (rosa), O (vermelho), Si (amarelo) (b) Monocálcio mono(trimetoxi((trimetoxisilil)oxi)aluminato). Figura adaptada da Ref. [18].

Basicamente, são materiais com alta cristalinidade e estáveis termicamente. Pelo tamanho do poro se classificam como mesoporosos.<sup>[20]</sup> A estrutura de uma zeólita não se modifica, isso é justificado pelos ângulos entre os aluminosilicatos que se modificam levemente em relação ao metal coordenado, tornando-a pouco funcionalizável, fazendo desse material pouco utilizado na adsorção seletiva.<sup>[20,21]</sup> Porém mais utilizado que as alcanaminas devido a possibilidade de reutilização.<sup>[16,17]</sup>

Outra classe que foi estudada para sanar a dificuldade da funcionalização das zeólitas foram as Estruturas Orgânicas Covalentes<sup>[22]</sup> (do inglês *Covalent Organic Framework* - COF), **Figura 1.3**. Sua topologia constitui de ligações covalentes entre

grupos orgânicos, tornando a estrutura amorfa e desordenada a longo alcance, diminuindo sua cristalinidade e sua estabilidade térmica.

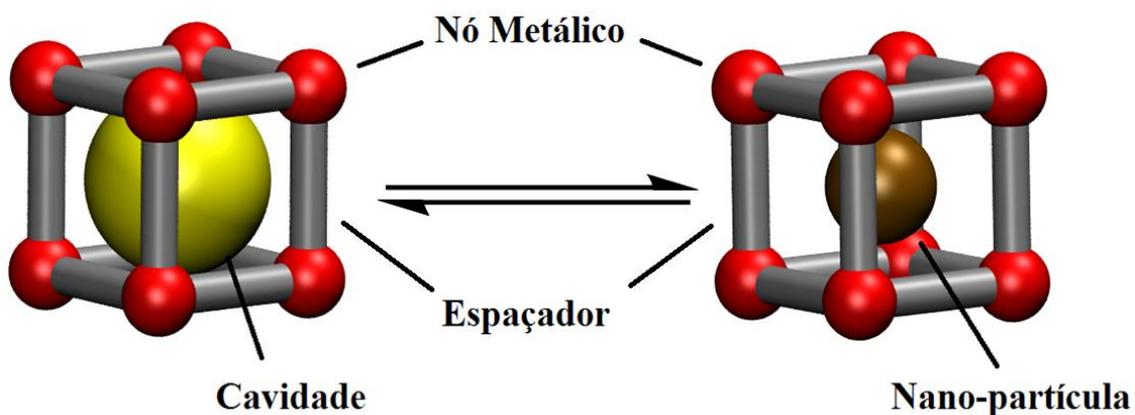


**Figura 1.3** – (a) Estrutura orgânica covalente utilizada na trimerização reversível de ácidos bóricos C (prateado), N (azul), B (ocre), O (vermelho), H (branco), e (b) sua estrutura básica 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano. Figura adaptada da Ref. [23].

Quando comparamos esses dois grupos, vemos que a deficiência encontrada em um é sanada em outro. A instabilidade térmica e a pouca cristalinidade das COFs são corrigidas nas zeólitas, em contrapartida a possibilidade de funcionalização das COFs não existe nas zeólitas.<sup>[24]</sup> Isso fez com que a adsorção seletiva tornasse um alvo de estudo a fim de se obter características de ambos materiais, a cristalinidade, estabilidade térmica, alta porosidade e funcionalização, características para uma nova classe que emergiria para tornar a CSG passiva de otimizações.

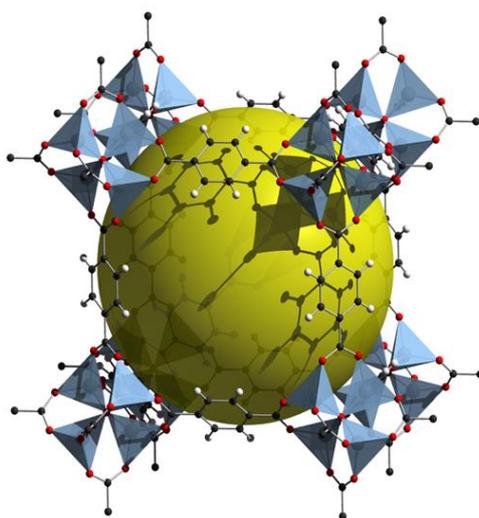
Uma nova classe de matérias nanoporosos que vem se destacando pela alta capacidade de captura e armazenamento de gases são as redes metalorgânicas (do inglês *Metal-Organic Frameworks* – *MOF*).<sup>[25]</sup> Aliando a cristalinidade, alta porosidade e existência de forte ligação metal-ligante,<sup>[26]</sup> o *design* desses materiais se adequam as necessidades que se destinam, modulando a estrutura porosa quanto as propriedades eletrônicas do sítio ativo, escolhendo cuidadosamente o ligante orgânico.<sup>[27]</sup>

As *MOFs* são sólidos cristalinos híbridos orgânicos-inorgânicos, como descrito na **Figura 1.4**. Topologicamente, sua estrutura se compõem em ligantes orgânicos e nós metálicos (ou *cluster*). Sua porosidade é tão surpreendente que atingindo 7000 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> de área superficial.<sup>[15]</sup>



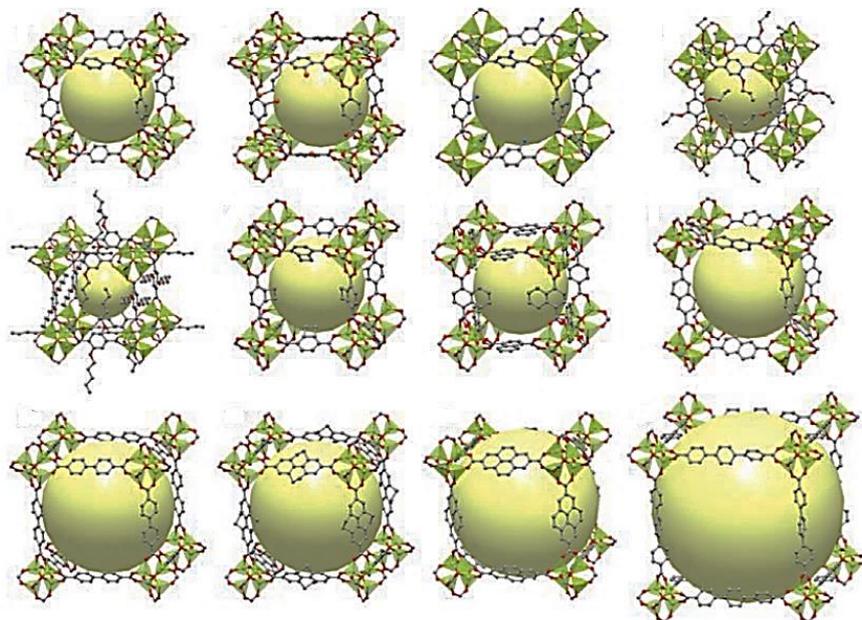
**Figura 1.4** – Representação da estrutura de uma Rede Metalorgânica, onde a cavidade (poro) permanece inalterado após a adsorção da nano-partícula.

Apesar de uma enorme comunidade química investigar diversos aspectos desses materiais, alguns dos principais avanços devem-se aos grupos de investigação liderados por Omar Yaghi (Universidade de Berkeley, EUA), [28-30] Susumu Kitagawa (Universidade de Quioto, Japão) [31-36] e Gérard Férey/Cristian Serre (Instituto Lavoisier, Universidade de Versalhes, França). [37-41] Apesar de serem conhecidas estruturas de *MOFs* desde meados do século XX, Yaghi foi o primeiro a demonstrar, em 1999, usando o MOF-5 (**Figura 1.5**) que a síntese desses compostos poderia ser racionalizada e controlada, de forma a dar origem a compostos com nanoporosidade permanente e com significativa robustez química e mecânica. [43]



**Figura 1.5** – Estrutura da MOF-5 evidenciando o poro permanente, que consiste em Zn (cinza), C (prateado), O (vermelho), H (branco).

Yaghi foi também pioneiro ao descrever a síntese de materiais isoreticulares, cujo tamanho de poro é controlado, aumentando ou reduzindo o tamanho dos ligantes (**Figura 1.6**), tornando essas materiais fontes de estudo em diversas áreas. [15, 44,45]



**Figura 1.6** – Estruturas isoreticulares para representar uma mesma topologia, porém com porosidades distintas, aumentando assim a capacidade de adsorção e volume de gás adsorvido. Figura adaptada da Ref. [46].

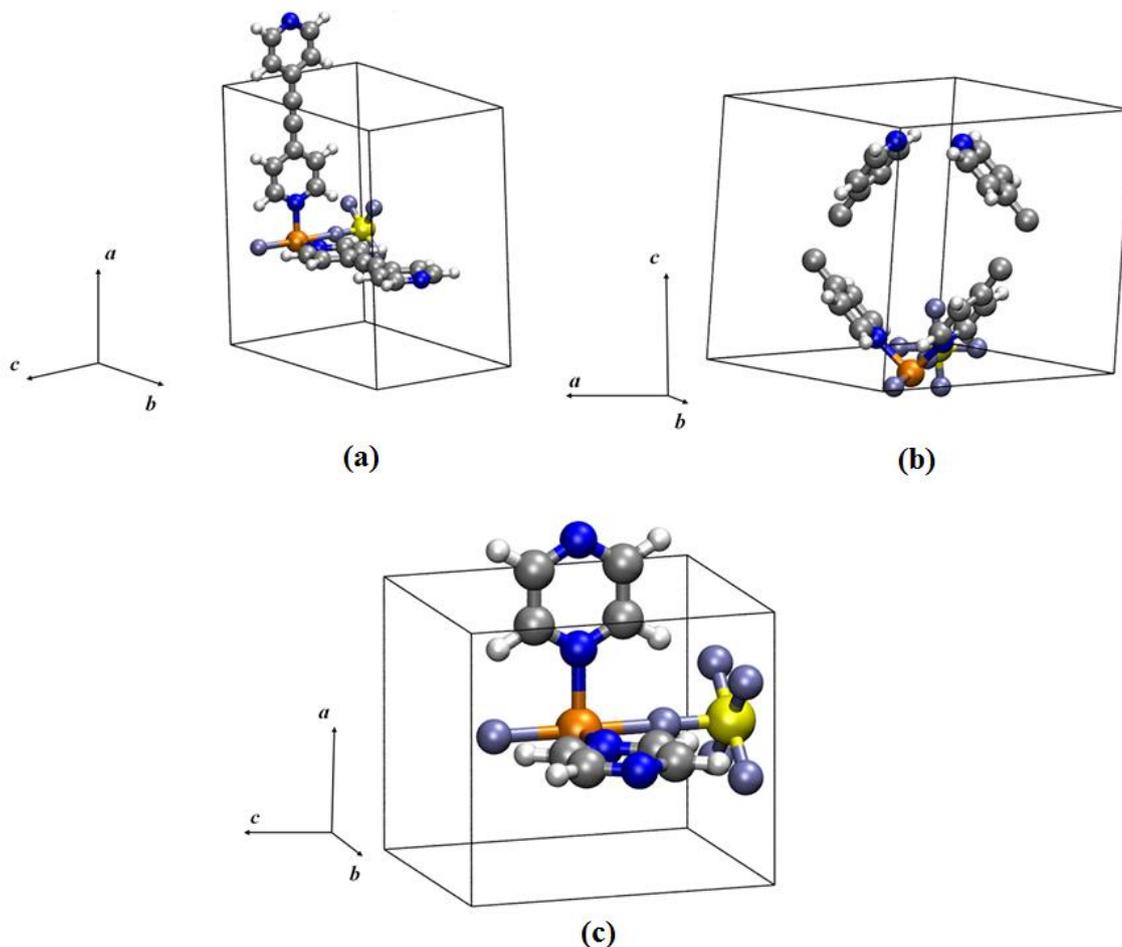
As *MOFs* emergem com potencial aplicação baseada em propriedade de adsorção e separação, tais como: armazenamento de hidrogênio, [47] sequestro de gases estufa. [45,46] separação de azeótropos em destilados, [50] catálise, [51-54] transporte de separação seletiva por quiralidade, [15,18] entre outras aplicações.

Com essa versatilidade, as *MOFs* são, cada vez mais, utilizadas na captura e sequestro de gases devido à sua adsorção seletiva, em especial de gases estufa, tendo prioridade o dióxido de carbono. [52-54]

Uma *MOF* que se destaca na captura de gases estufa e atual recordista na captura seletiva de gás carbônico, pertence à família de materiais porosos SIFSIX. Essa família foi uma das pioneiras à serem sintetizadas com base em ligantes orgânicos N-heterocíclicas e grupos hexafluossilicatos como pilares<sup>1</sup>. Dessa família de materiais, três

<sup>1</sup> Alguns autores usam o termo *pillar*, cuja tradução livre remete a empilhar, sustentar. Isso deve-se a esse grupo enrijecer o retículo cristalino. No caso da família SIFSIX, a fórmula mínima seria  $[M(\text{ligante})_2(\text{pillar})]$  onde o metal,  $\mathbf{M} = \text{Cu}$ , coordenado por exemplo com o ligante pirazina, mostra a dimensão do poro e o pilar  $\text{SiF}_6^{2-}$  confere a rigidez do retículo.

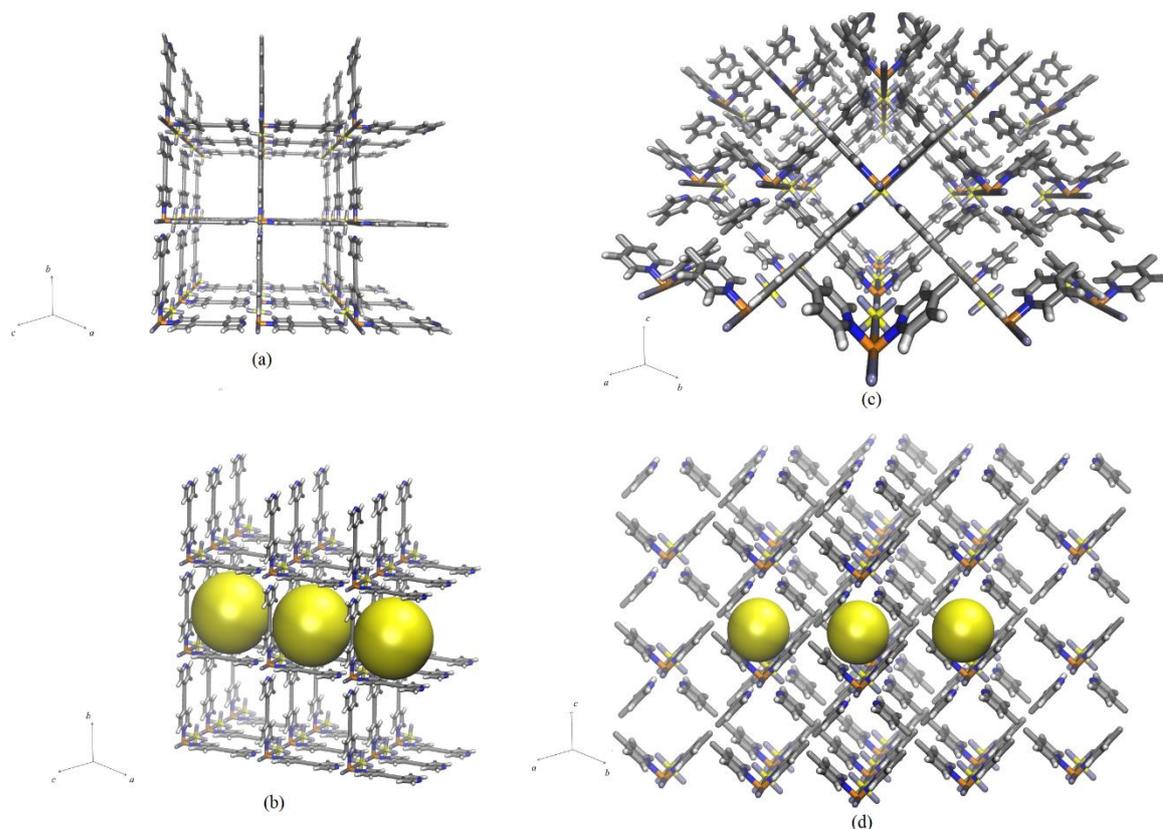
espécies se destacam pela elevada adsorção seletiva de gás carbônico, a SIFSIX-2-Cu,<sup>[59]</sup> SIFSIX-2-Cu-i<sup>[59]</sup> e SIFSIX-3-Cu<sup>[60]</sup> (Figura 1.7).



**Figura 1.7**– Células unitárias das redes metalorgânicas com maior adsorção seletiva para o gás carbônico. (a) SIFSIX-2-Cu, (b) SIFSIX-2-Cu-i e (c) SIFSIX-3-Cu. No qual os ligantes orgânicos baseados em N (azul), C (prateado), e H (branco), para o Si (amarelo) e o F (azul-gelo) compõe o ligante inorgânico e para todas as estruturas o nó metálico é o Cu (laranja).

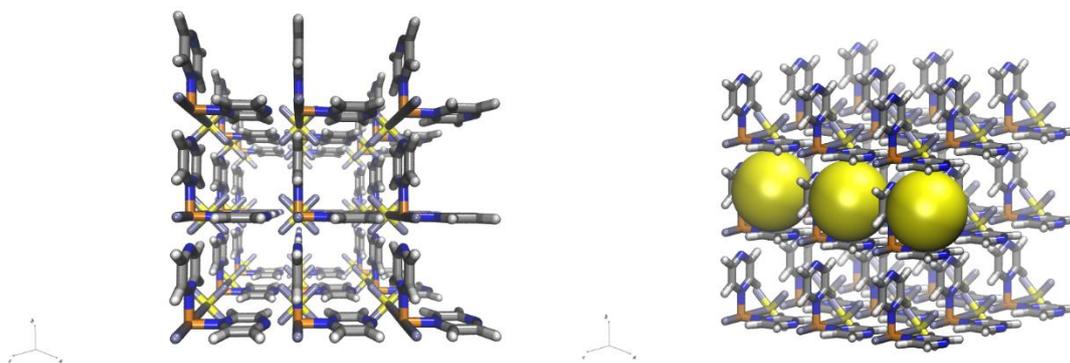
Todas as estruturas são termicamente estáveis a intervalos de temperatura que vão até 300° C. Assim, possuem capacidade de adsorção a condições normais de temperatura e pressão. Tanto a SIFSIX-2-Cu e a SIFSIX-2-Cu-i possuem a mesma fórmula mínima. O que as diferencia é a estrutura cristalina. *MOFs* com poros grandes podem formar estruturas catenadas, onde uma rede cristalina cresce dentro de outra, originando, assim, uma estrutura interpenetrada. Isso é o que acontece com a SIFSIX-2-Cu, que gera a SIFSIX-2-Cu-i, para ambas, a fórmula é  $[\text{Cu}(1,2\text{-di}(\text{piridin-4-il})\text{etino})\text{SiF}_6]_n$ , e a diferença

do da estrutura (**Figura 1.8**) permite que a adsorção da estrutura interpenetrada seja melhor em relação à sua estrutura não-interpenetrada.



**Figura 1.8** – Estruturas em perspectivas da (a) SIFSIX-2-Cu e (c) SIFSIX-2-Cu-i com a porosidade sendo elucidada pelas esferas em amarelo em (b) e (d).

A síntese da *MOF* SIFSIX-3-Cu (**Figura 1.9**) foi realizada por Shekhah *et al.*,<sup>[61]</sup> em 2014, em que sua captura de CO<sub>2</sub> supera a da SIFSIX-2-Cu-i. A SIFSIX-3-Cu constitui um sistema tetragonal, cuja fórmula é [Cu (piridin-4-il)SiF<sub>6</sub>]<sub>n</sub>, ou seja, o poro diminui devido à redução de um anel de pirazina da SIFSIX-2-Cu.



**Figura 1.9** – Estrutura, em perspectiva, da **(a)** rede metalorgânica, em que os ligantes orgânicos baseiam-se em anéis de pirazina, N (azul), C (prateado), H (branco), e no ânion  $\text{SiF}_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo). Em **(b)** vemos o poro deste sólido elucidada pelas esferas em amarelo.

Porém, não somente o tamanho do poro influencia a adsorção seletiva. O metal, grupos azeotados e ânions com alta densidade de carga, também tem contribuição nesse fenômeno.  $\text{SiF}_6^{2-}$  e  $\text{MO}_4^{2-}$  ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$ ),<sup>[62-64]</sup> tem contribuído para uma maior seletividade para o  $\text{CO}_2$ , causando um efeito de sinergia na molécula e aumentando sua captura.<sup>[65]</sup> A influência dos grupos proporcionam uma maior estabilidade à estrutura quando coordenados a nós metálicos. Os metais na estrutura oferecida e na anisotropia da carga dos pilares conferem à essas estruturas uma maior adsorção de  $\text{CO}_2$  quando comparado a outras *MOFs* de mesma função.<sup>[60,66,67]</sup>

**Tabela 1.1** – Comparação de principais *MOFs* citadas na literatura com as SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu.

<i>MOFs</i>	Taxa de captura de CO <sub>2</sub>	Pressão	Temperatura
Zn(bIm)(nIm) [ZIF-68] <sup>[68]</sup>	12,7 mmol/g	15 bar	298 K
Zn(cbIm)(nIm) [ZIF-69] <sup>[68]</sup>	1,45 mmol/g	1 bar	298 K
Al <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> [btec] [MIL-120] <sup>[69]</sup>	4,8 mmol/g	97,4 bar	303 K
Cr <sub>3</sub> F(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> O(bdc) <sub>3</sub> [MIL-101] <sup>[69]</sup>	40 mmol/g	48,7 bar	304 K
Cu-BTC [HKUST-1] <sup>[70]</sup>	12,7 mmol/g	15 bar	298 K
Zn <sub>4</sub> O(bdc)(btb) <sub>4/3</sub> [UMCM-1] <sup>[71]</sup>	23,8 mmol/g	24,2 bar	298 K
Zn <sub>8</sub> (bhfp) <sub>33</sub> [FMOF-2] <sup>[71]</sup>	5,1 mmol/g	30 bar	298 K
Cu(bpy)SiF <sub>6</sub> [SIFIX-2-Cu] <sup>[59]</sup>	1,84 mmol/g	1 bar	298 K
Cu(bpy)SiF <sub>6</sub> [SIFIX-2-Cu-i] <sup>[59]</sup>	5,41 mmol/g	1 bar	298 K
Cu(pyr)SiF <sub>6</sub> [SIFIX-3-Cu] <sup>[60]</sup>	2,24 mmol/g	0,4 mbar	298 K

O processo de adsorção sob uma ótica molecular, tornaria a compreensão das propriedades desses materiais mais factível e elucidaria melhor o mecanismo de adsorção dos mesmos, permitindo com que a síntese de novos materiais seja melhor planejada para o fim que se destina. Neste trabalho, investigamos o processo de adsorção seletiva das redes SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i, SIFSIX-3-Cu para gases leves (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). Baseando-se na modelagem molecular sob a luz dos cálculos teóricos da Teoria Funcional da Densidade com condições de contorno periódicas, observando melhor o mecanismo de adsorção dessas *MOFs*, bem como as propriedades relativas a esse processo.

## Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

### 2.1 – TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE

A representatividade a densidade eletrônica como variável de um sistema foi aplicada, pela primeira vez, por Drude<sup>[72,73]</sup> para desenvolver a teoria de condução térmica e elétrica em metais. Sua aproximação foi limitada, visto que, na época, por desconhecimento das propriedades de partículas fermiônicas, ele utilizou a estatística de Maxwell-Boltzman. Com o nascimento da quântica, em 1900, foi necessária sua consolidação para que a densidade eletrônica fosse novamente utilizada para observar fenômenos químicos e físicos.

Na década de 1920 consolidou-se a Mecânica Quântica, na qual o modelo ondulatório de Schrödinger foi passivo de resolução para um sistema hidrogenóide. Assim, o cálculo da energia de um sistema passou a ser factível. Com a interpretação estatística de Born, foi possível conciliar a mecânica matricial de Heisenberg e a mecânica quântica ondulatória de Schrödinger, na qual mostra que funções quadrado-integráveis, quando não divergiam<sup>2</sup>, o resultado gera um observável físico, a densidade eletrônica ( $\rho$ ). No caso de funções que descrevem o movimento do elétron, a integral do quadrado dessa função tem como resultado a densidade de probabilidade de encontrar o elétron em uma determinada região, ou simplesmente denominada região de densidade eletrônica. Infelizmente, apesar desses fatos corroborarem para a evolução do modelo atual, as resoluções dessas equações estavam limitadas a sistemas monoelétrônicos. A partir disso, para obtenção de soluções para estados estacionários, torna-se necessária a utilização de métodos aproximados que contemplem a antissimetria da função de onda e que contornasse o problema de múltiplos elétrons. Assim, o método de Hartree-Fock-Rootham (HFR),<sup>[74-77]</sup> busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema fermiônico, considerando um conjunto “completo” de funções em um único determinante de Slater.<sup>[78]</sup> Isso se faz necessário para se garantir a indistinguibilidade do sistema, afinal a antissimetria é uma característica de determinantes, na qual essa aproximação se valha do critério que a energia do sistema calculado se aproxime da energia do sistema real em um determinado intervalo. Garante-se, assim, o princípio

---

<sup>2</sup> Essa identidade é conhecida como desigualdade de Cauchy-Schwarz, onde o significado dessa desigualdade é o de que o produto interno de dois vetores é menor ou igual ao produto dos módulos (das normas) desses vetores.

variacional, estipulando um critério de escolha das funções de onda que irão compor o determinante.

Esse método tem duas limitações. A primeira é a imprecisão associada ao conjunto de funções de base. Um conjunto completo de funções de base deve conter um número infinito de funções, impossibilitando o uso para um cálculo real. A outra limitação apontada por Löwdin,<sup>[79-81]</sup> na qual ele descreve que cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, no qual no método HFR, considera as interações inter-eletrônica por meio de uma média. Porém, a energia dos pares de interações se perdem. A denominação dessa energia não computada pelo método HFR é energia de correlação eletrônica. Embora essa energia seja muito menor que a energia total do sistema, ela é de suma importância na descrição de processos eletrônicos. O cálculo da energia de correlação é um desafio para os métodos *ab initio*, porém é feito, com boa precisão, nos métodos pós-HF, como por exemplo os métodos perturbativos e *coupled-cluster*.

Uma outra opção são os métodos baseados na Teoria Funcional de Densidade (do inglês *Density Functional Theory* – DFT) em que a energia eletrônica também é obtida, de forma auto-consistente, pelo critério variacional. Contudo a variável chave para isso é a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , o que difere do método HFR, no qual a variável base é a função de onda,  $\Psi(\mathbf{r})$ . A grande vantagem dos métodos do funcional da densidade sobre os métodos HFR e pós-HF está no ganho de velocidade computacional e espaço em memória. Considerando um sistema arbitrário descrito com  $n$ -funções de base, um estudo desse sistema utilizando DFT gera um esforço computacional na ordem de  $n^3$ , enquanto para método HFR é de  $n^4$  e  $n^5$  para métodos pós-HF, no qual  $n$  é o número de funções de base utilizado no cálculo. Isso se dá pois, para descrever a dimensão do sistema em HF necessita de  $4N$  coordenadas,  $3N$  coordenadas espaciais e  $1N$  coordenada espinorial. Assim esse método é extremamente útil no estudo de sistemas relativamente grandes ( $N_{\text{átomos}} \geq 20$ ), com precisão química aceitável.

Tratado como observável quantum mecânico a densidade eletrônica, já descrita por Born, possibilitou uma formulação conceitual mais acessível em termos de descrição do sistema, ao contrário do caráter não euclidiano da função de onda. Assim, a evolução do modelo de Drude foi desenvolvido por Thomas-Fermi, já considerando a densidade eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ , como variável chave para a descrição energética do sistema.<sup>[82,83,84]</sup> Nesse modelo, desenvolveu um funcional baseado em argumentos estatísticos à uma

distribuição de um gás de elétrons, posteriormente aperfeiçoada por Dirac (modelo TFD),<sup>[81]</sup> o qual incluiu a energia de troca para um gás de elétrons, equação **2.1.1**

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr - C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad [2.1.1].$$

Com  $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$  e  $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}$ . A primeira integral representa a energia cinética dos elétrons, a segunda integral a energia devido a interação elétron-núcleo, a terceira é a expressão da energia de interação elétron-elétron e a última é o termo acrescentado por Dirac, a energia de troca dos elétrons. A variável  $\mathbf{r}$  representa as coordenadas espaciais e  $v(\mathbf{r})$  o potencial externo, constituído pelas posições e cargas dos núcleos atômicos que constitui a molécula. Impondo que  $E[\rho]$  tenha um valor estacionário com respeito a variação na densidade  $\rho$ , sujeito a condição que o número de elétrons permaneça constante, obtemos a equação **2.1.2**

$$\delta\{E_v[\rho] - \mu N[\rho]\} = 0 \quad [2.1.2].$$

A lagrangiana da eq. **2.1.2** descreve a tendência de os elétrons escaparem de um sistema em equilíbrio, sendo o multiplicador de lagrange o potencial químico ( $\mu$ ) dos elétrons. Porém, esses modelos de funcionais, ainda não eram tão precisos quanto ao método de HF. O modelo TFD falha ao reproduzir a estrutura eletrônica e não predizia a ligação molecular com muita confiabilidade.

Apenas em 1964 com os trabalhos de Hohenberg e Kohn<sup>[85]</sup> que o formalismo moderno da DFT começou a ser mais conhecido. Os conceitos iniciais partem de um sistema de gás de elétrons não degenerados, no qual Hohenberg e Kohn estabelecem dois teoremas base para toda a DFT. O primeiro mostra que a função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades desses sistemas são funcionais da densidade eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ . Assim, dado um potencial externo,  $v_{ext}$ , sentido pelos elétrons, o mesmo é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Isso é, a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons desse sistema. O segundo teorema mostra que a energia fundamental de um sistema multieletrônico sob um potencial externo qualquer,  $E_v[\rho]$ , é mínima para a densidade eletrônica exata,  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Estabelecendo, assim, o princípio variacional do primeiro teorema.

Porém nada apresentado até agora realmente garante que essa tarefa é mais fácil do que resolver a equação de Schrödinger para a função de onda. Essa dificuldade foi

resolvida a partir de 1965 por Kohn e Sham,<sup>[86,87]</sup> dividiu-se as contribuições dos funcionais, temos a seguinte equação:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(r) + \hat{V}_H(r) + \hat{V}_{XC}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad [2.1.3].$$

Na eq. **2.1.3**, o primeiro termo a esquerda é a energia cinética dos elétrons sob um potencial exercido pelos núcleos  $V(\mathbf{r})$ , segundo termo. A interação coulombiana entre elétrons é dada pelo potencial de Hartree  $V_H(\mathbf{r})$ , terceiro termo. O último termo é o que contém a correção da energia cinética ( $T[\rho] - T_s[\rho]$ ) e da energia de Hartree ( $V - V_H$ ), e é chamado de energia de troca e correlação, em que esse último funcional é responsável por contabilizar os efeitos não clássicos de interação eletrônica.

Para a maioria dos sistemas químicos em que o cálculo de estrutura de eletrônica é requerido, o potencial externo é facilmente determinado ou facilmente aproximado por senso químico. Porém como garantiremos que a densidade eletrônica tentativa representa, de fato, a densidade de um sistema real? Ou como pode-se garantir que a densidade eletrônica tentativa descreve o verdadeiro potencial? Gilbert<sup>[88]</sup> resolveu a questão da N-representatividade, mostrando que qualquer densidade eletrônica é realmente N-representável se as seguintes condições fossem satisfeitas:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &\geq 0 \\ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= N \\ \int \left| \nabla \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{2}} \right|^2 d\mathbf{r} &< \infty \end{aligned} \quad [2.1.4].$$

O problema da representatividade do potencial externo foi contornada pela procura restrita, formulada por Levy.<sup>[89]</sup> Ela consiste testar todas as densidades eletrônicas tentativas, e, para cada uma delas, encontrar funções de onda que minimizem o sistema e que gerem aquela densidade eletrônica, exigindo que a densidade eletrônica seja apenas N-representável. A formulação de Levy, também elimina a limitação dos teoremas de HK, segundo os quais o estado fundamental tem que ser não degenerado.

De acordo com a formulação de Kohn e Sham, é possível utilizar um sistema de referência de elétrons que não interagem entre si, com um hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo, isso para introduzir a parte residual da energia cinética e energia

potencial. A ideia é se aproximar tanto quanto possível da energia cinética exata, uma vez que um funcional explícito para avaliá-la em um sistema real não é conhecido. Assim, utiliza-se o hamiltoniano de um sistema fermionico não interagente no qual a parte da energia cinética do sistema em que há interação é contabilizada no termo de troca e correlação. Com isso o hamiltoniano de um sistema referência que não há interação é definido na equação **2.1.5**

$$H^{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{efe}} \quad [2.1.5].$$

Nessa equação,  $v_{\text{efe}}$  é o potencial local efetivo. Com isso, pode-se calcular a densidade de elétrons com um conjunto de equações que envolve apenas um único determinante de Slater, a partir do método auto-consistente. A função de onda desse sistema é um determinante de Slater, no qual os orbitais de spin são chamados de orbitais KS ( $\varphi_i$ ). Assim, a energia cinética de um sistema não interagente,  $T_s[\rho]$ , pode ser calculada precisamente mediante um processo autoconsistente:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle = -\frac{1}{2} \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d^3r \quad [2.1.6].$$

A relação desse sistema interagente e não interagentes é feita pela escolha do  $v_{\text{efe}}$ , de tal modo que a soma do módulo do quadrado dos orbitais é exatamente igual à densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real interagente, equação **2.1.7**

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \int |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \langle \varphi_i^*(\mathbf{r}) | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle = \rho_0(\mathbf{r}) \quad [2.1.7].$$

Em **2.1.7**,  $\rho_s(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica do sistema não interagente e  $\rho_0(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica de um sistema interagente.

Aplicando-se o princípio variacional no potencial do sistema não interagente, para que a densidade eletrônica do sistema não interagente seja igual a densidade eletrônica do sistema interagente, verificam-se quais condições os orbitais satisfazem a minimização de energia, ainda se restringindo a ortonormalização do orbital. Obtendo-se, assim, a equação **2.1.8**

$$v_{\text{XC}} = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \rho_0(\mathbf{r}) \quad [2.1.8].$$

As Equações de KS, de maneira semelhante às Equações de HFR, fornecem equações de um elétron que descrevem sistemas multieletrônicos, e, além disso, as equações de Kohn-Sham são mais exatas por contabilizar os efeitos de troca e correlação. E a solução dessas equações, formalmente, equivalem a resolver o problema variacional da DFT. Assim, a energia total,  $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ , é determinada usando a equação **2.1.9**, na qual é dada pela soma das energias, dos sistemas de referência  $\varepsilon_i$

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho] - \int v(\mathbf{r})_{XC}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad [2.1.9].$$

A metodologia de Kohn-Sham permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental e todas as outras propriedades do sistema podem ser calculadas a partir dos funcionais da densidade eletrônica, desde que esses sejam conhecidos. A limitação desse método encontra-se no termo de troca e correlação,  $v(\mathbf{r})_{XC}$ . Uma vez que a forma exata desse funcional é desconhecida por não se saber, exatamente, a sua dependência com a densidade eletrônica. Por isso tratamos esse termo com aproximações, como a aproximação da densidade local baseada no modelo de gás homogêneo de elétrons, LDA.<sup>[90,91]</sup> A aproximação do gradiente generalizado, GGA,<sup>[92-96]</sup> consiste em descrever a densidade eletrônica como um gradiente, isso é, a densidade eletrônica é fortemente não uniforme. Os funcionais híbridos, que incluem o termo de troca exato calculados no método HF, tem sido largamente utilizados, principalmente no estudo de sistemas orgânicos.<sup>[97,98]</sup>

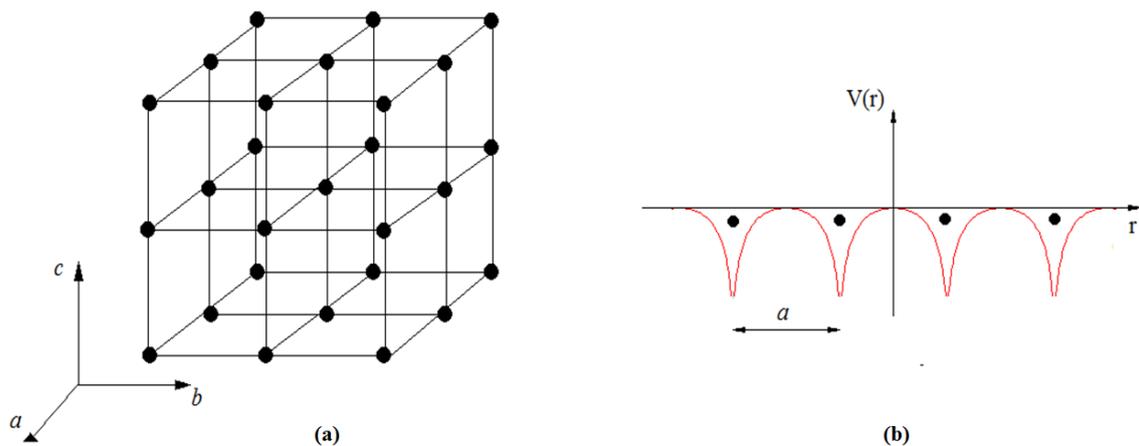
Embora a DFT seja um grande avanço para o cálculo de propriedades químicas e físicas de um sistema quântico multieletrônico, esse método ainda está relacionado com o número de corpos de um sistema qualquer. Pois, como foi mostrado anteriormente, nas condições de N-representatividade, que a densidade eletrônica tem que existir em um determinado sistema em questão e ela deve ser limitada pelo número de partículas do sistema. A terceira condição é que a densidade eletrônica seja limitada pelas condições de contorno do problema, decrescendo assim com seu gradiente. Porém em sistemas cristalinos, com  $N \rightarrow \infty$  implica em  $\rho \rightarrow \infty$ , desrespeitando a terceira condição. Entretanto, o sólido tem simetria translacional no volume, e isso pode ser explorado para reduzir o tamanho do sistema *via* teorema de Bloch<sup>[99]</sup> que será tratado no próximo tópico.

## 2.2 – DFT COM CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS

Os cristais estão entre as estruturas mais simétricas da natureza. Isso possibilita o desenvolvimento de uma teoria microscópica para sistemas cristalinos que permite uma descrição quantitativa de muitas de suas propriedades físicas. Um sólido cristalino tem como unidade base uma célula unitária que, por operação de simetria translacional, reproduz toda a periodicidade do sistema. Assume-se, então, vetores primitivos de translação não-coplanares  $a$ ,  $b$ , e  $c$ , linearmente independentes, em uma estrutura finita com  $N$ -sítios, a partir de um ponto genérico  $\mathbf{r}'$  na rede de Bravais, podemos definir o vetor translação,  $\mathbf{R}_n$ , pela equação 2.2.1.

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{r}' + \vec{a}n_1 + \vec{b}n_2 + \vec{c}n_3 \quad [2.2.1]$$

Onde  $0 \leq n_1 < N_1$ ,  $0 \leq n_2 < N_2$  e  $0 \leq n_3 < N_3$  e  $N = N_1N_2N_3$ , que é da ordem da constante de Avogadro. Esse artifício é utilizado na generalização da descrição de um sistema cristalino com condições periódicas.



**Figura 2.2.1** – Representação em (a) de uma estrutura cristalina e seus sítios e em (b) o potencial eletrostático descrito pela estrutura no eixo arbitrário  $a$ .

Logo, a periodicidade de um cristal tem consequências muito importantes na descrição de uma propriedade, e o exemplo de uma dessas propriedades, é o potencial eletrostático  $V(\mathbf{r})$ , descrito na **Figura 2.2.1** (b), que também é assume características periódicas da forma da equação 2.2.2

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}) \quad [2.2.2].$$

Uma consequência importante da periodicidade cristalina é que qualquer função que obedeça a simetria da rede possa ser expandida em séries de Fourier, cujos os termos são vetores do espaço recíproco. Aplicando na equação 2.2.2, temos que o potencial eletrostático em uma rede cristalina é dado pela equação 2.2.3

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \sum_{\mathbf{G}}^N V_{\mathbf{G}} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_n} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \quad [2.2.3].$$

Podemos admitir  $e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_n} = 1$ , o que nos daria os vetores da rede recíproca, pela ortogonalidade  $\langle \vec{\mathbf{G}}_i | \vec{\mathbf{R}}_{nj} \rangle = 2\pi\delta_{ij}$ . Em que os vetores da rede recíproca seriam complexos conjugados dos vetores da rede de Bravais, salvo por um fator que relaciona os vetores ortogonais com o inverso do volume da célula multiplicado por  $2\pi$ .

Já definido o potencial da rede cristalina, passamos para o hamiltoniano do sistema, o qual também será periódico. Assim, generalizando o conceito da álgebra tridimensional para a álgebra de N-dimensões, utilizaremos a notação de Dirac.<sup>[100]</sup> Em analogia o conjunto de base  $\{e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}}\}$  para três dimensões passa a ser considerada  $|\Psi_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r})\rangle$ , chamado de *ket*, no qual é dado pelos índices de banda,  $n$ , e pelo vetor de onda  $\vec{\mathbf{k}}$ , onde no espaço dos momentos (ou simplesmente espaço recíproco) é conhecido como momento cristalino dos elétrons, o qual garante a quantização do sistema.

$$\hat{H}|\Psi_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon|\Psi_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r})\rangle \quad [2.2.4]$$

Como a função de onda de um cristal deve conter a mesma periodicidade do potencial da rede cristalina, o vetor de onda assume a seguinte forma,

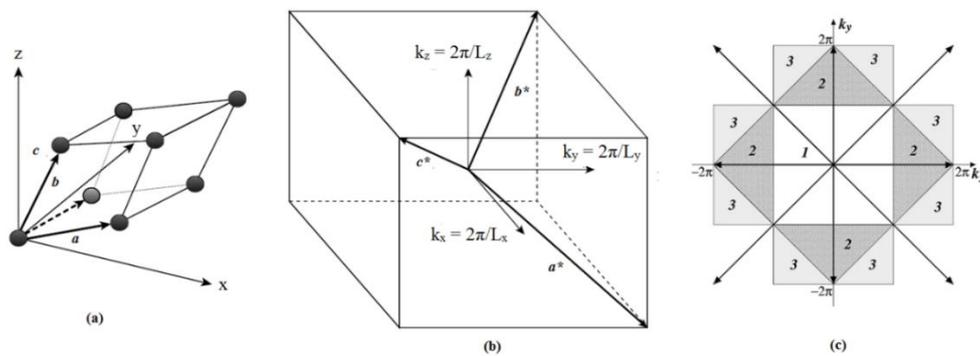
$$|\Psi_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r})\rangle = e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} u_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}) \quad [2.2.5].$$

No qual  $|\varphi_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r})\rangle$  é o vetor onda plana uniforme modulada pelo potencial cristalino, e

$$u_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}) = u_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}) \quad [2.2.6].$$

Em que  $u_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r})$  é periódico no espaço, com a mesma periodicidade do cristal, garantido pelas condições de contorno cíclicas (ou condições de contorno de Born-von Kármán.<sup>[101]</sup> Esse teorema mostra que é possível resolver as equações de Kohn-Sham para cada valor de  $\mathbf{k}$  independentemente e obter um conjunto de soluções, em que o conjunto

de autovalores  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  é denominado estrutura de banda do sólido, e retiramos informações sobre a condutividade do sólido a partir deste pela densidade de estados, que por simetria da rede recíproca  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ , como análogo da célula de Wigner-Seitz na rede de Bravais. Podemos afirmar, particularmente, a equivalência de  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  e a produção de mesmos caracteres da representação irreduzível por um vetor de translação  $\mathbf{G}$ . Assim, o autovalor  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  é uma função de  $\mathbf{k}$ , cujo o domínio é a primeira zona de Brillouin. A **Figura 2.3.2 (a)** mostra esquematicamente a representação de uma célula de Wigner-Seitz no espaço real, a representação da mesma célula no espaço recíproco, **Figura 2.2.2 (b)** na primeira zona de Brillouin, **Figura 2.2.2 (c)**.



**Figura 2.2.2** – Representação de uma célula arbitrária no espaço real em (a) na qual sua rede cristalina recíproca está representada em (b) na primeira zona de Brillouin bidimensional em (c). Adaptado a partir da Ref. [98].

Mas por que a zona de Brillouin é tão importante no cálculo de DFT? A retórica dessa questão é que com o Teorema de Bloch, a integração da energia para infinitos elétrons em uma rede cristalina se reduz a resolução de alguns elétrons contido em uma única célula unitária. Assim, a solução passa a ser em função dos vetores de onda  $\mathbf{k}$ . Contudo, devido a simetria da célula o número de pontos  $\mathbf{k}$  a serem utilizados na descrição da célula faz com que a resolução das equações de Kohn-Sham torna o problema extenso de ser avaliado. Por conveniência, adota-se a zona de Brillouin irreduzível, que representa a primeira zona de Brillouin reduzida por todo o grupo de simetrias da rede presentes mantendo-se a origem da célula, tendo como resultado que os pontos  $\mathbf{k}$  mais próximos, resoluções das equações de Kohn-Sham semelhantes, isso para um número reduzido desses pontos. Metodologias que aplicam teoria de grupo são comumente utilizadas para que se escolha um número de pontos  $\mathbf{k}$  que defina por completo a célula unitária em uma

determinada faixa de convergência de energia,<sup>[102,103]</sup> e um dos mais usado em pacotes de DFT é o método de Monkhorst-Pack.<sup>[104]</sup>

Dito as considerações necessárias, iremos determinar, agora, o hamiltoniano completo para o método de DFT com condições periódicas de contorno sob a luz das equações de Kohn-Sham. Assim, dado um sistema com simetria translacional, o hamiltoniano desse sistema terá ponto de partida da seguinte forma:

$$\hat{H} \equiv \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad [2.2.7].$$

No qual vimos que podemos obter os autovalores e autovetores com a inclusão do vetor de onda  $\mathbf{k}$ , da forma que as autofunções sigam o Teorema de Bloch.

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad [2.2.8].$$

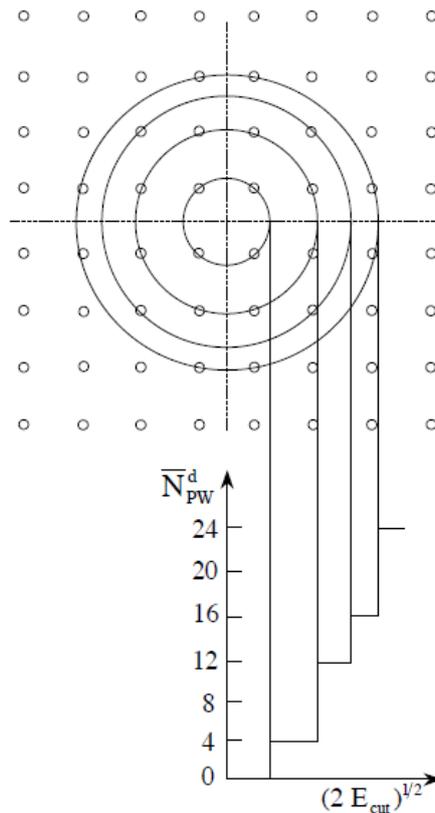
Utilizando do método de Expansão de Ondas Planas (PW), podemos reescrever a equação **2.2.8** de uma forma que o vetor translacional da rede recíproca,  $\mathbf{G}$ , satisfaça o teorema de Bloch para o vetor de onda  $\mathbf{k}$ . Assim dado um estado eletrônico  $\mathbf{k}$ , a função de onda pode ser expandida na forma:

$$\Psi_k = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad [2.2.9].$$

Pode-se mostrar que a solução da equação de Schrödinger para um elétron livre unidimensional relaciona a energia cinética desta partícula com as ondas planas, da forma que a energia de corte dependa quadraticamente do vetor direcional de onda. Isso é,

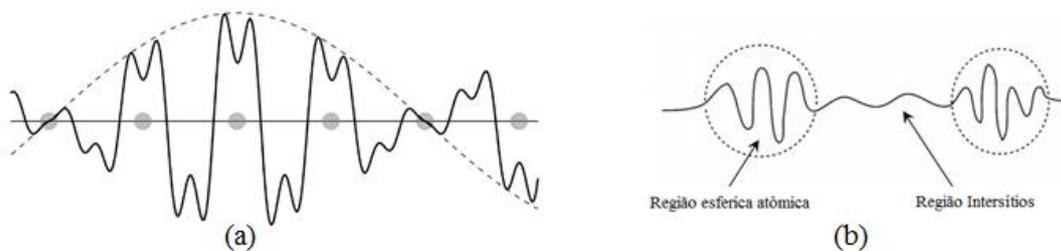
$$E_{\text{cut}} = \frac{|\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{G}}|^2}{2} \quad [2.2.10].$$

Assim, esquematicamente descrito na **Figura 2.2.3**, um número máximo de ondas planas consegue descrever bem uma região intersítios com uma precisão física aceitável, sem precisar resolver para todos os vetores de translação da rede recíproca,  $\vec{\mathbf{G}}$ .



**Figura 2.2.3** – Número de ondas planas ( $N_{PW}$ ) em função da energia cinética de corte ( $E_{cut}$ ), ou em alguns livros raio de corte ( $r_c$ ). Adaptado a partir das Refs. [105,107].

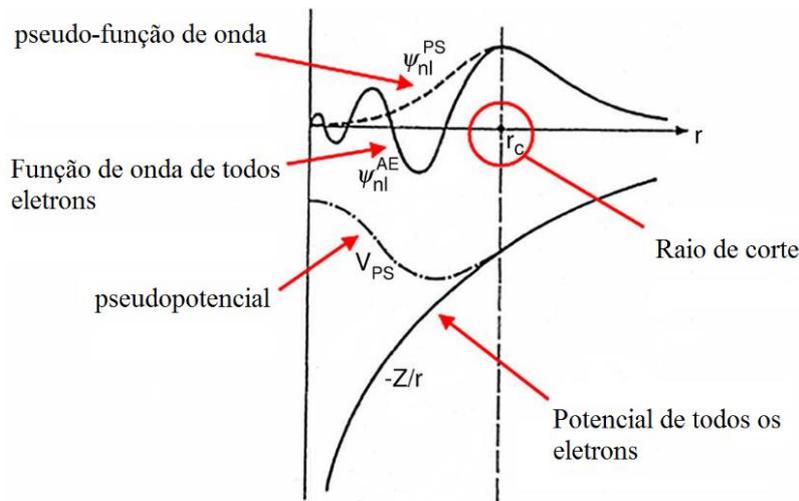
A oscilação das funções de onda dos elétrons mais internos dos átomos é maior que a de uma onda plana. Assim, seria necessário um número muito grande de ondas planas para descrever os elétrons mais internos. Ou seja, o conjunto de funções de base de ondas planas, descrevem muito bem a baixa variação da deslocalização da densidade eletrônica de uma rede tal como os elétrons de valência.



**Figura 2.2.4** – Representação em (a) de uma função de Bloch em uma rede periódica comparando a uma oscilação em um sítio e entre os sítios em (b). Adaptado a partir da Ref. [107].

Então como utilizaremos as ondas planas para descrever uma rede periódica sem perder as características atômicas dos sítios? Herring<sup>[106]</sup> propôs, em 1940, um método

que removida tal dificuldade, a metodologia de pseudopotenciais permite a substituição dos elétrons de caroço por um potencial, que reduziria o número de ondas planas para a descrição do sistema. No enfoque de Herring, conhecido como Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW), assume-se uma expansão envolvendo uma combinação linear de estados de caroço de forma a reduzir o número de PW. Uma OPW é construída superpondo as ondas planas e os estados de caroço. A (Figura 2.2.5) mostra geometricamente que é possível fazer isso de forma a não perder as características intrínsecas dos orbitais mais internos dos sítios.



**Figura 2.2.5** – Representação do uso de um Pseudopotencial superpondo os estados mais internos atômicos. Adaptado a partir das referências [105,107].

Então aplicando o operador hamiltoniano na PW, equação 2.2.9, e em seguida ortonormalizando, isso é,

$$\langle \Psi_k | \hat{T} + \hat{V} | \Psi'_k \rangle = \epsilon | \Psi_k \rangle \quad [2.2.11]$$

Para um conjunto completo de ondas planas a energia de corte tende ao infinito, assim ortonormaliza os vetores translacionais

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad [2.2.12].$$

Expandindo então a equação 2.2.11 em seus termos, teremos o hamiltoniano de Kohn-Sham no método de ondas planas:

$$H_{GG'}^{KS}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{GG'} + V_{G-G'} \quad [2.2.13].$$

Em **2.2.13**, o primeiro termo é a energia cinética dada por uma matriz diagonal da ordem dos números de pontos  $\mathbf{k}$ , no qual os potenciais advindos do potencial efetivo, que por sua vez são reescritos pelas suas componentes no domínio dos momentos. Em que

$$V_{G-G'} = V_{\text{ion}}(G - G') + V_{\text{H}}(G - G') + V_{\text{XC}}(G - G') \quad [2.2.14]$$

A interação eletrôn-ion e íon-ion é mostrada em  $V_{\text{ion}}$ ,  $V_{\text{H}}$  é o potencial de Hartree e  $V_{\text{XC}}$  é o termo que contempla as interações intereletrônicas.

Aplicando-se então o método de pseudopotenciais, temos um novo hamiltoniano de Kohn-Sham elucidada pela equação **2.2.15**, que mostra que uma pseudofunção,  $\Psi^{\text{PS}}$ , que pode convergir rapidamente com um número pequeno de ondas planas com a simetria do cristal.

$$\left( \frac{-\nabla^2}{2} + \hat{V}_{PS} \right) |\Psi^{\text{PS}}\rangle = \epsilon |\Psi^{\text{PS}}\rangle \quad [2.2.15]$$

Em que  $\hat{V}_{PS} = \hat{V}(\mathbf{r}) + \hat{V}_R$  onde  $\hat{V}_{PS}$  é o pseudopotencial que é dado pela soma sobre os estados de caroço atuando sobre uma onda plana,  $\hat{V}_R$ . E o potencial local  $\hat{V}(\mathbf{r})$ . Há menções de dois métodos para se construir um pseudopotencial, o primeiro envolve sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais, denominados pseudopotenciais empíricos. O segundo grupo é construído de maneira que se obtenha a solução da Equação de Schrödinger ou do tipo Dirac para o caso atômico, chamados de pseudopotenciais *ab initio*. Esse segundo grupo é mais utilizado, particularmente nos desenvolvimentos de Bachelet, Hamann e Schlüter (BRS)<sup>[108]</sup> e de Troullier-Martins (TM),<sup>[109]</sup> chamado de norma conservada o qual segue o modelo proposto por Zunger e Cohen.<sup>[110]</sup>

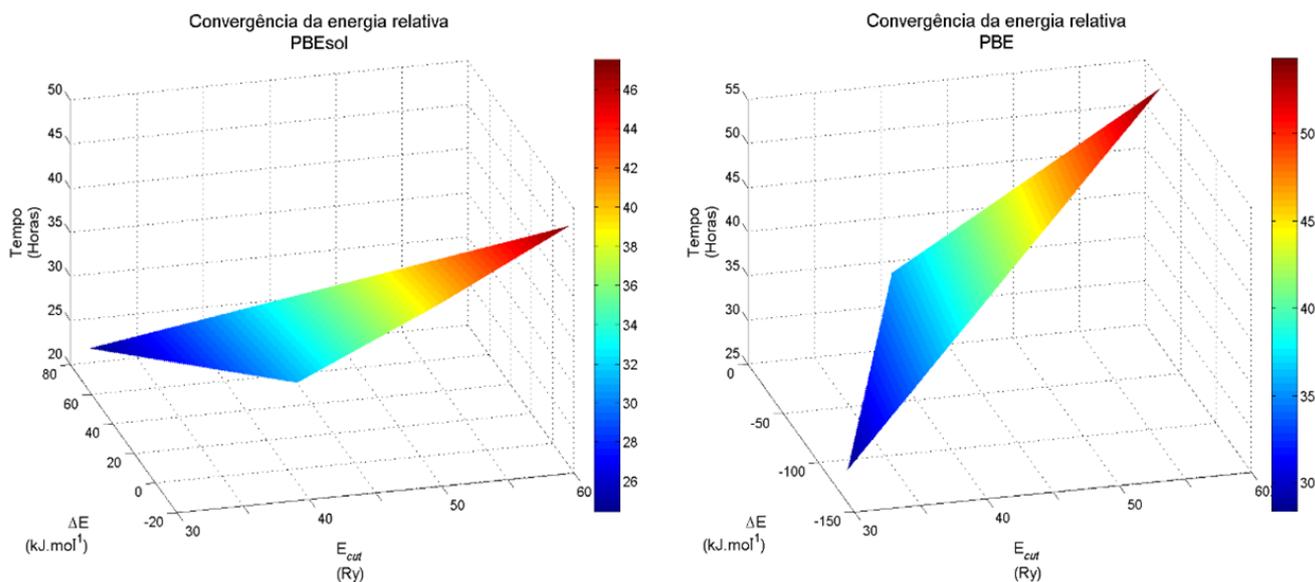
Como foi mostrado, a Teoria Funcional da Densidade oferece subsídios para o estudo da estrutura eletrônica, com um custo computacional relativamente baixo. Neste trabalho foi estudada a interação dos gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, com as *Metal-Organic Frameworks* SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu, para a obtenção das informações energéticas e estruturais do processo, utilizando assim de metodologias de química teórica para reconstrução das células unitárias e dos gases, e relaxação das estruturas cristalinas contendo os gases.

## Capítulo 3: Estrutura das Redes Metalorgânicas e Definição dos Sítios de adsorção - Adsorção de CO<sub>2</sub>

O impacto da contração do poro frente ao grupo ligante e ao pilar para cada estrutura, se relacionará com a energia de adsorção de cada estrutura. Para a família de materiais porosos SIFSIX, a adsorção aumenta com a diminuição do poro, e como consequência, a diminuição da área superficial. Para todas as estruturas, o nó metálico é o cobre, como é de fato, esperado pela química de coordenação, metais de simetria octaédrica e configuração eletrônica  $d^9$ , apresentarão a distorção Jahn-Teller mais pronunciada. Assim, para essas *MOFs*, o alongamento ocorre no eixo axial, alongando a ligação entre flúor e cobre, fazendo que, como consequência, o sítio metálico fique menos exposto na região equatorial. Porém, a grande região de densidade de carga, o grupo inorgânico  $\text{SiF}_6^{2-}$ , se torna um grupo favorável para a adsorção de moléculas de alta polarizabilidade. Serão mostrados os resultados estruturais acerca das redes metalorgânicas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu. A otimização estrutural de ambas as redes metalorgânicas foram executadas no pacote computacional Quantum Espresso,<sup>[111]</sup> utilizando a rotina PWscf com funcional de troca e correlação Perdew-Burke-Ernzerhofe (PBE)<sup>[96,112]</sup> com correção de dispersão de Grimme de segunda ordem,<sup>[113]</sup> PBE-D2, com funções de base do tipo ondas planas. A malha de pontos  $\mathbf{k}$  na primeira zona de Brillouin  $2 \times 2 \times 2$  e uma energia de corte de 680 eV (50 Ry) foi utilizado para a SIFSIX-2-Cu-i, a malha de pontos  $\mathbf{k}$   $2 \times 2 \times 4$  para a SIFSIX-2-Cu utilizou-se também 680 eV (50 Ry), e a SIFSIX-3-Cu necessitou de 816 eV (60 Ry) para a energia de corte com a malha de pontos  $\mathbf{k}$   $4 \times 4 \times 4$ . Todas as malhas foram centradas no ponto- $\Gamma$  na descrição das zonas de Brillouin, onde a ocupação parcial de pontos  $\mathbf{k}$  foi feita usando o método de Monkhorst e Pack.<sup>[104]</sup> Esses valores foram determinamos através da avaliação da convergência de propriedades estruturais com  $10^{-12}$  eV como tolerância na convergência eletrônica. Testes com o funcional PBEsol também foram realizados afim de se estabelecer uma metodologia. Assim, para um mesmo sistema-teste, avaliou-se o funcional, a energia de corte e a malha de pontos  $\mathbf{k}$ .

A **Figura 3.1** mostra como a convergência progrediu como função da energia de corte em que se observando a energia eletrônica de adsorção. Observou-se a convergência da energia de corte. A partir dessa determinação, buscou-se a malha de pontos  $\mathbf{k}$  de melhor convergência, **Figura 3.2**. A estrutura modelo foi a SIFSIX-2-Cu por não ter sido

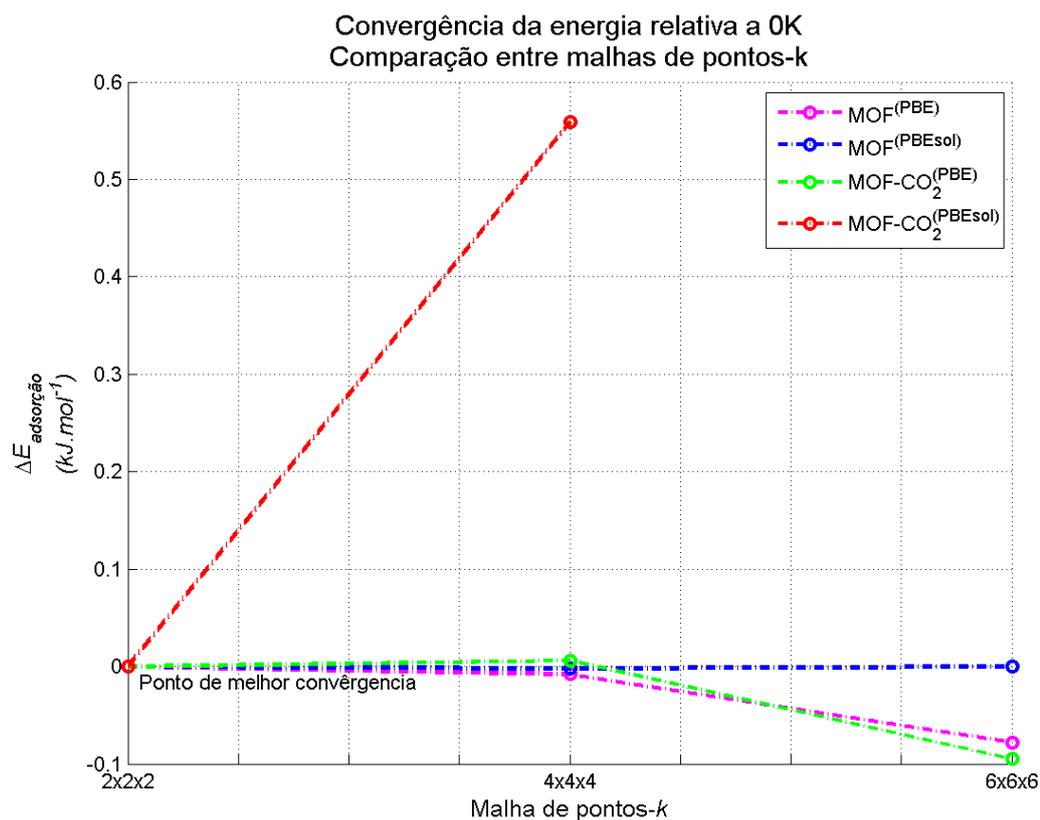
submetido à mudanças da estrutura, como a SIFSIX-2-Cu-i. Assim, a escolha do funcional foi feita a partir do tempo de convergência e menor erro em relação aos parâmetros de rede.



**Figura 3.1** – Tempo de convergência em função da energia de corte para os funcionais PBEsol e PBE-D2.

Entre os funcionais PBE-D2 e PBEsol, a opção pelo PBE-D2 se deve à sua vasta utilização na literatura. Além disso, para o cálculo das energias no processo de adsorção faz necessário o cálculo de moléculas no estado gasoso. O PBEsol é parametrizado para descrever sólidos, assim, a descrição de moléculas isoladas não é tão boa.

Como dito anteriormente, após a determinação da energia de corte, observou-se a convergência em função da malha de pontos  $\mathbf{k}$ , utilizando o funcional PBE-D2. Contudo, expressamos apenas pela energia relativa, onde comparou-se as energias entre as malhas 2x2x2, 4x4x4 e 6x6x6, em que se utilizou a energia de corte nas ondas planas de 50 Ry para essas malhas e para a mesma estrutura, SIFSIX-2-Cu, e para o sistema SIFSIX-2-Cu com o CO<sub>2</sub> adicionado sobre um sítio de adsorção arbitrário.



**Figura 3.2** – Convergência da malha de pontos  $k$  com o funcional PBE-D2 para a SIFSIX-2-Cu.

A malha que atingiu uma convergência rápida e mais precisa para os parâmetros avaliados foi a 2x2x2. Partindo dela, utilizamos para a SIFSIX-2-Cu a energia de corte de 50 Ry e uma malha 2x2x4. Para a SIFSIX-2-Cu-i, manteve-se a malha 2x2x2 e a energia de corte também 50 Ry, e para a SIFSIX-3-Cu e análoga a malha utilizada foi a 4x4x4 e a energia de corte de 60 Ry.

### 3.1 – SIFSIX-2-CU

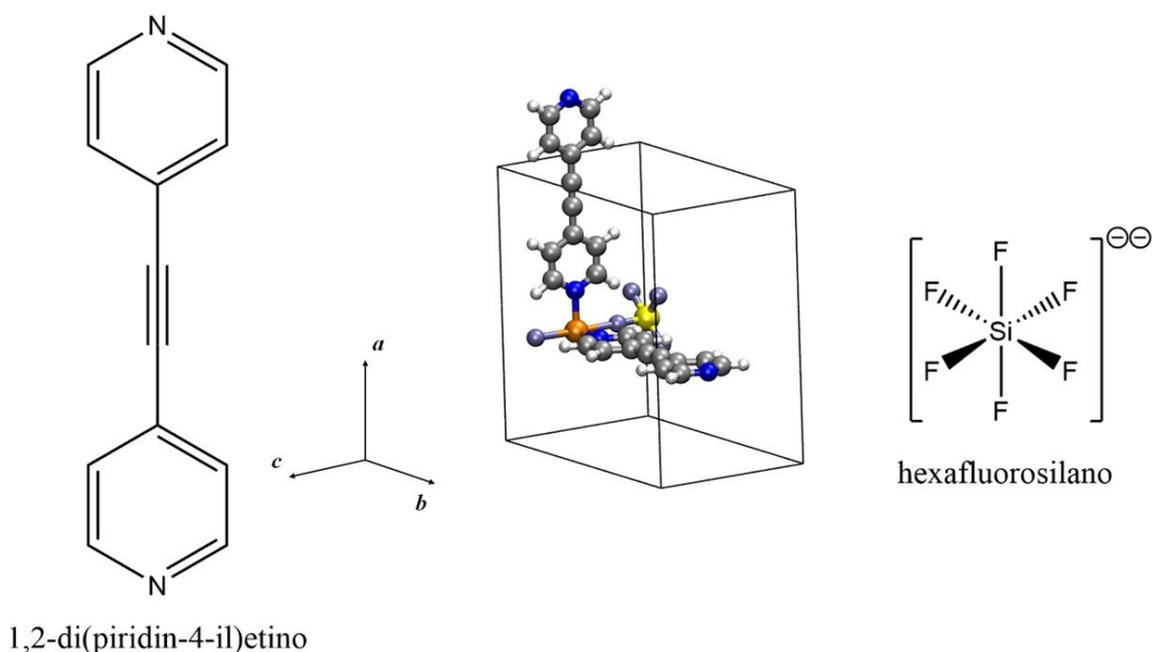
Para a estrutura SIFSIX-2-Cu, os resultados estruturais apresentam erros médios de 0,25 Å dentro de uma precisão química, foram satisfatórios para a metodologia utilizada. A **Tabela 3.1.1**, mostra os valores obtidos teoricamente comparados aos valores experimentais. Foram avaliados os parâmetros de rede, os ângulos, o volume da célula e o tamanho do poro. Outros valores, como comprimentos de algumas ligações e seus ângulos serão apresentados mais adiante.

**Tabela 3.1.1** – Comparação entre algumas propriedades calculadas e experimentais para a estrutura SIFSIX-2-Cu.

Otimizada	Propriedades	Experimental <sup>[39]</sup>
$a = 13,75$ (0,9%)*	<b>Parâmetros de rede (Å)</b>	$a = 13,63$
$b = 13,75$ (0,9%)		$b = 13,63$
$c = 8,29$ (4%)		$c = 7,97$
$\alpha = \beta = \gamma = 90$	<b>Ângulo (°)</b>	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
1568,1	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	1480,6
Tetragonal	<b>Célula</b>	Tetragonal
13,75	<b>Tamanho do poro (Å)</b>	13,05

\* Erro relativo em relação ao valor experimental.

A **Figura 3.1.1** mostra a estrutura otimizada da *MOF* SIFSIX-2-Cu com os seus ligantes. Houve uma concordância entre os valores teóricos e experimentais mostrada na **Tabela 3.1.1**, o que valida a metodologia na descrição dessa estrutura.



**Figura 3.1.1** – Estrutura metalorgânica SIFSIX-2-Cu já otimizada, N (azul), C (prateado), H (branco), e no ânion  $\text{SiF}_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo).

Algumas distâncias foram medidas no *software* livre XCrystal, [114] assim como os ângulos. A **Tabela 3.1.2** compara as medidas de distâncias calculadas e as medidas das distâncias experimentais, segundo o material suplementar da Ref. [60] para a estrutura SIFSIX-2-Cu.

**Tabela 3.1.2** – Comparação dos comprimentos de ligação entre o sítio metálico com átomos dos ligantes orgânicos e átomos do pilar.

<b>Distância de Ligação</b>	<b>Resultado Teórico (Å)</b>	<b>Resultado Experimental (Å)</b>
$d_{\text{Cu-F}}$	2,40	2,30
$d_{\text{Cu-N}}$	2,00	2,03
$d_{\text{Si-F1}}$	1,73	1,68
$d_{\text{Si-F2}}$	1,71	1,68

### 3.2 – SIFSIX-2-CU-I

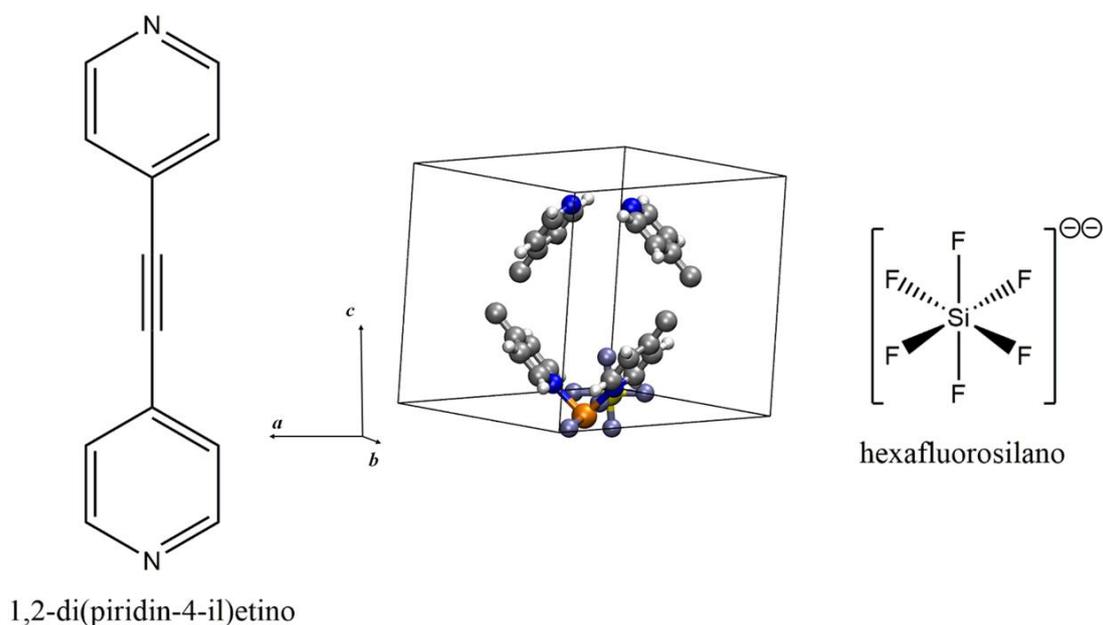
Uma redução de célula unitária foi necessária devido à quantidade de átomos presentes, isso para que os cálculos computacionais fossem realizados, o número de átomos foram de 385 para 55. Essa parte do trabalho foi feita em colaboração com Professora Dra. Renata Diniz (UFMG). [61]

A célula unitária do tipo Corpo Centrado (I) foi reduzida para Primitiva (P), em que a estrutura original tinha como grupo pontual I4/mmm, tetragonal, e a reduzida passou P-1, triclínica. A estrutura apresentava átomos desordenados em sua estrutura, e foram parcialmente reduzidos em número.

**Tabela 3.2.1** – Parâmetros avaliados para a estrutura SIFSIX-2-Cu-i antes da redução (Original) e após a redução da célula unitária, (Reduzida).

Parâmetros de rede	Original	Reduzida
$a / \text{Å}$	13,65	10,46
$b / \text{Å}$	13,65	10,46
$c / \text{Å}$	8,09	10,46
$\alpha / ^\circ$	90,00	98,6
$\beta / ^\circ$	90,00	98,6
$\gamma / ^\circ$	90,00	134,5
$V / \text{Å}^3$	1507,5	753,8
Átomos na célula unitária	385	55

As figuras 1 a 3 do **Anexo I** mostram os difratogramas simulados para a célula original e da reduzida. Como discutido anteriormente, a intensidade relativa da célula unitária antes da redução e pós-redução devem ser proporcionais. A **Figura 3.2.1** mostra a célula unitária otimizada e os seus ligantes.



**Figura 3.2.1** – Estrutura metalorgânica SIFSIX-2-Cu-i já otimizada, N (azul), C (prateado), H (branco), e no ânion  $\text{SiF}_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo).

Comparamos então a estrutura otimizada com a reduzida pela Prof. Dr. Renata, comparamos também o tamanho do poro com o experimental. A **Tabela 3.2.2** mostra todos os valores comparados para os respectivos sistemas.

**Tabela 3.2.2** – Comparação entre algumas propriedades calculadas e experimentais para a estrutura SIFSIX-2-Cu-i.

Otimizada	Propriedades	Reduzida
$a = 10,26$ (1,9%)	<b>Parâmetros de rede (Å)</b>	$a = 10,46$
$b = 10,86$ (3,8%)		$b = 10,46$
$c = 10,19$ (2,6%)		$c = 10,46$
$\alpha = 99$ $\beta = 98$ $\gamma = 134$	<b>Ângulo (°)</b>	$\alpha = 99$ $\beta = 99$ $\gamma = 135$
754,7	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	753,8
Triclínica	<b>Célula</b>	Triclínica

Assim, como foi feito na estrutura SIFSIX-2-Cu, medidas de algumas distâncias também foram tomadas para se avaliar a acurácia do método para a descrição dessa estrutura. Os valores são mostrados na Tabela 3.2.3 na qual compara as medidas de distâncias calculadas e as medidas das distâncias experimentais apresentados no material suplementar da referência [39] para a estrutura SIFSIX-2-Cu-i.

**Tabela 3.2.3** – Comparação dos comprimentos de ligação entre o sítio metálico com átomos do ligante e átomos do pilar.

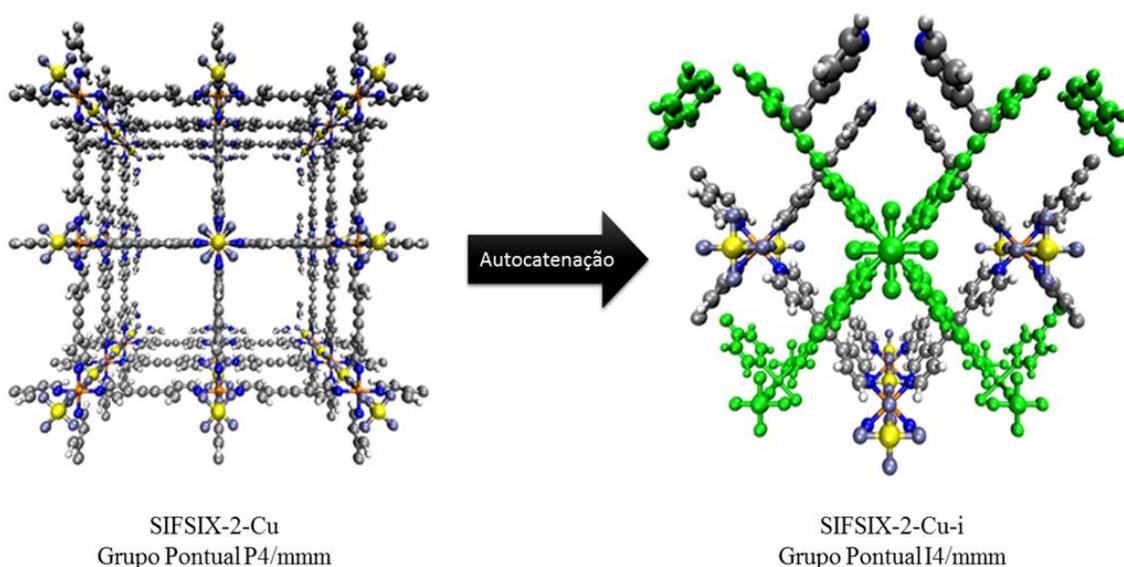
Distância de Ligação	Resultado Teórico (Å)	Resultado Experimental (Å) <sup>[60]</sup>
$d_{\text{Cu-F}}$	2,36	2,35
$d_{\text{Cu-N}}$	2,00	2,01
$d_{\text{Si-F1}}$	1,73	1,69
$d_{\text{Si-F2}}$	1,71	1,68

Com erros menores que 2,37 % em relação aos resultados experimentais, dentro de uma precisão, os comprimentos de ligação estão bem descritos, validando a metodologia adotada.

O grau de interpenetração, ou catenação, é comum em uma série de redes metalorgânicas, a qual esse efeito é possibilitado pela topologia da rede ou o tamanho da célula unitária.<sup>[115-119]</sup> A catenação influencia tanto no tamanho do poro, quanto na forma do poro e área superficial, modulando, assim, a captura e armazenamento de certas moléculas.<sup>[120-122]</sup>

Um grande número de estratégias são empregadas no controle do grau de interpenetração de redes metalorgânicas, tais como a variação de concentração da mistura reacional, o tamanho dos ligantes e presença de substituintes volumosos.<sup>[123-126]</sup>

O grau de interpenetração adota valores inteiros, por exemplo dois (uma estrutura duplamente interpenetrada) ou três (uma estrutura triplamente interpenetrada).<sup>[127]</sup> Segundo Nugent,<sup>[59]</sup> a estrutura foi gerada pelo grande volume da estrutura SIFSIX-2-Cu, onde o processo de formação da estrutura tem grau de interpenetração dois, modificando a densidade de poros e a área superficial.



**Figura 3.2.3** – Representação da autocatenação ocorrida na estrutura SIFSIX-2-Cu, gerando assim a estrutura SIFSIX-2-Cu-i, afetando o tamanho do poro formado e a área superficial.

Em verde, temos o processo de catenação em relação a estrutura inicial, formando a estrutura interpenetrada, SIFSIX-2-Cu-i, a partir da original SIFSIX-2-Cu.

### 3.3 – SIFSIX-3-CU

Assim como as demais, os resultados para a otimização da célula unitária da estrutura SIFSIX-3-Cu também alcançaram erros médios excelentes dentro de uma precisão química. A **Tabela 3.3.1**, mostram os valores obtidos teoricamente, comparados aos valores experimentais. Foram avaliados os parâmetros de rede, os ângulos que os compõem, o volume da célula e o tamanho do poro. Outros valores, como comprimentos de algumas ligações e seus ângulos serão mostrados mais adiante. Com simetria de grupo P4/mmm,  $a = b = 6,919 \text{ \AA}$  e  $c = 7,906 \text{ \AA}$  e volume de célula igual a  $378,4 \text{ \AA}^3$ , cuja fórmula é  $[\text{Cu}(\text{piridin-4-il})\text{SiF}_6]_n$ , ou seja, o poro diminui devido à redução de um anel de pirazina da SIFSIX-2-Cu.

**Tabela 3.3.1** – Comparação entre algumas propriedades calculadas e experimentais para a estrutura SIFSIX-3-Cu.

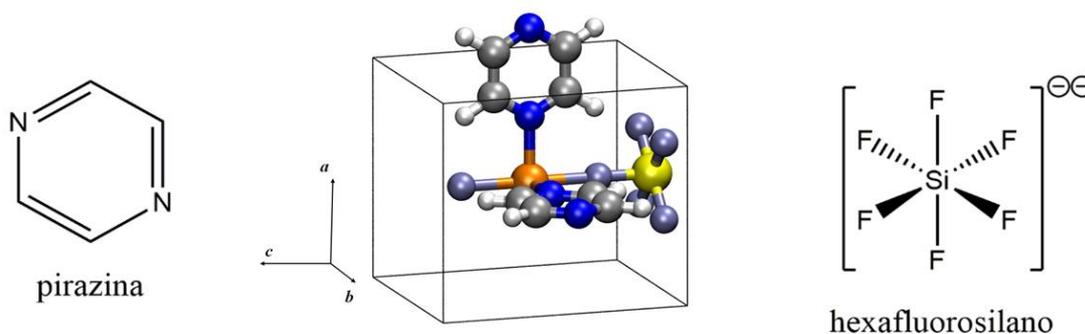
Otimizada	Propriedades	Experimental <sup>[60]</sup>
$a = 6,92$	<b>Parâmetros de rede (Å)</b>	$a = 6,92$
$b = 6,92$		$b = 6,92$
$c = 7,87 (0,5\%)$		$c = 7,91$
$\alpha = \beta = \gamma = 90$	<b>Ângulo (°)</b>	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
376,5	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	378,5
Tetragonal	<b>Célula</b>	Tetragonal
3,46	<b>Tamanho do poro (Å)</b>	3,50

Comparamos para essa estrutura as medidas de algumas distâncias, da mesma maneira como foi feita nas anteriores, para verificar a acurácia do método para a descrição da estrutura. A **Tabela 3.3.2** compara as medidas de distâncias calculadas e as medidas das distâncias experimentais, segundo o material suplementar da Ref. [60] para a estrutura SIFSIX-3-Cu.

**Tabela 3.3.2** – Comparação dos comprimentos de ligação entre o sítio metálico com átomos da unidade secundária de construção e átomos do pilar.

Distância de Ligação	Resultado Teórico (Å)	Resultado Experimental (Å) <sup>[60]</sup>
$d_{\text{Cu-F}}$	2,10	2,12
$d_{\text{Cu-N}}$	1,95	1,96
$d_{\text{Si-F1}}$	1,71	1,83
$d_{\text{Si-F2}}$	1,67	1,65

Essa diminuição do poro, assim como o comprimento de algumas ligações nessa estrutura, deve-se ao fato da troca de ligantes orgânicos. Para as estruturas anteriores, as unidades secundárias de construção eram formados por dois anéis azotados, nessa estrutura é formado apenas por uma pirazina.



**Figura 3.3.1** – Estrutura metalorgânica SIFSIX-3-Cu já otimizada, N (azul), C (prateado), H (branco), e no ânion  $\text{SiF}_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo).

Como mostrado até o momento, o decréscimo da dimensão do poro, seja pelo efeito de catenação, ou simplesmente pela topologia adotada para a construção das estruturas terá um impacto na adsorção, devido ao maior potencial de interação entre o gás e a parede do poro. No caso particular da *MOF* SIFSIX-3-Cu, na qual utiliza a pirazina como ligante orgânico e o pilar permanece sendo o grupo inorgânico hexafluorosilano, trará consequências extraordinárias para a adsorção dos gases, em especial o  $\text{CO}_2$ , em que adiantamos em dizer, que houve uma adsorção mais pronunciada, até mesmo em seu sítio de menor interação, quando comparamos com as demais estruturas de sua família.

### 3.4 – SÍTIOS DE ADSORÇÃO

Usou-se como molécula-teste, o CO<sub>2</sub> para encontrar o melhor sítio de adsorção, pois a seletividade de todas as *MOFs* para essa espécie foi mais acentuada, logo, era de se esperar que sua energia de adsorção fosse maior que as demais, sendo mais fácil de se observar o sítio de maior interação. *A priori*, uma busca pelos sítios de maior adsorção foi feita, para a posteriormente efetuar rotações da molécula sobre esse sítio, afim de se observar a melhor posição da molécula sobre o sítio. Para otimizar o tempo, dois algoritmos foram implementados em MATLAB/OCTAVE<sup>®</sup>. Um primeiro, denominado ROTACAO (**Anexo II**), serviu para observar e gerar coordenadas das posições dos átomos por rotação, onde a passo que a molécula movimentasse em torno do próprio eixo, coordenadas *xyz* fossem geradas e armazenadas no segundo algoritmo denominado Gerar\_inputs (**Anexo III**). Nesse algoritmo são criadas pastas que irão conter os *inputs* para a rotina PWscf. Avaliamos a convergência dos resultados para um mínimo de energia de interação.

Com o intuito de analisar apenas a interação do gás com o material, as relaxações das posições atômicas foram realizadas. Todos os cálculos foram executados no pacote computacional Quantum Espresso,<sup>[111]</sup> em que funcional de troca e correlação Perdew-Burke-Ernzerhofe<sup>[96,112]</sup> com correção de dispersão de segunda ordem, PBE-D2,<sup>[113]</sup> com funções de base do tipo ondas plana.

A otimização da molécula gasosa, utilizou-se os parâmetros de rede das células unitárias otimizadas, onde as “caixas vazias” continham somente o gás de estudo. Respeitando os mesmos parâmetros para a otimização das *MOFs*.

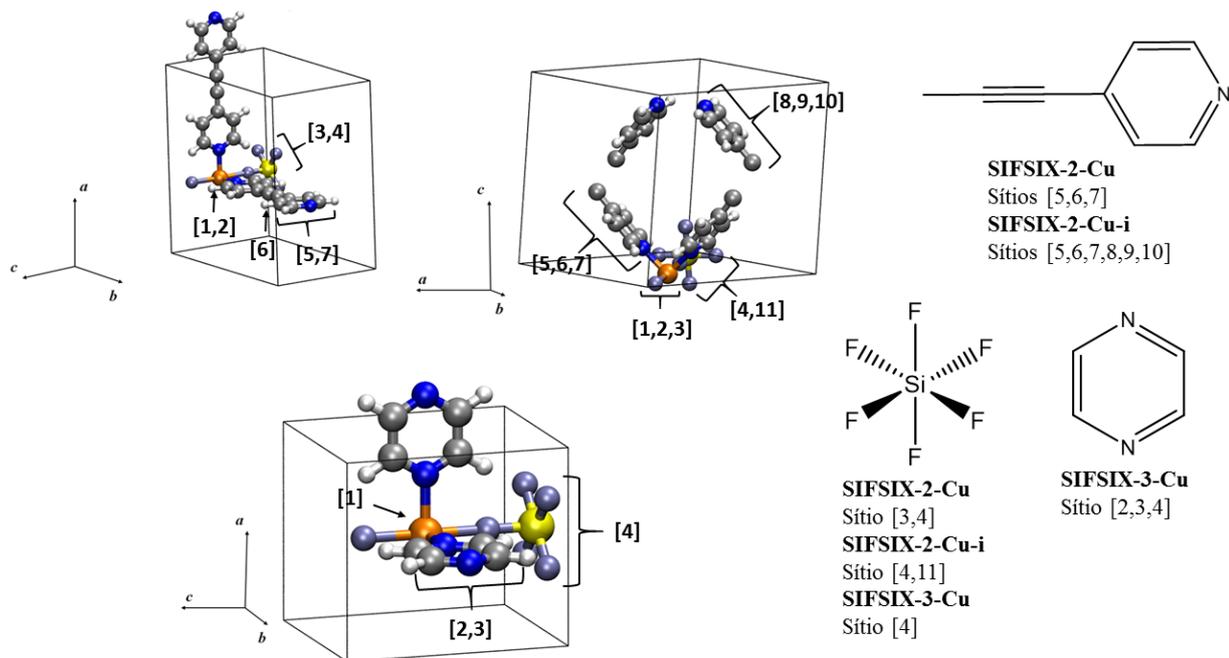
Para todos os sistemas, a energia de adsorção foi calculada pela equação 3.4.1.

$$\Delta E_{\text{adsorção}} = E_{\text{MOF}+\eta\text{GÁS}} - E_{\text{MOF}} - \eta E_{\text{GÁS}} \quad [3.4.1]$$

Em que o primeiro termo depois da igualdade é a energia eletrônica – nuclear do retículo com o gás em seu interior, o segundo termo é a energia eletrônica - nuclear apenas do retículo, o termo multiplicativo  $\eta$ , corresponde ao número de moléculas de gás, em um primeiro caso  $\eta = 1$ , onde avaliamos o melhor sítio de adsorção. E por último é a energia eletrônica correspondente ao gás. Para cada sistema, avaliou-se a relaxação da molécula

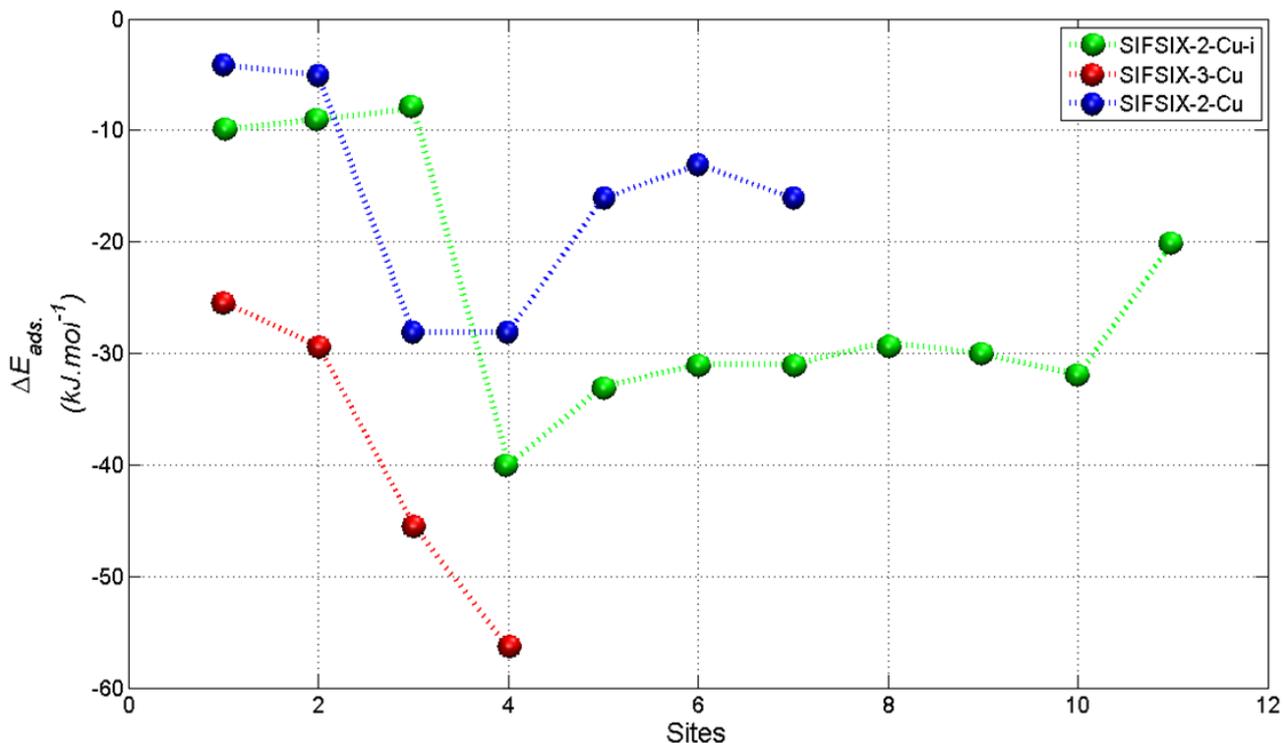
do gás. Assim, toda a metodologia relacionada a otimização de cada estrutura, também foi utilizada na otimização do sistema gasoso.

A **Figura 3.4.1** mostra todos os prováveis sítios estudados, e coordenadas referentes à rotação do gás sobre os mesmos.



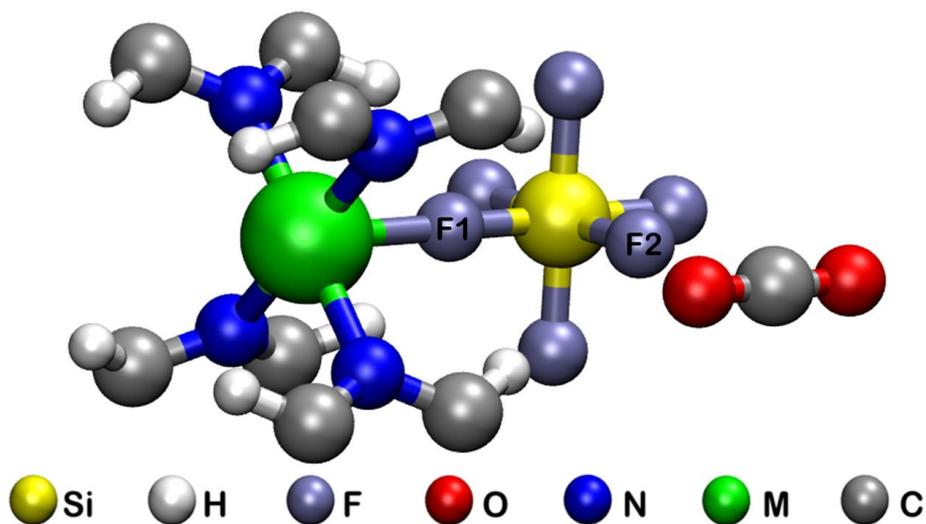
**Figura 3.4.1** – Sítios de adsorção. Em (a) observamos 7 prováveis posições para interação, em (b) avaliamos 11 prováveis sítios e em (c) devido ao seu tamanho, comparado as demais, apenas 4 prováveis sítios.

Para cada um dos possíveis sítios identificados, propôs-se uma estrutura na qual os gases ocupariam essa posição interagindo com o material. Na **Figura 3.4.2**, são apresentadas as energias de adsorção para a molécula de CO<sub>2</sub> em cada um dos sítios propostos sendo que, para alguns deles, apesar de ser proposto uma configuração inicial do gás em um determinado sítio, a estrutura convergiu para a molécula ocupando um outro sítio.



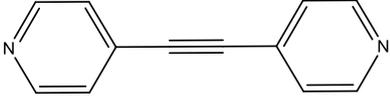
**Figura 3.4.2** – Energia referentes à adsorção para cada sistema de interesse, onde o ponto de mínimo situado no sítio quatro é o sítio que observou a maior energia de interação para todas os sistemas.

As energias de adsorção referentes ao sítio 4 são,  $-40 \text{ kJmol}^{-1}$  para o sistema SIFSIX-2-Cu-i,  $-56,3 \text{ kJmol}^{-1}$  para o sistema SIFSIX-3-Cu e  $-28,1 \text{ kJmol}^{-1}$  para o sistema SIFSIX-2-Cu. Condizendo com o que era esperado pela literatura, uma maior adsorção da MOF SIFSIX-3-Cu.<sup>[60]</sup> A **Figura 3.4.3** mostra com maior clareza o sítio 4 para todos os sistemas estudados.



**Figura 3.4.3** – Sítio onde o a interação MOF-CO<sub>2</sub> foi mais intensa.

**Tabela 3.4.1** – Distância dos átomos mostrados na **Figura 3.4.3** para as MOFs estudadas com os respectivos erros experimentais.

MOF	$d_{M-N}$ (Å)	$d_{M-F1}$ (Å)	$d_{Si-F1}$ (Å)	$d_{Si-F2}$ (Å)	$d_{CO_2-F2}$ (Å)	Ligante
SIFSIX-2-Cu	2,0 (1,33%)	2.40 (4,34%)	1.73 (2,73%)	1.71 (1,54%)	2.83	
SIFSIX-2-Cu-i	2,0 (0,74%)	2.36 (0,7%)	1.73 (2,18%)	1,71 (1,84%)	2.70	
SIFSIX-3-Cu	1.95 (0,41%)	2.10 (0,9%)	1.71 (6,8%)	1.67 (1,15%)	2.91	

Inicialmente iremos introduzir o conceito de momento de quadrupolo para prosseguirmos na discussão sobre a adsorção nesse sítio e a influência desses ligantes na adsorção.

Consideramos uma distribuição discreta de cargas em um volume  $dv$ , o campo gerado por essa distribuição é dado pela equação  $\vec{E} = -\nabla\phi$ . Em que  $\phi$  é o potencial dessa distribuição dado pela equação 3.4.2.

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{R}|^3} \sum_{i,j} \frac{1}{2} Q_{ij} x'_i x'_j \quad [3.4.2]$$

Onde  $x'_i x'_j$  são vetores unitários do ponto de interesse para a localização do momento quadrupolo na direção  $\mathbf{R}$ , o qual é o vetor com a origem no sistema de cargas, e  $Q_{ij}$  é o tensor momento quadrupolo que, para uma distribuição discreta, é dada por

$$Q_{ij} = \sum_l q_l (3r_{il}r_{jl} - \|\vec{r}_l\|^2 \delta_{ij}) \quad [3.4.3]$$

Em que  $q_l$  é a  $l$ -carga do sistema na posição  $\vec{r} = (r_{xl}, r_{yl}, r_{zl})$ . Para uma distribuição contínua, ou que respeita a indistinguibilidade fermiônica, o número de cargas é integralizada, No qual o somatório do número de carga se iguala à densidade de cargas do sistema,  $\rho(v)$ .

$$Q_{ij} = \int (3r_{il}r_{jl} - \|\vec{r}_l\|^2 \delta_{ij}) \rho(v) dv \quad [3.4.4]$$

Basicamente, esse tensor tem aplicações no estudo de efeitos anisotrópicos da polarizabilidade molecular e na energia de dispersão. <sup>[128,-131]</sup>

Redes metalorgânicas funcionalizadas com grupos orgânicos nitrogenados são intensivamente estudadas visando melhorar as propriedades de adsorção de CO<sub>2</sub>. As forças de dispersão e eletrostáticas provenientes das interações do momento quadrupolo do CO<sub>2</sub> com o dipolo localizado gerado pela adição do heteroátomo no ligante orgânico é responsável pelo relativo aumento da energia de adsorção de CO<sub>2</sub>. Em alguns casos, a típica interação ácido-base de Lewis entre o par de elétrons isolado do nitrogênio e o CO<sub>2</sub> é observada. Assim o grau com que se adiciona nitrogênio para melhorar a adsorção de CO<sub>2</sub> depende significativamente da natureza do grupo funcional. Atualmente, existem três classes majoritárias de redes metalorgânicas azoto-funcionalizadas, N-heterocíclicos e derivados, como a pirazina da estrutura SIFSIX-3-Cu, aminas aromáticas e derivadas, e aquilaminas.<sup>[132-135]</sup> Em principal, as N-heterocíclicas são mais utilizadas devido ao anel ter uma área superficial larga, resultando em uma superfície de contato maior com uma significativa superfície de polarização.

O efeito de catenação observada na SIFSIX-2-Cu-i, como consequência o poro reduzido em relação à estrutura não interpenetrada SIFSIX-2-Cu, soma-se ao efeito de confinamento, e, como resultado, um maior grau de contato sobre superfícies, associadas as forças de van der Waals. O que também é notório, já que nessas três estruturas a energia de adsorção é inversamente proporcional ao tamanho do poro. A **Tabela 3.4.1** relaciona o tamanho do poro com as energias dos sistemas [MOF-CO<sub>2</sub>].

**Tabela 3.4.2** – Relação entre o tamanho do poro de cada rede metalorgânica com a energia de adsorção relacionada.

MOFs	Tamanho de poro (Å)	$\Delta E_{\text{ads.}}$ (kJmol <sup>-1</sup> )
SIFSIX-2-Cu	13,7	-28,1
SIFSIX-2-Cu-i	4,9	-40,0
SIFSIX-3-Cu	3,5	-56,3

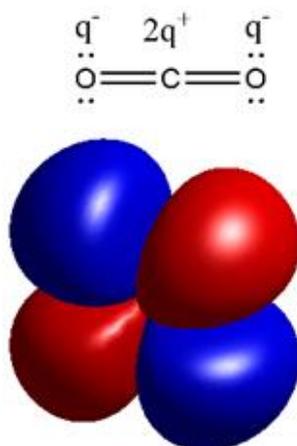
Logo, a adição de N-heterocíclicos geralmente melhora a capacidade de adsorção dessas estruturas a baixa pressão. Contudo, quanto maior a área de contato que o CO<sub>2</sub> tiver com os grupos, melhor adsorvido será. Para isso deve-se reduzir o volume do poro da estrutura, para que se favoreça essa interação.

Vale ressaltar que mesmo com esse *design* inteligente, ainda sim a molécula do CO<sub>2</sub> interage mais fortemente com o grupo inorgânico SiF<sub>6</sub><sup>-2</sup>, que é o grupo com maior densidade eletrônica das estruturas.

Uma observação mais minuciosa sobre a **Figura 3.4.3** mostra que a molécula do gás está perpendicular a pelo menos um flúor do grupo. Mesmo a molécula sendo apolar, a densidade eletrônica fica majoritariamente localizada sobre os átomos de oxigênio, deixando, assim, o átomo de carbono parcialmente exposto. Como o flúor concentra uma alta densidade de carga negativa é de esperar que o átomo de carbono do gás fique sobre o átomo de flúor, da forma como mostra a Figura 4.3. Devido ao alto momento quadrupolar do CO<sub>2</sub> ( $14,3 \times 10^{-40}$  C.m<sup>2</sup>) há uma maior interação entre o gás e grupos polarizante, como o SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, é relatado na literatura mais grupos polarizantes, como o MO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (M = CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>),<sup>[61-64]</sup> tem contribuído para uma maior seletividade para o CO<sub>2</sub>, causando um efeito de sinergia na molécula e aumentando sua captura.<sup>[66]</sup>

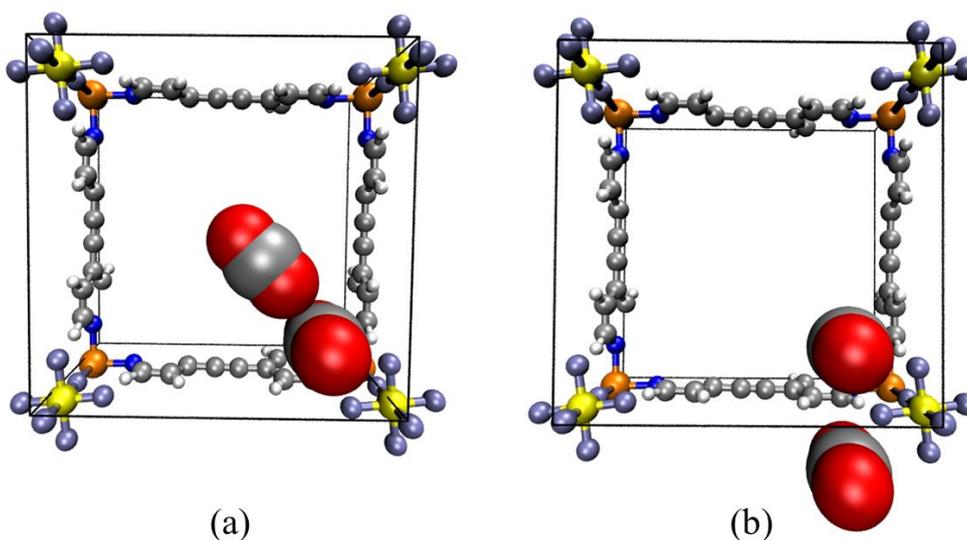
Como a molécula de CO<sub>2</sub> não tem momento dipolo permanente, mas é formado por duas ligações covalente polares, uma maior densidade de elétrons é acumulada sobre os oxigênios, conferindo, aos mesmos, uma carga parcial negativa. Uma carga parcial positiva é gerada sobre o carbono para contrabalancear, o que resulta em um momento quadrupolo – um par de dipolos alinhados de modo que não há um momento dipolo resultante. As regiões carregadas negativamente do quadrupolo interagem favoravelmente com espécies carregadas positivamente, o que justifica algumas energias de adsorção intermediárias na **Figura 3.4.4**, pois ocorre interações dessa região carregada negativamente da molécula do gás sobre os anéis pirazinólicos e piridinólicos. Segundo Wheeler e Bloom,<sup>[135]</sup> o potencial eletrostático junto ao momento quadrupolo molecular de azinas crescem com o aumento do número de nitrogênios adicionadas no anel, fazendo com que uma carga parcial positiva no centro do anel.

Uma outra região é gerada na molécula de CO<sub>2</sub>, porém carregada positivamente situada sobre o carbono, fazendo com que interações carbono-flúor, do gás e do grupo inorgânico, sejam observadas.



**Figura 3.4.4** – Representação do momento quadrupólo da molécula de CO<sub>2</sub>. Em que as regiões representam pólos elétricos, no qual a região em vermelho tem uma densidade eletrônica menor que zero e em azul maior que zero.

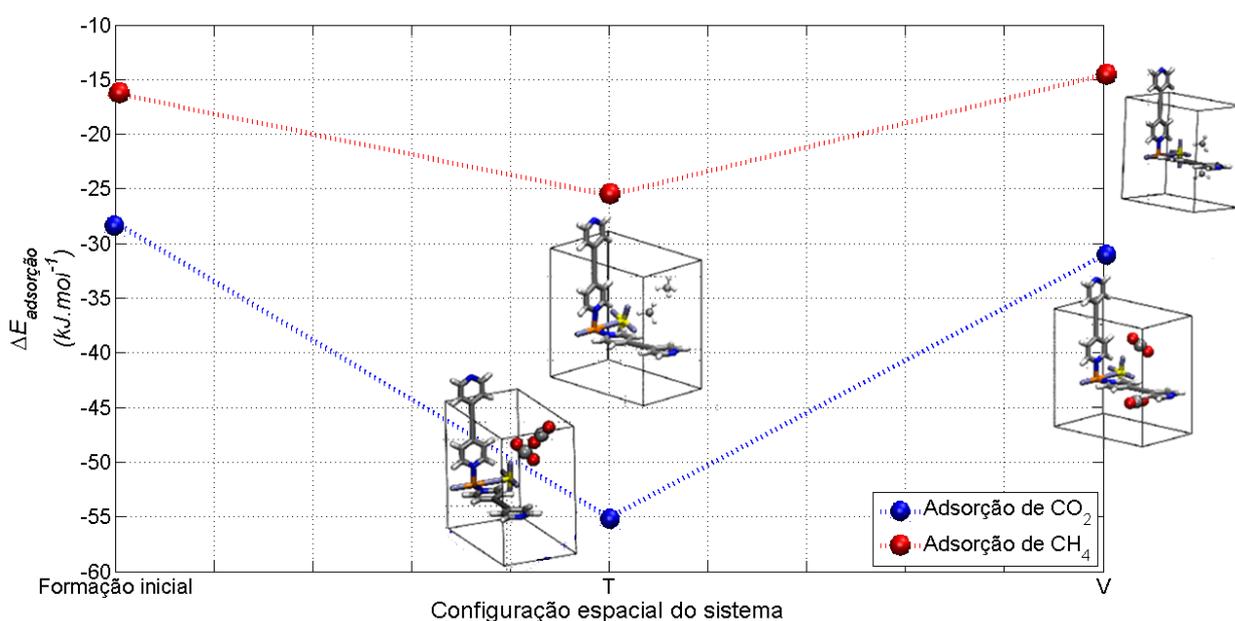
Essa região positivamente carregada também foi importante para a origem de um efeito sinérgico entre moléculas do gás, observado para as estruturas SIFSIX-2-Cu e SIFSIX-2-Cu-i, no qual a adição de uma molécula de CO<sub>2</sub> aumenta a energia de adsorção. Comparamos com a energia de adsorção com a adição de outra molécula de CH<sub>4</sub> a um outro sistema. Avaliamos a conformação com que as moléculas se dispuseram e constatou-se que a formação em T para a molécula de CO<sub>2</sub>, **Figura 3.4.5**, havia atingido um mínimo de energia mais acentuado que a outra conformação avaliada, formação em V.



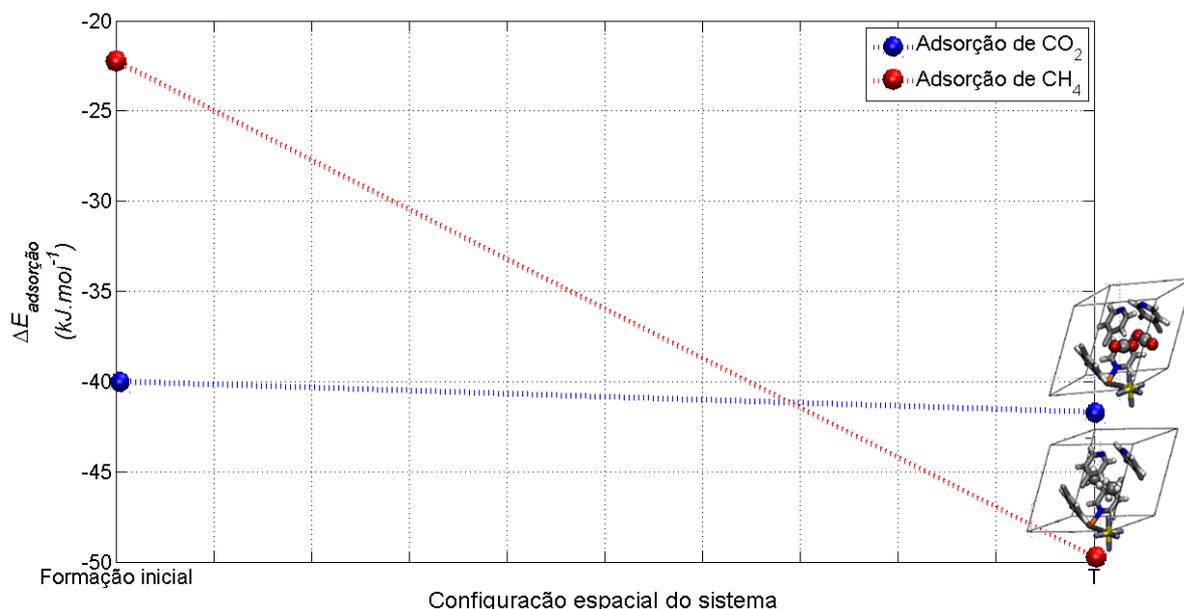
**Figuras 3.4.5** – Configuração espacial das moléculas de CO<sub>2</sub> sobre o sítio de maior interação, o grupo aniônico SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, onde em (a) a formação em T foi mais favorável ao sistema que a formação em V em (b).

Lembrando que a separação de cargas da molécula de CO<sub>2</sub> leva a formação de seu momento quadrupolo, que consiste em um excesso de densidade eletrônica sobre os átomos de oxigênio, e um déficit sobre o átomo de carbono, produzindo, assim, fortes campos locais. A consecutiva molécula de CO<sub>2</sub> a ser adsorvida próximo ao local da adsorção anterior, é preferencialmente orientada horizontalmente, tornando uma interação semelhante a adsorção da primeira molécula, em que as interações sorbato-sorbato aumentam significativamente a energia de adsorção.

Para o CH<sub>4</sub>, houve um mínimo também, porém menos acentuado que a molécula de CO<sub>2</sub>, a interação entre as moléculas de metano é do tipo dispersão, já para a molécula de CO<sub>2</sub> as interações eletrostáticas e dispersão, pois como o quadrupolo da molécula anterior interage com a molécula seguinte, faz com que a energia de adsorção se acentue, favorecendo mais a adsorção. Formando assim um efeito cooperativo as **Figuras 3.4.6 e 3.4.7** mostram a energia para cada conformação, com a respectiva rede metalorgânica para ambos gases, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.



**Figura 3.4.6** – Efeito cooperativo das moléculas de CO<sub>2</sub> na estrutura SIFSIX-2-Cu.



**Figura 3.4.7** – Efeito cooperativo das moléculas de  $\text{CO}_2$  na estrutura SIFSIX-2-Cu-i.

Essa diferença se justifica pela maior interação entre os os anéis de piridina, onde a repulsão eletrônica desfavorece a adsorção de  $\text{CO}_2$ , onde o efeito sinérgico não é tão proeminente quando se compara as energias de adsorção da SIFSIX-2-Cu e SIFSIX-2-Cu-i para a molécula de  $\text{CO}_2$ . Entretanto, devido a esses grupos retiradores de elétrons, a molécula de  $\text{CH}_4$  atingiu uma adsorção maior na SIFISX-2-Cu, justamente pela saturação de moléculas no poro, fazendo com que a interação entre as paredes do poro e a molécula do gás fosse maior.

Tais resultados não foram observados na SIFSIX-3-Cu devido ao seu tamanho não permitir as possíveis configurações, pois a sobreposição de átomos era inevitável ao se adicionar uma outra molécula de qualquer gás, com excessão do  $\text{H}_2$ .

## Capítulo 4: Adsorção dos Gases Leves nas Redes Metalorgânicas

A metodologia para a relaxação das estruturas com os gases, segue a forma descrita no capítulo 3, adicionando os gases de interesse ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) próximo ao sítio de interação mais forte para molécula de  $\text{CO}_2$ , relaxando assim a estrutura para que convergisse para um mínimo. Calcula-se, então, a energia de adsorção segundo a equação 3.4.1, e compara-se com a energia de adsorção do  $\text{CO}_2$ , avaliando, assim, a seletividade do material.

Basicamente, a seletividade de um material poroso pode originar-se por dois mecanismos.<sup>[136]</sup> O primeiro é baseado no tamanho do poro (separação cinética), no qual uma rede metalorgânica de poro pequeno poderia permitir moléculas somente com um certo diâmetro cinético difundir por dentro de seus poros. Nesse caso, a separação é baseada na diferença de tamanho de dois gases. Para a separação seletiva da mistura de gases  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , cuja separação é relevante na pós-combustão de motores, o diâmetro cinético relativamente similar dificulta a separação com respeito ao tamanho do poro. Assim, a maioria dos estudos de redes metalorgânicas apostam na separação de moléculas com base na seletividade adsortiva (separação termodinâmica), devido a diferença de afinidade de vários componentes da mistura de gás para serem adsorvidos na superfície porosa da rede metalorgânica. O mecanismo de adsorção física baseia-se na diferença de propriedades físicas para a separação seletiva de uma mistura de gases, tais como polarizabilidade, momento quadrupolar e dipolar, resultando, assim, em uma adsorção mais efetiva de certas moléculas. Como citado anteriormente, a mistura gasosa de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , a maior polarizabilidade ( $\text{CO}_2$ ,  $29,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ ;  $\text{N}_2$ ,  $17,4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>[136]</sup> e momento quadrupolar ( $\text{CO}_2$ ,  $14,3 \cdot 10^{-40} \text{ C.m}^2$ ;  $\text{N}_2$ ,  $4,7 \cdot 10^{-40} \text{ C.m}^2$ )<sup>[136]</sup> do  $\text{CO}_2$  comparado ao  $\text{N}_2$  resulta em uma maior afinidade da superfície do material para o  $\text{CO}_2$  para as três redes metalorgânicas estudadas.

A intensidade da distorção da densidade eletrônica do gás frente a um campo elétrico, como mencionado, reflete na adsorção seletiva. Quanto maior essa distorção, mais susceptível para a adsorção o gás estará. No caso das estruturas estudadas, o grupo inorgânico  $\text{SiF}_6^{-2}$  é um grupo que apresenta alta densidade eletrônica, gerando, assim, um campo elétrico forte o suficiente para polarizar densidade eletrônica dos gases, aumentando, de modo significativo, a adsorção. Um segundo efeito é a formação de multipolos elétricos sobre a molécula gasosa, no qual os mesmos interagem com os

multipolos dos grupos ligantes no material, que, por sua vez, também potencializam uma adsorção seletiva. No caso do CO<sub>2</sub>, há formação de dois dipolos sobre a molécula, onde a resultante é zero. Sobre o átomo de carbono, existe uma defasagem de carga, que faz com que o grupo inorgânico, em especial o flúor por ser denso eletronicamente, interaja com o centro da molécula de CO<sub>2</sub>, da forma que o sistema F<sup>⋯</sup>CO<sub>2</sub> seja estabelecido. Isso é possível pois, para moléculas apolares, o dipolo resultante é igual a zero, porém por expansão de multipolos, a formação de momentos de dipolos, quadrupolos e octopolos seja observada. No caso do CO<sub>2</sub>, a formação de momentos quadrupolos são observadas sobre os átomos de oxigênio devido a alta concentração de densidade eletrônica dos mesmos. Interações de curto alcance (forças de dispersão) tem como características o aumento da interação com o crescimento da área de contato, o que é justificado pelo maior número de interações de dispersão ao longo da superfície da molécula. Assim, moléculas gasosas de elevado momento quadrupolar, aliado a uma área molecular alta, terá uma fisiossorção pronunciada.

#### 4.1 – ADSORÇÃO SELETIVA

Como já mencionado, para a elaboração de materiais com uma seletividade pronunciada, a polaridade, a polarizabilidade e a expansão de multipolos superiores são propriedades analisadas para ter uma capacidade de adsorção melhor, em função de um determinado gás. Em especial, as estruturas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i, SIFSIX-3-Cu, mostradas no capítulo 3, a seletividade para o CO<sub>2</sub> aumenta com o decréscimo do seu poro, isso devido à redução do número de configurações possíveis do sistema, ou seja, o número de graus de liberdade do gás reduz proporcionalmente com a diminuição do tamanho do poro. Isso favorece a aproximação do gás ao sítio de adsorção, refletindo na energia de adsorção, o que também favorece as interações entre os momentos de quadrupolo da molécula do gás com os ligantes. A **Tabela 4.1** compara os diâmetros cinéticos, polarizabilidade, momentos de dipolo e quadrupolo, para os gases estudados. Pode-se observar que não há uma diferença muito expressiva nos valores de diâmetros cinéticos, o que sustenta que um material capaz de fazer a separação desses gases deve explorar, principalmente, as interações que esses gases podem fazer com esse material.

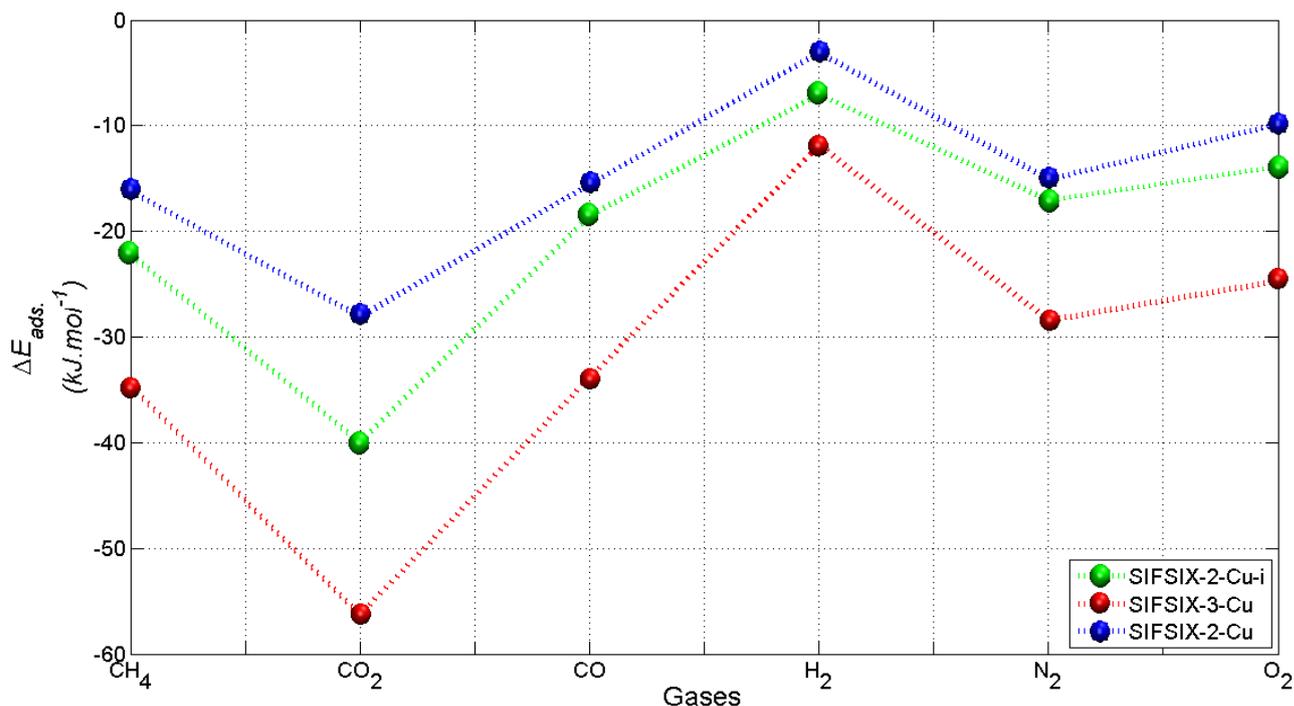
**Tabela 4.1** – Parâmetros físicos observados na formulação de *MOFs*, cujo princípio é a fisissorção.

<b>Gases</b>	<b>Diâmetro Cinético (Å) <sup>[136]</sup></b>	<b>Polarizabilidade (10<sup>-25</sup> cm<sup>3</sup>) <sup>[136]</sup></b>	<b>Momento dipolo (10<sup>-19</sup> esu<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) <sup>[136]</sup></b>	<b>Momento quadrupolar (10<sup>-27</sup> esu<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) <sup>[136]</sup></b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	3,30	29,10	0	43,00
<b>N<sub>2</sub></b>	3,64	17,40	0	14,2
<b>O<sub>2</sub></b>	3,46	15,80	0	3,90
<b>CH<sub>4</sub></b>	3,80	2,60	0	0,00
<b>H<sub>2</sub></b>	2,89	8,04	0	6,62
<b>CO</b>	3,76	19,50	1,10	25,00

$10^{-8}$  Debye =  $10^{-26}$  esu =  $3,336 \cdot 10^{-40}$  C.m<sup>2</sup>.

A **Figura 4.1** mostra o gráfico comparando as energias de adsorção a temperatura 0 K. Os resultados mostram que dentre todos os gases estudados, o CO<sub>2</sub> é o que apresenta a energia de interação mais forte, indicando a sua maior seletividade. Em geral, a *MOF* SIFSIX-3-Cu é a que apresenta a maior energia de adsorção para os gases, com exceção do H<sub>2</sub>, cuja energia de adsorção mostrou-se insensível ao material. Além disso, tanto o CO quando o N<sub>2</sub> possui energia de adsorção semelhantes na SIFSIX-2-Cu e na sua versão interpenetrada.

Será apresentado também as diferenças de densidade de carga, que nos informa a transferência de carga de uma parte do sistema para outra, em que as densidades dos sistemas isolados (*MOF* e *GÁS*) são computadas da densidade de carga total conhecida [*MOF-GÁS*], gerando assim regiões de aumento de carga e regiões de deficiência de carga, mostrando a migração de densidade de carga pelo sistema. Assim, por ser uma fisissorção, espera-se que tais regiões sejam pouco apreciáveis.



**Figura 4.1** – Energia de adsorção dos gases leves nas três redes metalorgânicas.

O CO<sub>2</sub>, comparado aos demais, tem a maior energia de adsorção dentre os gases, e na SIFSIX-3-Cu a maior, isso como discutido no capítulo anterior, justificado pela interação com o grupo aniônico SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

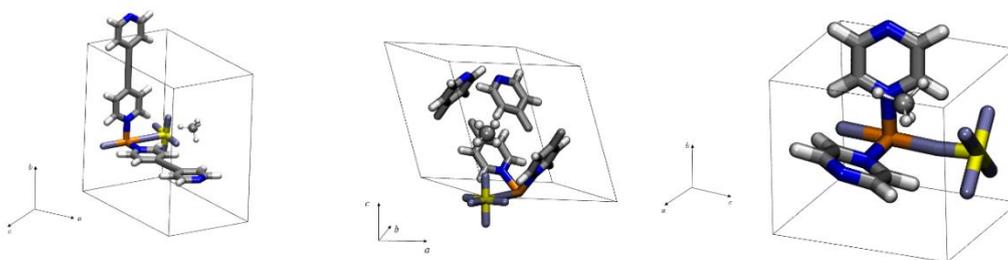
Será discutido em seções, na sequência, a adsorção de cada gás nas redes metalorgânicas estudadas. Será feita uma pequena discussão sobre a relevância da adsorção desses gases, na qual será comparado os resultados obtidos neste trabalho para a adsorção de cada gás na estrutura e em relação ao CO<sub>2</sub>, no qual avaliou-se a todos os parâmetros aqui citados anteriormente, como polarizabilidade, momento di- e quadrupolo e diâmetro cinético, e como isso afetou diretamente ou indiretamente a adsorção desses gases.

No tópico que se destina à adsorção de CO<sub>2</sub>, será discutido, sucintamente, também, como a mudança do nó metálico, saindo de cobre para zinco na rede metalorgânica SIFSIX-3-Cu, afetou a adsorção do CO<sub>2</sub>, apenas. O interesse é o estudo da funcionalização do nó metálico, pois já se sabe que os grupos de alta densidade eletrônica são o cerne dessa família na alta seletividade de CO<sub>2</sub>. Assim, pretende-se entender como o nó metálico influenciaria essa adsorção.

## 4.2 – ADSORÇÃO DE CH<sub>4</sub>

Um potencial gás estufa é o CH<sub>4</sub>, porém em menor quantidade que o CO<sub>2</sub> na atmosfera, ainda não se mostra tão danoso quanto o mesmo.<sup>[137]</sup> Contudo, seu crescente aumento observado recentemente faz com que a atenção da comunidade internacional tome medidas mitigadoras a fim de se manter preventiva contra prováveis riscos.

Nossos cálculos indicam uma energia de adsorção de -16,3; -22,2 e -34,7 kJ mol<sup>-1</sup> do CH<sub>4</sub> nas MOFs SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu, respectivamente. O aumento da energia de adsorção de metano nas estruturas se deve, provavelmente, pela diminuição do tamanho dos poros, já que o mesmo possui o maior diâmetro cinético dentre as moléculas estudadas. A **Figura 4.2.1** mostra como a molécula de CH<sub>4</sub> está localizada sobre o sítio avaliado como o principal sítio de interação.



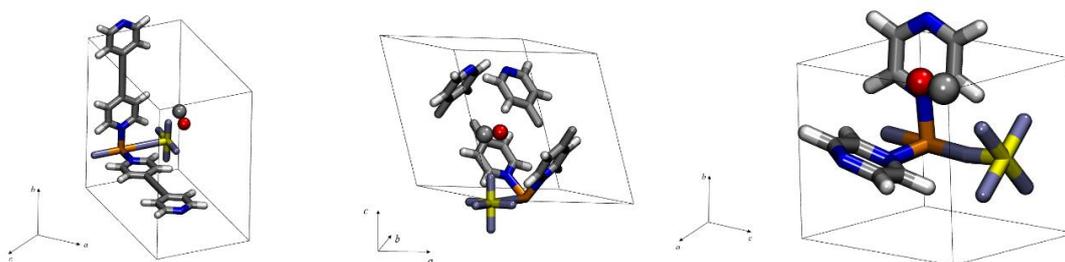
**Figura 4.2.1** – Estado da configuração [MOF-CH<sub>4</sub>], onde no qual a funcionalização deve ocorrer no tamanho do poro, pois os ligantes têm pouca ou quase nenhuma interação sobre o gás. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo).

Outra provável justificativa reflete no fato que o metano, por ser uma molécula apolar, com nenhuma polarizabilidade, e momentos di- e quadrupolos iguais a zero, faz com que os ligantes não modifiquem tão significativamente a energia de adsorção quanto observado na molécula de dióxido de carbono. Contudo a separação termodinâmica explicaria melhor a maior adsorção da SIFSIX-3-Cu, isso devido à densidade eletrônica estar concentrada sobre o átomo de carbono faz com que o grupo fique com uma densidade eletrônica média positiva, o que para os ligantes, altamente densos eletronicamente, atraíam a molécula do gás, aumentando assim a energia de adsorção.

Assim quanto menor for o poro da rede metalorgânica, maior será a interação com o gás, acentuando assim a adsorção do mesmo.

### 4.3 – ADSORÇÃO DE CO

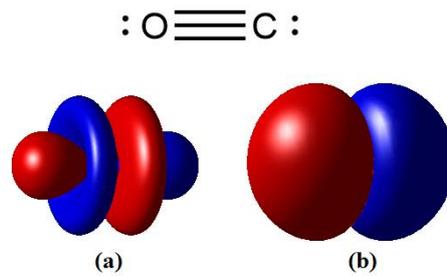
A interação entre a molécula de monóxido de carbono com o flúor equatorial do grupo aniônico é dado preferencialmente na direção do carbono. Esse efeito se deve ao momento de dipolo. Para a molécula de CO, seu momento de quadrupolo influencia pouco quando comparado ao seu dipolo, pois a área de interação é muito mais significativa em seu dipolo, mostrando um maior favorecimento de grupo altamente densos a se interagir com o carbono.



**Figura 4.3.1** – Representação do sistema  $[MOF-CO]$ , onde novamente a estrutura SIFSIX-3-Cu mostra uma melhor adsorção que as demais da sua família. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo).

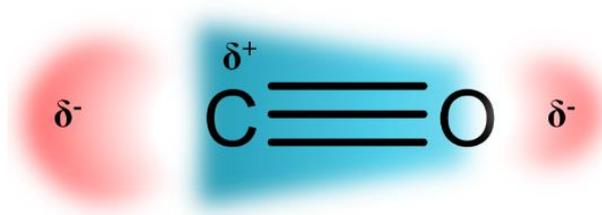
Cálculos da energia de adsorção mostra valores de  $-15,6$ ;  $-18,6$  e  $-31,4 \text{ kJmol}^{-1}$  do CO nas MOFs SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu, respectivamente. A separação seletiva dessa molécula é de interesse para a indústria automobilística e de motores a combustão em geral. <sup>[138,139]</sup>

Observemos, primeiramente, o comportamento do CO frente os potenciais provenientes das paredes do poro. A molécula de CO tem o segundo maior momento de quadrupolo e a única por ter um momento dipolar, assim seria de se esperar uma maior adsorção dessa molécula em relação ao metano. Porém isso não ocorre. No máximo há uma paridade de energias de adsorção na estrutura SIFSIX-2-Cu, em seguida a energia de adsorção de metano é maior em todas as demais estruturas, comparando com o CO.



**Figura 4.3.2** – Representações do (a) Momento quadrupolo da molécula de CO e seu momento dipolo em (b). Ambos existentes na mesma molécula devido a variação de polos elétrico sofrida pela deslocalização eletrônica. Onde as regiões representam pólos elétricos, em que a região em vermelho tem uma densidade eletrônica menor que zero e em azul maior que zero.

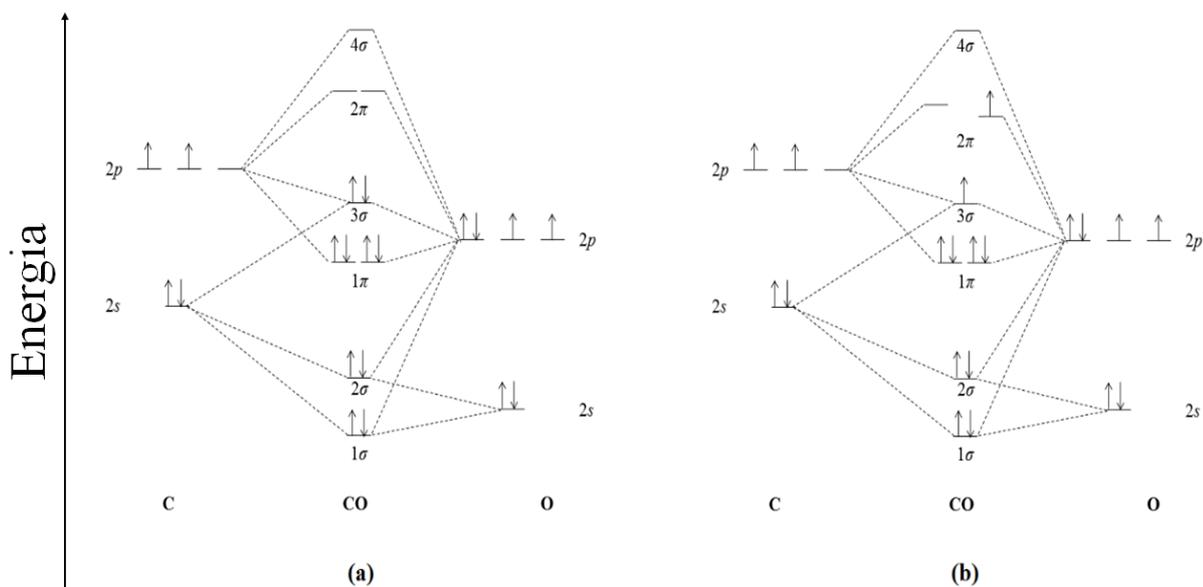
A região de menor densidade eletrônica da molécula de monóxido está sobre o carbono, o qual justifica a direção preferencial dessa molécula para o flúor equatorial do grupo aniônico, o que favoreceria a interação da mesma. Porém a região de maior densidade está sobre o oxigênio. Até então, na estrutura SIFSIX-2-Cu não existe nenhuma diferença significativa quanto a energia adsorção referente a essas moléculas. Contudo a contribuição de repulsão é maior na estrutura SIFSIX-2-Cu-i, pois o grupo de maior densidade eletrônica fica mais próximo da parede do poro, desfavorecendo a adsorção. O fato curioso ocorre agora é na SIFSIX-3-Cu, se a repulsão da parede do poro desfavorece a adsorção, por que nessa estrutura cujo o poro é o menor, a adsorção é favorecida? Kim e colaboradores<sup>[140,141]</sup> mostram que existe a formação de um momento tripolo, **Figura 4.3.3**, dessa molécula, em que na estrutura SIFSIX-3-Cu foi mais acentuado devido as características do sistema.



**Figura 4.3.3** – Momento tripolo da molécula de CO, onde a região de coloração azul representa a baixa densidade de elétrons e a cor vermelha a alta densidade de elétrons. Figura adaptada da Ref. [140].

Por alguma forma isso deveria refletir na ligação entre o carbono e oxigênio, e reflete. Dados experimentais indicam que a ligação C—O é de aproximadamente 1,12 Å,

ao ser adsorvido, em todas as MOFs, o comprimento de ligação para as mesmas espécies é de 1,14 Å. Esse ligeiro alongamento dá-se ao fato da ligação ficar mais fraca e se deformar, aumentando, assim, seu comprimento. Essa formação do momento tripolo se deve pela população do orbital antiligante  $2\pi_y$ , pela excitação de um elétron do orbital ligante  $3\sigma$ , elevando-se a energia desse orbital e diminuindo a energia do orbital  $2\pi_y$ .



**Figura 4.3.4** – Diagrama de orbitais para a molécula de CO. Onde em **(a)** a molécula no seu estado fundamental e em **(b)** a formação do momento de tripolo.

Entretanto, a contribuição repulsiva total em todas as estruturas da superfície do poro com a região média de densidade eletrônica do CO desfavoreceu a energia de adsorção dessa molécula, e por não ter tais elementos associados nas suas propriedades, fez com que o metano fosse melhor adsorvido nas estruturas em uma escala gradativa.

#### 4.4 – ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Como mostrado até o presente momento, a adsorção seletiva para a molécula do CO<sub>2</sub> se dá pelo maior momento quadrupolo dessa molécula, onde as interações de dispersão entre os anéis azotados e os oxigênicos, favorecem ainda mais sua adsorção seletiva, pois com a diminuição do tamanho do poro, as interações de dispersão ficam ainda mais pronunciadas refletindo na energia de adsorção.

Porém os grupos altamente densos eletronicamente, interagem mais fortemente com o carbono, dando a essa família de materiais porosos a maior seletividade para a molécula de CO<sub>2</sub>, em especial a rede metalorgânica SIFSIX-3-Cu devido ao seu poro ser

menor. O flúor da região equatorial do grupo  $\text{SiF}_6^{-2}$  interage mais fortemente com o átomo central da molécula do gás, o carbono, como discutido anteriormente.

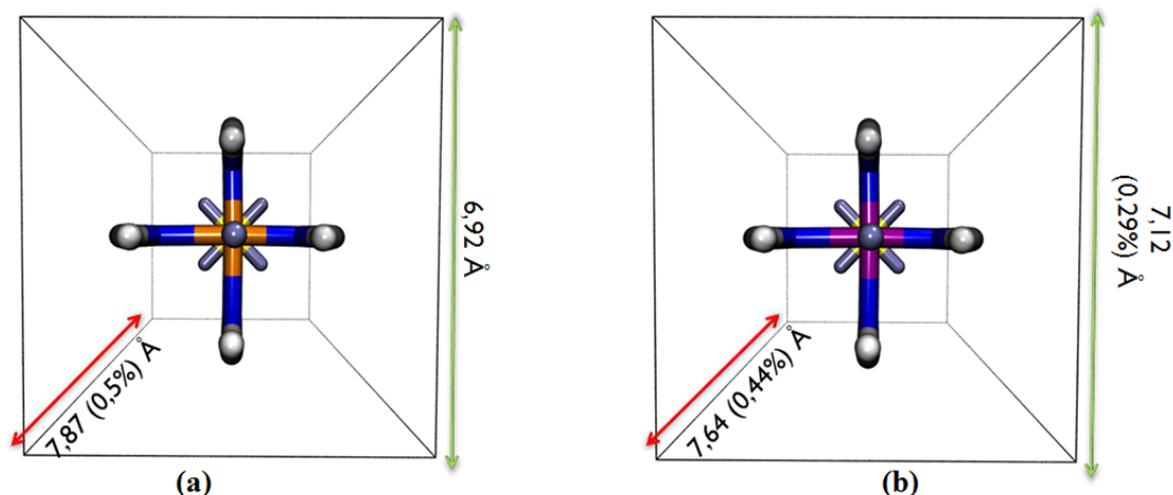
Como discutido, a seletividade da rede metalorgânica SIFSIX-3-Cu é atribuída à maior interação com o flúor da região equatorial do pilar inorgânico, isso justificado pelo momento quadrupolar da molécula do  $\text{CO}_2$  ser elevado em relação aos demais gases leves, assim estabelecendo um referencial, uma modificação do centro metálico foi feita para se conhecer o nível de mudança que causa em uma adsorção seletiva. Assim a SIFSIX-3-Zn foi estudada com o mesmo nível de cálculo da SIFSIX-3-Cu.

A troca do nó metálico cobre por zinco foi feita, mantendo-se constante os demais ligantes, no qual a relaxação da célula unitária e o das posições atômicas realizada, seguiram a mesma metodologia utilizada em todo este trabalho para a SIFSIX-3-Cu. A **Tabela 4.4.1** compara os resultados quanto a otimização de ambas as redes metalorgânicas, onde a diferença mais significativa esta nos parâmetros  $a$  e  $b$ , em que esses parâmetros na SIFSIX-3-Zn tem um aumento no comprimento em relação a SIFSIX-3-Cu, enquanto o parâmetro de rede  $c$  tem um decréscimo, quando se faz a mesma comparação entre as *MOFs*.

**Tabela 4.4.1** – Comparação entre os parâmetros avaliados entre as *MOFs* SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-3-Zn.

Propriedades	SIFSIX-3-Cu (Teórica)	SIFSIX-3-Zn (Teórica)	SIFSIX-3-Zn (Experimental) <sup>[60]</sup>
Parâmetros de rede (Å)	$a = 6,92$	$a = 7,12$	$a = 7,14$
	$b = 6,92$	$b = 7,12$	$b = 7,14$
	$c = 7,87$	$c = 7,64$	$c = 7,61$
Ângulo (°)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	376,5	388,1	387,9
Tamanho do poro (Å)	3,46	3,90	3,84

A **Figura 4.4.1** mostra as estruturas das *MOFs* com sua estrutura otimizada, onde a partir das mesmas, a introdução do gás  $\text{CO}_2$  verificou-se a energia de adsorção no sítio de maior adsorção dessa molécula.



**Figura 4.4.4** – Estrutura metalorgânica SIFSIX-3-Cu funcionalizada, onde o nó metálico Cu (marrom) foi trocado por Zn (roxo). Na pirazina com N (azul), C (prateado), H (branco), e o pilar  $\text{SiF}_6^{2-}$ , Si (amarelo) e F (azul-gelo).

Avaliamos, primeiramente, os comprimentos das ligações e comparamos com a SIFSIX-2-Cu. Um aumento do comprimento de ligação entre o cobre e os nitrogênios da SIFSIX-3-Zn em relação à SIFSIX-3-Cu, era de se esperar afinal o cobre tem uma maior tendência a um desdobraimento tetragonal por ser  $d^9$ , em relação ao zinco por ser  $d^{10}$ .

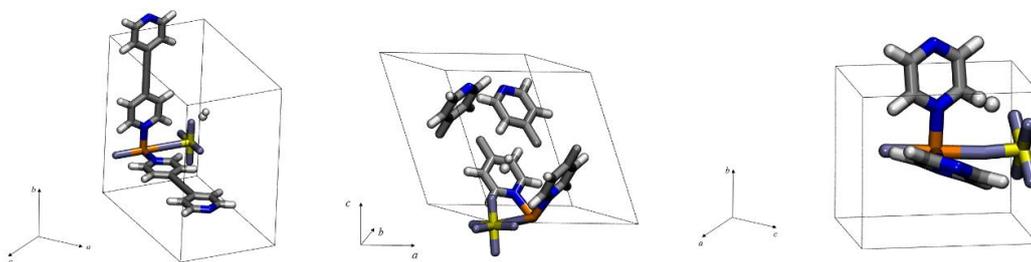
Esse aumento do comprimento da ligação Zn—N fez com que o tamanho do poro da SIFSIX-3-Zn também aumentasse para 3,86 Å, e isso foi preponderante na adsorção de  $\text{CO}_2$ , afinal, como discutido anteriormente, a interação  $\text{CO}_2 \cdots \text{F}$  equatorial do grupo aniônico  $\text{SiF}_6^{2-}$  é a justificativa da adsorção de  $\text{CO}_2$  dessa família, assim quanto maior for a interação, maior será a energia de adsorção. Contudo se a molécula do gás ter um maior grau de liberdade, originado pelo tamanho do poro, menor será sua energia de adsorção, o que foi observado com a substituição de Cu por Zn na SIFSIX-3-M (M = Cu e Zn), a energia de adsorção da SIFSIX-3-Cu foi de  $-56,3 \text{ kJmol}^{-1}$  e na SIFSIX-3-Zn foi de  $-44,7 \text{ kJmol}^{-1}$ , como justificado, o menor poro da SIFSIX-3-Cu fez com que a interação entre o átomo central do  $\text{CO}_2$  interagisse melhor com o flúor equatorial, em relação à SIFSIX-3-Zn, que por ter um poro maior, a interação não foi tão efetiva.

## 4.5 – ADSORÇÃO DE $\text{H}_2$

A demanda por combustíveis alternativos é um dos maiores desafios energéticos da atualidade para reduzir o consumo de combustíveis fósseis e seus derivados, sendo uma ação mitigadora do efeito estufa, baixa qualidade do ar e mudança climática

global.<sup>[136]</sup> A utilização de gás hidrogênio como fonte energética é dada como uma promissora fonte alternativa para combustíveis fósseis. Contudo a sua captura e armazenamento é tido como um novo obstáculo para o progresso da energia limpa, devido ao seu tamanho e a sua seletividade, sua adsorção ainda é um campo aberto para estudos.<sup>[44]</sup> Nesse intuito, técnicas de **CSG** é a melhor opção no que se refere a armazenamento de gases, fazendo o H<sub>2</sub> um dos focos deste trabalho.

As energias eletrônicas de adsorção para o gás hidrogênio, -3,1; -7,1 e -11,9 kJmol<sup>-1</sup> para as redes metalorgânicas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu, respectivamente, foram relativamente baixas quando se comparado aos demais gases. Uma provável explicação é que certas orientações dos orbitais implicam um momento magnético adicional, pelo movimento dos elétrons como partículas carregadas, assim, provavelmente, o baixo momento magnético do nó metálico,  $\mu(\text{Cu}^{2+}) = 1,58.10^{-23} \text{ J.T}^{-1}$ ,<sup>3</sup> faz com que a interação com o gás hidrogênio fique menos pronunciada, justificando sua baixa adsorção. Outra provável hipótese é o pequeno diâmetro cinético do H<sub>2</sub>, faz com que a interação das paredes do poro seja menor, dificultando assim a adsorção dessa molécula.

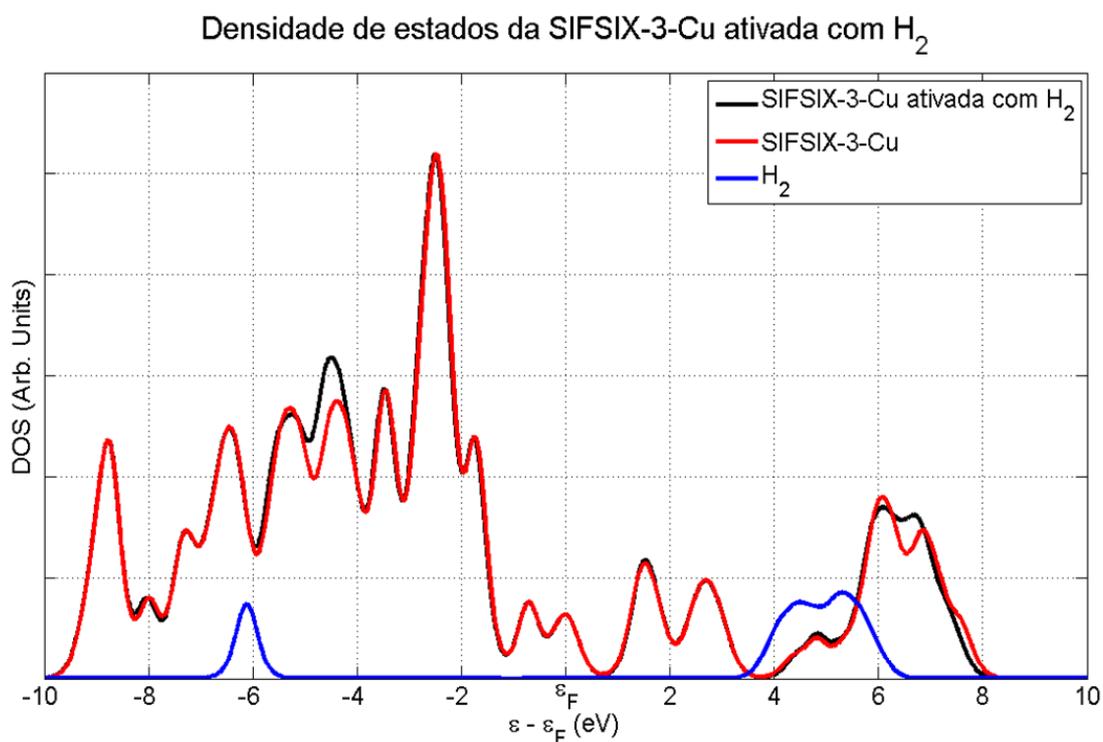


**Figura 4.5.1** – Representação dos sistemas [MOF-H<sub>2</sub>]. Onde a adsorção tem como provável causa o momento magnético do metal em detrimento dos ligantes, justificando assim sua baixa energia de adsorção. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo).

Sun *et. al.* mostram que o momento magnético e a adsorção de H<sub>2</sub> para sistemas baseados em **MT-MOF** (**MT** – metal de transição: Sc, Ti, V, Cr e Mn),<sup>[142]</sup> se relacionam pela interação de Kubas. O orbital  $\sigma$ -ligante do H<sub>2</sub> envolve em uma ligação  $\sigma$ -doador com o orbital ligante vazio do orbital  $d_{z^2}$  do metal, e simultaneamente a retrodoação- $\pi$  ocorre no orbital  $d_{x^2-y^2}$  do metal sobre o  $\sigma$ -antiligante da molécula de H<sub>2</sub>.

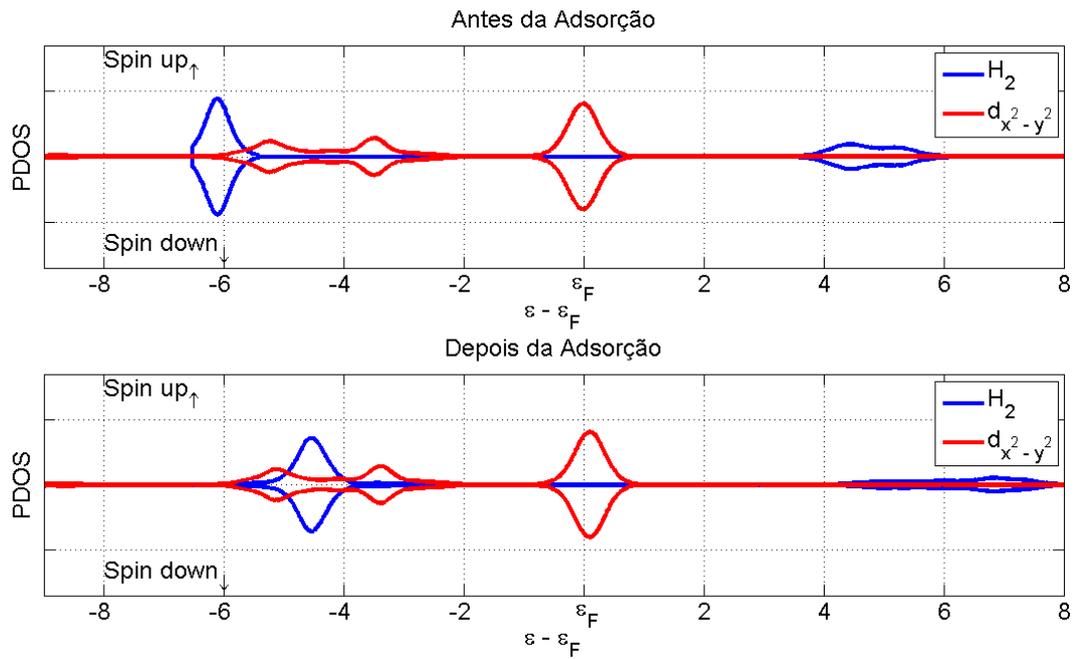
<sup>3</sup>  $\mu_B = 9,274.10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$

Cálculos de densidade de estados (DOS) é uma provável ferramenta para indicar como o momento magnético do orbital do nó metálico iria interferir na energia de adsorção desses sistemas com o gás hidrogênio. Podemos ver assim que na **Figura 4.5.2** as densidades de estados ocupados e desocupados da SIFSIX-3-Cu ativada com gás H<sub>2</sub>.



**Figura 4.5.2** – DOS da SIFSIX-3-Cu ativada com H<sub>2</sub>, da SIFSIX-3-Cu sem a inclusão de H<sub>2</sub> e de de H<sub>2</sub>.

A interação entre os orbitais do H<sub>2</sub> com os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  do cobre gera estados ligantes, observados entre -6 eV e -4 eV, e por consequência, também gera anti-ligantes, observados em torno de 7 eV. O que pode ser comprovado com a densidade de estados projetados sobre os orbitais da SIFSIX-3-Cu, ativada com H<sub>2</sub> e antes da adsorção, **Figura 4.5.3**.

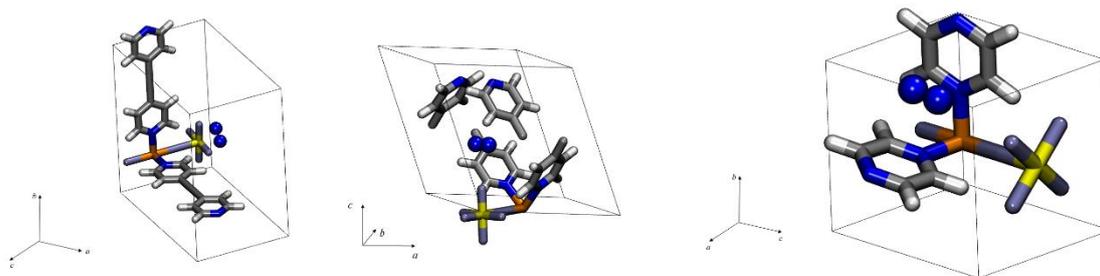


**Figura 4.5.3** – PDOS da SIFSIX-3-Cu sobre os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  do cobre e sobre o  $H_2$ .

Antes da adsorção os orbitais  $\sigma$ -ligantes do  $H_2$  estavam com energia mais baixa quando comparado aos orbitais após a adsorção. Isso significa que houve interação do gás hidrogênio com os orbitais do cobre.

## 4.6 – ADSORÇÃO DE $N_2$

A presença de gás nitrogênio é um agravante para pré-combustão de motores, diminuindo a eficiência do mesmo. Assim faz-se necessário a adsorção seletiva desse gás.<sup>[44,143]</sup> Porém, um dos problemas encontrados para sua adsorção seletiva é justificada pelas suas características físicas, como baixa reatividade, momento dipolar zero, diâmetro cinético e momento quadrupolo intermediários, faz com que a fisissorção desse gás seja encarada de forma mais sutil que os demais, limitado pelos seus fatores físicos.



**Figura 4.6.1** – Adsorção de N<sub>2</sub> nas redes metalorgânicas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo).

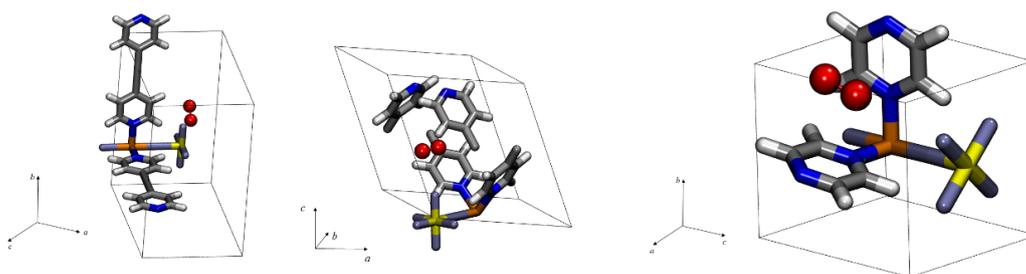
Calculos indicaram valores de energia eletrônica de adsorção de -15,09; -17,07 e -28,41 kJmol<sup>-1</sup> para as redes metalorgânicas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu, respectivamente. Semelhante a adsorção do gás metano, com a diminuição do poro a adsorção foi mais efetiva na molécula de N<sub>2</sub>, agindo como peneiras moleculares, interagindo mais com o N<sub>2</sub>. Pode-se justificar o aumento da interação da molécula N<sub>2</sub> frente a dimuição do poro, pela minimização da energia de repulsão com o aumento da distância e o ângulo entre a molécula e o flúor, pois a energia de adsorção se elevou com o aumento do ângulo. Uma outra provável justificativa é o momento quadrupolo desta molécula (N<sub>2</sub> = 4,7.10<sup>-40</sup> C.m<sup>2</sup>) interagir com o momento quadrupolo da pirazina (pyr = 4,1.10<sup>-39</sup> C.m<sup>2</sup>), [144] em que a a posição com que a molécula de N<sub>2</sub> propiciou a simetria dos momentos quadrupolos das espécies elevasse a energia de adsorção.

**Tabela 4.6.1** – Distância medida entre o flúor e o centro de massa com o respectivo ângulo, compara a magnitude do grau de liberdade que a molécula de N<sub>2</sub> tem em relação ao poro.

<i>MOFs</i>	Tamanho do poro (Å)	Distância N <sub>2</sub> --F (Å)	Ângulo N <sub>2</sub> ∠ F (°)
SIFSIX-2-Cu	13,7	3,25	108,15
SIFSIX-2-Cu-i	4,9	3,31	63,3
SIFSIX-3-Cu	3,5	3,07	145,92

## 4.7 – ADSORÇÃO DE O<sub>2</sub>

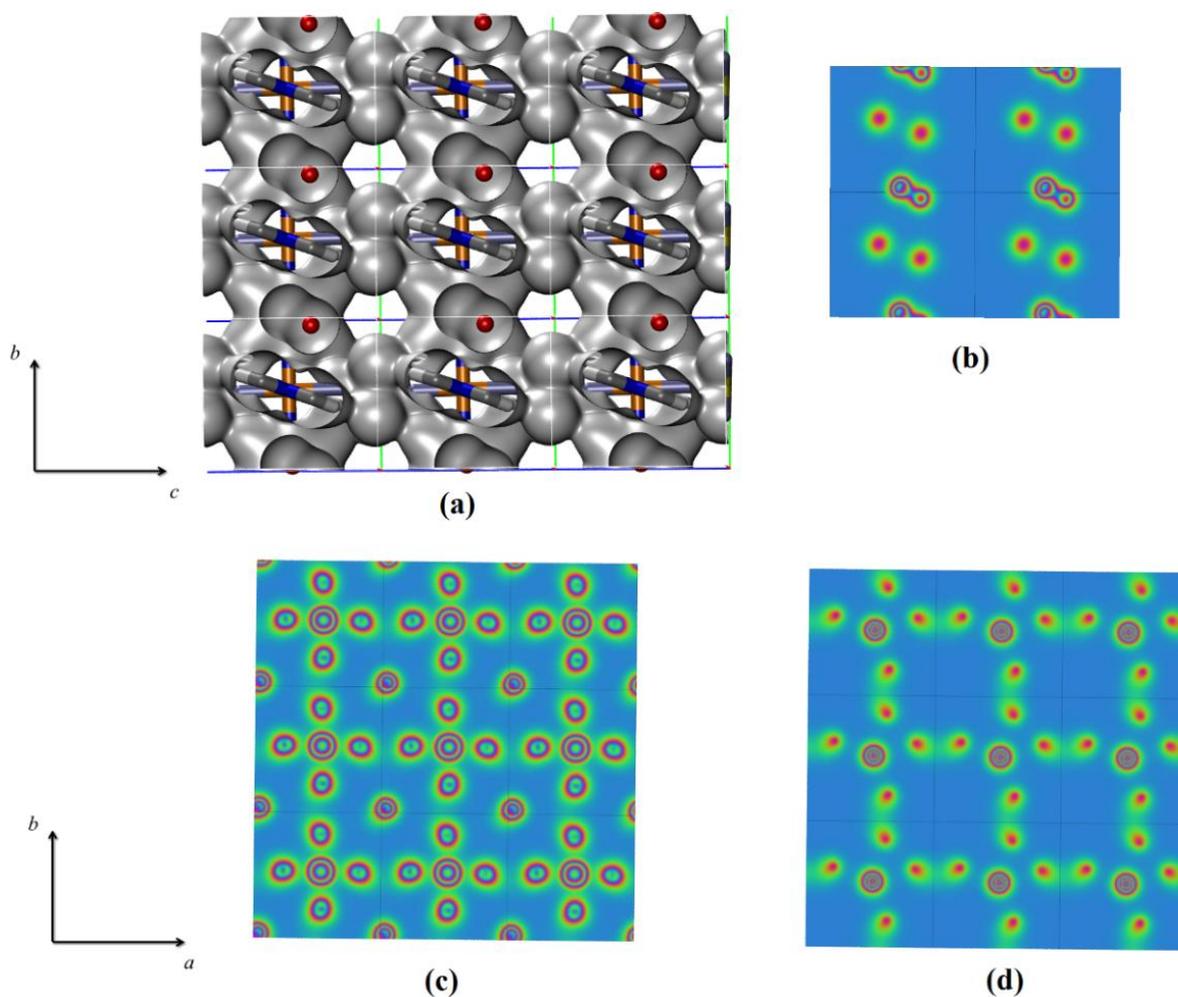
O oxigênio é um importante componente em inúmeros processos industriais, desde a área médica, <sup>[145]</sup> e aero-militar<sup>[146,147]</sup> até sua aplicação em sensores. <sup>[15]</sup> Sua adsorção em algumas estruturas se deve a susceptibilidade magnética, <sup>[148]</sup> transferência de carga, <sup>[149]</sup> e por dispersão. <sup>[15]</sup> Curiosamente, para o caso das estruturas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu, na **Figura 4.7.1**, grupos com elevada densidade eletrônica, faz com que a repulsão ocorra para essa molécula. Contudo, se observarmos os valores da energia de adsorção do gás oxigênio -9,9; -13,9 e -24,7 kJmol<sup>-1</sup>, para as redes metalorgânicas SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu, respectivamente, quando comparadas as adsorções de todos os demais gases com as respectivas redes metalorgânicas, vemos que a estrutura SIFSIX-3-Cu tem uma maior energia de adsorção para o gás oxigênio, quando comparada à SIFSIX-2-Cu-i ou a estrutura não interpenetrada. Então, mesmo afirmando anteriormente que a parede do poro tem uma maior repulsão para o gás oxigênio, não era de se esperar que a diminuição do poro elevaria tal energia de repulsão, diminuindo a energia de adsorção? A princípio sim, e isso ocorre. Quando comparamos a energia de adsorção da molécula desse gás entre os sistemas SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu, vemos que existe um ligeiro, porém significativo, aumento de energia da estrutura catenada em relação à estrutura não catenada, justificado pela repulsão parede-O<sub>2</sub>, porém quando comparamos ambas com o sistema SIFSIX-3-Cu é observado uma maior adsorção nessa estrutura para esse gás.



**Figura 4.7.1** – Representação da adsorção de O<sub>2</sub> sobre as redes metalorgânicas. C (cinza), H (branco), N (azul), Cu (laranja), Si (amarelo), F (azul-gelo), O (vermelho).

Esse aumento pode ser justificado pela interação do gás oxigênio com o nó metálico, em que é observado pela variação da densidade de carga da molécula gasosa. Pelo confinamento exercido pelo poro, a aproximação da molécula com o sítio metálico proporcionou uma maior interação entre ambos. O que não foi contemplado nas demais

estruturas, pois mesmo a estrutura SIFSIX-2-Cu-i ter um poro reduzido em relação a estrutura SIFSIX-2-Cu, a grande distância entre o nó metálico e a molécula do gás não foi capaz de diminuir o efeito de repulsão gerado pelos anéis piranizólicos, decrescendo a energia de adsorção dessa estrutura. Para a SIFSIX-2-Cu, a alta dimensão do poro, fez com que graus de repulsão fossem mínimos sobre o gás, acomodando-se da melhor forma possível. Porém nenhum desses efeitos foram tão significativos como a variação de densidade de carga sobre a molécula de  $O_2$  devido a proximidade do metal com gás, quanto na estrutura SIFSIX-3-Cu. Isso sugerido a partir da análise de densidade de cargas, **Figura 4.7.2** para o sistema SIFSIX-3-Cu e  $O_2$ .



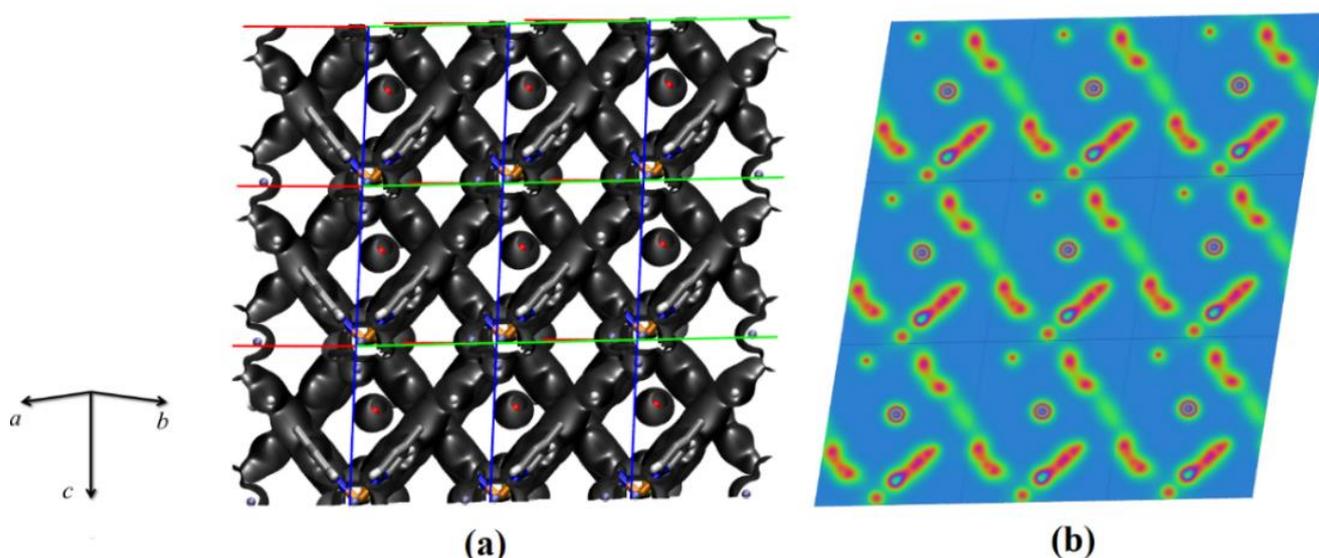
**Figura 4.7.2** – Densidades de carga no qual em (a) a estrutura em 3D e (b) a visão do sistema ao longo do parâmetro  $a$ ; (c) mostra o sistema por todo o parâmetro de rede  $c$  e (d) mostra o sistema sobre o parâmetro  $c$  apenas, sobre evolução de planos distintos.

Observando a **Figura 4.7.2** (b), é fácil notar que existe uma diferença de densidade eletrônica sobre os átomos oxigênios, e essa variação, pode ser justificada pela

aproximação da região de densidade eletrônica do nó metálico ao oxigênio de maior densidade, mostrado nas **Figura 4.7.2 (c)** e **Figura 4.7.2 (d)**, pois seu deslocamento é evidente, na direção do oxigênio mais denso eletronicamente.

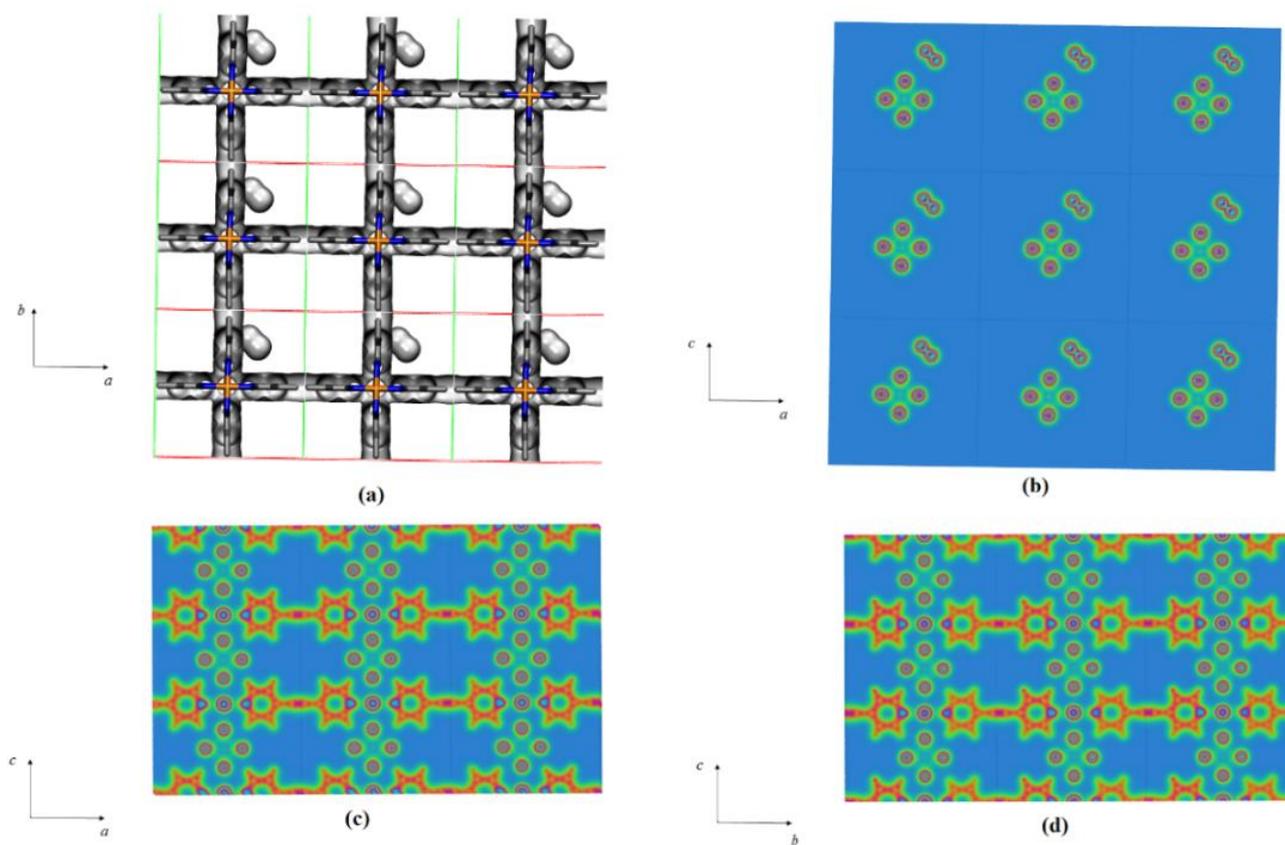
O que não é contemplado na SIFSIX-2-Cu-i, **Figura 4.7.3**, e SIFSIX-2-Cu, **Figura 4.7.4**, em que a densidade eletrônica é distribuída homogeneamente sobre toda a molécula de O<sub>2</sub>.

Na **Figura 4.7.3**, o sistema [SIFSIX-2-Cu-i-O<sub>2</sub>] é mostrada sobre um ângulo, a densidade eletrônica do O<sub>2</sub> é perfeitamente distribuída sem haver algum tipo de distorção. Onde o plano de Miller escolhido foi o [1 1 1].



**Figura 4.7.3** – Representação da distribuição da densidade eletrônica sobre o sistema SIFSIX-2-Cu-i com a molécula do gás oxigênio. Vista sobre 3D em (a) e sobre o plano [1 1 1] em (b).

Na SIFSIX-2-Cu ainda é mais perceptível a distribuição homogênea da densidade eletrônica sobre a molécula de O<sub>2</sub>, em que na **Figura 4.7.4 (b)**, é de fato notório que a molécula de O<sub>2</sub> não sofre nenhum efeito de distorção sobre sua região de densidade eletrônica.



**Figura 4.7.4** – Representação da densidade de cargas do sistema  $[SIFSIX-2-Cu-O_2]$ , em que (a) mostra ao longo do parâmetro  $c$  (b) ao longo do eixo  $b$  e (c) ao longo do parâmetro de rede  $a$ .

## Capítulo 5: Conclusão

A metodologia quântico-computacional mostrou que para o estado sólido é possível o estudo de adsorção física modelando as características do sistema real, em especial os sólidos porosos da família SIFSIX.

Estudos iniciais deste trabalho indicam que é atribuído ao tamanho do poro da SIFSIX-3-Cu, por ser menor que as demais, atingiu uma energia de adsorção de  $-56,3 \text{ kJmol}^{-1}$ , SIFSIX-2-Cu e SIFSIX-2-Cu-i,  $-28,1 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $-40,0 \text{ kJmol}^{-1}$  respectivamente, no qual uma sobreposição dos potenciais atrativos das paredes opostas dos poros facilita a interação com os gases, que confere a uma maior seletividade dessa estrutura com o  $\text{CO}_2$ , junto ao impacto da afinidade e seletividade do pilar aniônico  $\text{SiF}_6^{-2}$ , com o  $\text{CO}_2$  devido ao elevado momento quadrupolo, o qual foi elucidada neste trabalho exercendo essa função. Isso é observado também nos demais gases leves, em que a energia de adsorção da SIFSIX-3-Cu superou todas as energias das demais estruturas. Por ser responsável pela adsorção de gases com momentos de quadrupolos elevados, além dos grupos altamente densos eletronicamente, as interações sinérgicas do gás  $\text{CO}_2$ , potencializam a adsorção seletiva nas estruturas, onde a conformação em T fez com que a adsorção de  $\text{CO}_2$  da estrutura SIFSIX-2-Cu praticamente dobrasse a energia de adsorção, variando de  $-28,1 \text{ kJmol}^{-1}$  para  $-55,0 \text{ kJmol}^{-1}$  e para a estrutura SIFSIX-2-Cu-i, com a mesma conformação, aumentasse a energia de  $-40,0 \text{ kJmol}^{-1}$  para  $-49,8 \text{ kJmol}^{-1}$ . O uso de grupos altamente densos eletronicamente favorece o efeito cooperativo entre as moléculas, aumentando a taxa de captura de destes gases. Um outro efeito observado foi a queda da energia de adsorção com a mudança do nó metálico Cu(II) para Zn(II) em detrimento da diminuição do tamanho do poro, partindo de  $-56,3 \text{ kJmol}^{-1}$  da SIFSIX-3-Cu para  $-47,4 \text{ kJmol}^{-1}$  da SIFSIX-3-Zn, corroborando com a diminuição citada na literatura.

A adsorção dos demais gases leves foi observada para esses sistemas, onde os resultados foram de encontro com a literatura experimental, evidenciada pela seletividade de dióxido de carbono sobre os demais gases, e de forma geral, a ordem de adsorção de cada gás para todas essas *MOFs* estudadas. Por outro lado, a variação das energias de adsorção para cada estrutura em relação aos gases estudados, dita como uma funcionalização inteligente pode ser realizada considerando metodologias teóricas. Análises de comprimentos de ligação, ângulos formados pelas interações e senso

químico, mostra como as metodologias teóricas assumem um papel importante no âmbito do estudo de fisissorção.

As formas características da distribuição da densidade de *spin* nos sistemas com H<sub>2</sub> adsorvido podem ser bastante úteis para descrever o comportamento dos orbitais *d* ocupados pelos elétrons desemparelhados. Assim, cálculos que contemplem a densidade de *spin* serão avaliados para se ter uma maior clareza do processo de adsorção de H<sub>2</sub> nessas estruturas.

O modelo avaliado mostrou ser bastante preciso qualitativamente, onde a inclusão dos efeitos de dispersão foi demasiadamente relevante para a descrição de adsorção física. Entretanto, toda essa avaliação foi feita a sob a temperatura absoluta, zero Kelvin, o que deixa a desejar na descrição de um sistema realístico. Assim, as determinações dos fônons são importantes para o estudo termodinâmico dos processos envolvidos na adsorção desses gases nas redes metalorgânicas, afinal a aproximação de um modelo real implica na dependência com a temperatura, e a partir dos cálculos de fônons somado às funções partições, grandezas como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs poderão ser obtidas em função da temperatura.

## Referências

- [1] Nordell, B. *Thermal pollution causes global warming. Global and Planetary Change*, v. 38, n. 3-4, p. 305-312, 2003.
- [2] D'Alessandro, D. M., SMIT, B., LONG, J. R. *Carbon dioxide capture: prospects for new materials. Angew Chem Int Ed Engl*, v. 49, n. 35, p. 6058-82, 2010.
- [3] Ehleringer, J. R., Cerling, T. E., Dearing, M. D. *Atmospheric CO<sub>2</sub> as a Global Change Driver Influencing Plant-Animal Interactions. Integ. and Comp.Biol*, 42,424–430, 2002.
- [4] Jouzel, J. et al. *Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. Science*, v. 317, n. 5839, p. 793-6, 2007.
- [5] [http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0005/5390.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0005/5390.pdf) . Acessado em 21/03/2016 as 20 hr 48 min.
- [6] da Silva, E. F., Svendsen, H. F. *Computational chemistry study of reactions, equilibrium and kinetics of chemical CO<sub>2</sub> absorption. Int. J. GreenhousegásControl*, v. 1, n. 151, 2007.
- [7] le Bouhelec, E. B., Mougin, P., Barreau, A.; Solimando, R. *Rigorous Modeling of the AcidgásHeat of Absorption in Alkanolamine Solutions. Energy Fuels*, 21, 2044, 2007.
- [8] Rochelle, G. T. *Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture. Science*, v. 325, n. 5948, p. 1652-4, 2009.
- [9] Wong, S., Biolletti, R. *Carbon dioxide Separation Technologies. Carbon & Energy Management*, Alberta Research Council, 2002.
- [10] Ruthven, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [11] Elsaidi, S. K. et al. *Hydrophobic pillared square grids for selective removal of CO<sub>2</sub> from simulated flue gas. Chem Commun (Camb)*, v. 51, n. 85, p. 15530-3, 2015.
- [12] IEA. *CO<sub>2</sub> capture and storage a key of carbon abatement option. International Energy Agency (IEA)*: Paris, 2008.
- [13] Li, B., Duan, Y., Luebke, D., Morreale, B. *Advances in CO<sub>2</sub> capture technology: A patent review. Appl. Energy*, v. 102, p. 1439 –1447, 2013.
- [14] Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [15] Li, J. R., Sculley, J., Zhou, H. C. *Metal-organic frameworks for separations. Chem Rev*, v. 112, n. 2, p. 869-932, 2012

- [16] Gerhard, D., Pirngruber, F., Guillou, A., Gomez, M., Clausse, M., *A theoretical analysis of the energy consumption of post-combustion CO<sub>2</sub> capture processes by temperature swing adsorption using solid sorbents. **Int. J. Greenhouse Gas Control***, v. 14, n. 74, 2013.
- [17] Serna-Guerrero, R., Belmabkhout, Y., Sayari, A. *Modeling CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized mesoporous silica: 1. A semi-empirical equilibrium model. **Chemical Engineering Journal***, v. 161, n. 1-2, p. 173-181, 2010.
- [18] Cui, Y. et al. *Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials. **Acc Chem Res***, v. 49, n. 3, p. 483-93, 2016.
- [19] Porcher, F., Souhassou, M., Graafsma, H., Puig-Molina, A., Dusausoy, Y., Lecomte, C. *Refinement of framework disorder in dehydrated CaA zeolite from single-crystal synchrotron data. **Acta Crystallographica Section B***, v. 56, p. 766-772, 2000.
- [20] Sanz, R. et al. *Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO<sub>2</sub> capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM. **Microporous and Mesoporous Materials***, v. 158, p. 309-317, 2012.
- [21] Ye, S. et al. *Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with the HKUST-1 and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks: Adsorption, separation and regeneration investigations. **Microporous and Mesoporous Materials***, v. 179, p. 191-197, 2013.
- [22] Waller, P. J., Gandara, F.; Yaghi, O. M. *Chemistry of Covalent Organic Frameworks. **Acc Chem Res***, v. 48, n. 12, p. 3053-63, 2015.
- [23] Ono, K. et al. *Self-Assembly of Nanometer-Sized Boroxine Cages from Diboronic Acids. **J Am Chem Soc***, v. 137, n. 22, p. 7015-8, 2015.
- [24] Erucar, I., Manz, T. A., Keskin, S. *Effects of electrostatic interactions on CO<sub>2</sub> adsorption and permeability of MOF membranes. **Molecular Simulation***, v. 40, n. 7-9, p. 557-570, 2014.
- [25] Batten, S. R. et al. *Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm***, v. 14, n. 9, p. 3001, 2012.
- [26] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials***, v. 73, n. 1-2, p. 3-14, 2004.
- [27] Dooris, E. et al. *A Family of Nitrogen-Enriched Metal Organic Frameworks with CCS Potential. **Crystals***, v. 6, n. 2, p. 14, 2016.
- [28] Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. *Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature***, v. 423, p. 705, 2003.

- [29] Yaghi, O. M., Li, G. M., Li, H. L. *Selective binding and removal of guest in a microporous metal-organic framework. Nature*, v. 378, p. 703, 1995.
- [30] Banerjee, R., Furukawa, H., Britt, D., Knobler, C., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. *Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties. J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, n. 3875, 2009.
- [31] Kitagawa, S., Matsuda, R. *Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. Coordination Chemistry Reviews*, v. 251, n. 21-24, p. 2490-2509, 2007.
- [32] Kondo, M., Okubo, T., Asami, A., Noro, S., Yoshitomi, T., Kitagawa, S., Ishii, T., Matsuzaka, H., Seki, K. *Rational Synthesis of Stable Channel-Like Cavities with MethanegásAdsorption Properties:  $[\{Cu_2(pzdc)_2(L)\}_n]$  ( $pzdc=pyrazine-2,3$ -dicarboxylate;  $L=a$  Pillar Ligand). Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 38, n. 140, 1999.
- [33] Tanaka, D. et al. *Storage and sorption properties of acetylene in jungle-gym-like open frameworks. Chem Asian J*, v. 3, n. 8-9, p. 1343-9, 2008.
- [34] Matsuda, R., Kitaura, R., Kitagawa, S., Kubota, Y., Belosludov, R. V., Kobayashi, T. C., Sakamoto, H., Chiba, T., Takata, M., Kawazoe, Y., Mita, Y. *Highly controlled acetylene accommodation in a metal–organic microporous material. Nature*, v. 436, n. 238, 2005.
- [35] Shimomura, S., Matsuda, R., Kitagawa, S. *Flexibility of Porous Coordination Polymers Strongly Linked to Selective Sorption Mechanism. Chem. Mater.*, v. 22, n. 4129, 2010.
- [36] Kitagawa, S.; Matsuda, R. *Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. Coordination Chemistry Reviews*, v. 251, n. 21-24, p. 2490-2509, 2007.
- [37] Kitaura, R., Kitagawa, S., Kubota, Y., Kobayashi, T. C., Kindo, K., Mita, Y., Matsuo, A., Kobayashi, M., Chang, H. C., Ozawa, T. C., Suzuki, M., Sakata, M., Takata, M. *Formation of a One-Dimensional Array of Oxygen in a Microporous Metal-Organic Solid. Science*, v. 298, n. 2358, 2002.
- [38] Ferey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surble, S., Margiolaki, I. *A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. Science*, v. 309, n. 2040, 2005.
- [39] Ferey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surble, S., Dutour, J., Margiolaki, I. *A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted*

*Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 43, n. 6296, 2004.

[40] Salles, F., Jolic, H., Ghoufi, A., Llewellyn, P. L., Serre, C., Bourrelly, S., Ferey, G., Maurin, G. *Transport Diffusivity of CO<sub>2</sub> in the Highly Flexible Metal–Organic Framework MIL-53(Cr)*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 48, n. 8335, 2009.

[41] Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C.; Nogues, M., Marsolier, G., Louer, D., Ferey, G. *Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or Cr<sup>III</sup>(OH)·{O<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>}·{HO<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>H}<sub>x</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>y</sub>*. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, n. 13519, 2002.

[42] Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T., Ferey, G. *Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47*. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 127, n. 13519, 2005.

[43] Ferey, G. *Hybrid porous solids: past, present, future*. *Chem. Soc. Rev.*, v. 37, n. 191, 2008.

[44] 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.

[45] Perry, J. J., *et al.* *Noble gas Adsorption in Metal–Organic Frameworks Containing Open Metal Sites*. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.118, n. 22, p. 11685-11698, 2014.

[46] Czaja, A. U., *et al.* *Industrial applications of metal-organic frameworks*. *Chem Soc Rev*, v. 38, n. 5, p. 1284-1293, 2009.

[47] Yaghi, O.M., O’Keeffe, M., Ockwig, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M., Kim, J. *Reticular synthesis and the design of new materials*. *Nature*, v. 423, p. 705-714, 2003.

[48] Basdogan, Y., Keskin, S. *Simulation and modelling of MOFs for hydrogen storage*. *CrystEngComm*, v. 17, n. 2, p. 261-275, 2015.

[49] Nalaparaju, A., *et al.* *CO<sub>2</sub> capture in cation-exchanged metal–organic frameworks: Holistic modeling from molecular simulation to process optimization*. *Chemical Engineering Science*, v. 124, p. 70-78, 2015.

[50] Ye, S., *et al.* *Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with the HKUST-1 and MIL-101(Cr) metal–organic frameworks: Adsorption, separation and regeneration investigations*. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 179, p. 191-197, 2013.

- [51] de Lima, G. F., *et al.* Mechanism of Alcohol–Water Separation in Metal–Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 8, p. 4124- 4130, 2013.
- [53] Ramos, A. L. D., Tanase, S., Rothenberg, G. *Redes Metalorganicas e suas aplicações em catálise. Quim. Nova*, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.
- [53] Lee, J., Fartha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J.T. Metal-organic framework materials as catalysis. *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 5, p. 1450-1459, 2009.
- [54] Ranocchiari, M., van Bokhoven, J. A. Catalysis by metal-organic frameworks: fundamentals and opportunities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 14, p. 6388-6396, 2011.
- [55] Farrusseng, D., Aguado, S., Pinel, C. Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed*, v. 48, n. 41, p. 7502-7513, 2009.
- [56] Chen, Y. F., Babarao, R., Sandler, S. I., Jiang, J. W. Metal organic framework MIL-101 for adsorption and effect of terminal water molecules: From quantum mechanics to molecular simulation. *Langmuir*, v. 26, n. 11, p. 8743-8750, 2010.
- [57] Ferey, G., *et al.* Why hybrid porous solids capture greenhouse gases?. *Chem Soc Rev.*, v. 40, n. 2, p. 550-562, 2011.
- [58] Furukawa, H., *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, v. 341, n. 6149, 2013.
- [59] Kong, X., *et al.* CO<sub>2</sub> dynamics in a metal-organic framework with open metal sites. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, n. 35, p. 14341-14344, 2012.
- [60] Nugent, P., *et al.* Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO<sub>2</sub> separation. *Nature*, v. 495, n. 7439, p. 80-84, 2013.
- [61] Shekhah, O., *et al.* Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nat. Commun.*, v. 5, n. 4228, 2014.
- [62] <http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4795883P6> .  
Acessado em 03/04/2016 as 12 hr 29 min.
- [63] Mohamed, M. H. *et al.* Highly selective CO<sub>2</sub> uptake in uninodal 6-connected "mmo" nets based upon MO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (M = Cr, Mo) pillars. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, n. 48, p. 19556-9, 2012
- [64] Mohamed, M. H. *et al.* Pillar substitution modulates CO<sub>2</sub> affinity in "mmo" topology networks. *Chem. Commun. (Camb.)*, v. 49, n. 84, p. 9809-11, 2013.

- [65] Burd, S. D. *et al.* Highly selective carbon dioxide uptake by  $[\text{Cu}(\text{bpy-}n)_2(\text{SiF}_6)]$  (*bpy-1* = 4,4'-bipyridine; *bpy-2* = 1,2-bis(4-pyridyl)ethene). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, n. 8, p. 3663-6, 2012.
- [66] Forret, K. A. *et al.* Computational Studies of  $\text{CO}_2$  Sorption and Separation in an Ultramicroporous Metal–Organic Material. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 34, p. 17687-17698, 2013.
- [67] Elsaid, S. K. *et al.* Hydrophobic pillared square grids for selective removal of  $\text{CO}_2$  from simulated flue gas. **Chem Commun (Camb)**, v. 51, n. 85, p. 15530-3, 2015.
- [68] Liu, J., Thallapally, P. K., McGrail, B. P., Brown, D. R. Progress in adsorption-based  $\text{CO}_2$  capture by metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews** 2012, 41, 2308.
- [69] Llewellyn, P. L., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M.; Hamon, L., de Weireld, G., Chang, J.-S., Hong, D.-Y., Hwang, Y. K., Jung, S. H., Férey, G. High Uptakes of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  in Mesoporous Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. **Langmuir** 2008, 24, 7245.
- [70] Li, J. R., Sculley, J., Zhou, H. C. Metal-organic frameworks for separations. **Chem Rev**, v. 112, n. 2, p. 869-932, 2012.
- [71] Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., Wright, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences** 2008, 20, 14.
- [72] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. **Solid State Physics**. Harcourt College Publishers, New York, 1976.
- [73] Kittel, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 7 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [74] Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p. 69-89, 1951.
- [75] Cramer, C., J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, 2004.
- [76] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 01, p. 89-110, 1928.
- [77] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 01, p. 111-132, 1928.

- [78] Slater, J. C. *The Theory of Complex Spectra*. **Physical Review**, v. 34, n. 10, p. 1293-1322, 1929.
- [79] Löwdin P-O. *Adv. Chem. Phys.*, v. 2, p. 207-365, 1959.
- [80] Löwdin, P-O. *Quantum Theory of Many-Particle Systems. II. Study of the Ordinary Hartree-Fock Approximation*. **Phys. Rev.**, v. 97, p. 1490-508, 1955.
- [81] Löwdin P-O. *Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects*. **Phys. Rev.**, v. 97, p. 1509-1520, 1955.
- [82] Taylor, P., L., Olle, H. A *Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, New York, 2002.
- [83] Thomas, L. H. *The calculation of atomic fields*. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 05, p. 542-548, 1927.
- [84] Dirac, P. A. *In Note on exchange phenomena in the Thomas atom*, **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge Univ Press, p. 376-385, 1930.
- [85] Hohenberg, P., Kohn, W. *INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS*. **Physical Review B**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [86] Kohn, W.; Sham, L. J. *SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS*. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-&, 1965.
- [87] Sham, L. J., Kohn, W. *One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas*. **Phys. Rev.** 145, 561, 1966.
- [88] Gilbert, T. L. *Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials*. **Physical Review B**, v. 12, n. 6, p. 2111-2120, 1975.
- [89] Levy, M. *UNIVERSAL VARIATIONAL FUNCTIONALS OF ELECTRON-DENSITIES, 1ST-ORDER DENSITY-MATRICES, AND NATURAL SPIN-ORBITALS AND SOLUTION OF THE V-REPRESENTABILITY PROBLEM*. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 76, n. 12, p. 6062-6065, 1979.
- [90] Perdew, J. P., Zunger, A. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. **Phys. Rev. B**, v. 23, n. 5048, 1981.
- [91] Vosko, S. H.; Wilk, L., Nusair, M. *ACCURATE SPIN-DEPENDENT ELECTRON LIQUID CORRELATION ENERGIES FOR LOCAL SPIN-DENSITY CALCULATIONS – A CRITICAL ANALYSIS*. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

- [92] Perdew, J. P., Yue, W. *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. Phys. Rev. B*, v. 33, n. 8800, 1986.
- [93] Becke, A. D. *DENSITY-FUNCTIONAL EXCHANGE-ENERGY APPROXIMATION WITH CORRECT ASYMPTOTIC-BEHAVIOR. Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- [94] Perdew, J. P. *Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole. Phys. Rev. Lett.*, v. 55, n. 1665, 1985.
- [95] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION-ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON-DENSITY. Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- [96] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Generalized gradient approximation made simple. Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [97] Duarte, H. A., Rocha, W. R. Teoria funcional da densidade. In: Morgon, N. H., Coutinho, K. (org). *Metodos de química teórica e modelagem molecular*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007, cap. 3, p.73-111.
- [98] Vianna, J. D. M., Fazzio, A., Cannuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004, cap. 6, p. 213-235.
- [99] Bloch, F. *Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. Zeitschrift für Physik*, v. 57, n. 7-8, p. 545-555, 1929.
- [100] Szabo, A. *MODERN QUANTUM CHEMISTRY: Introduction to advanced Electronic Theory*. New York: Dover Publications INC., 1996, cap. 1, p. 09-30.
- [101] M. Born and T. von Karman. *On fluctuations in spatial grids. Physik. Zeits.*, v. 13, n. 297, 1912.
- [102] Chadi, D. J., Cohen, M. L. *Special Points in the Brillouin Zone. Phys. Rev. B*, v. 8, p. 5747-5753, 1973.
- [103] Evarestov, R. A., Smirnov, V. P. *Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory. Phys. Status Solidi B* 1983, 119, 9-40.
- [104] Monkhorst, H. J., Pack, J. D. *Special points for Brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188-5192, 1976.
- [105] Sholl, D. S., Steckel, J. A. *Density Funtional Theory: A Pratical Introducion*. New Jersey: Jhon Wiley & Sons, Inc. 2009, p. 55-59.

- [106] Herring, C. *A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals*. **Phys. Rev.** v. 57, n. 1169, 1940.
- [107] Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, São Paulo, 2007.
- [108] Bachelet, G. B., Hamann, D. R., L. J. Sham. *General Theory of Pseudopotentials*. **Phys. Rev.**, v. 127, n. 276, 1962.
- [109] Troullier, N., e Martins, J. L. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 1993, 1991.
- [110] Zunger, A., Cohen, M. *First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms*. **Phys. Rev. B**, v. 18, n. 5449, 1978.
- [111] Giannozzi, P., *et al.* *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. **J Phys Condens Matter** 21(39): 395502. 2009.
- [112] Perdew, J. P.; Burke, K., Ernzerhof, M. *Errata: Generalized Gradient Approximation Made Simple*. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n. 1396, 1997.
- [113] Grimme, S. *Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction*. **J. Comput. Chem.**, v. 27, p. 1787–1799, 2006.
- [114] Kokalj, A. *Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale*. **Comp. Mater. Sci.**, v. 28, 155–168, 2003.
- [115] Batten, S. R. *Topology of interpenetration*. **CrystEngComm**, v. 3, p. 67–72, 2001.
- [116] Batten, S. R., Robson, R. *Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 37, p. 1460–1494, 1998.
- [117] Jiang, H.-L., Makal, T. A. & Zhou, H.-C. *Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications*. **Coord. Chem. Rev.**, v. 257, p. 2232–2249, 2013.
- [118] Blatov, V. A., Carlucci, L., Ciani, G. & Proserpio, D. M. *Interpenetrating metal–organic and inorganic 3D networks: computer-aided systematic investigation. Part I. Analysis of the Cambridge Structural Database*. **CrystEngComm**, v. 6, p. 378–395, 2004.
- [119] Baburin, I. A. *et al.* *Interpenetrating metal–organic and inorganic 3D networks: a computer-aided systematic investigation. Part II. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. **J. Solid State Chem.**, v. 178, p. 2452–2474, 2005.
- [120] Rowsell, J. L. C. & Yaghi, O. M. *Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen*

adsorption properties of metal–organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 1304–1315, 2006.

[121] Maji, T. K., Matsuda, R. & Kitagawa, S. *A flexible interpenetrating coordination framework with a bimodal porous functionality. Nature Mater.*, v. 6, p. 142–148, 2007.

[122] Bureekaew, S. *et al.* Control of interpenetration for tuning structural flexibility influences sorption properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.49, p. 7660–7664, 2010.

[123] Farha, O. K., Hupp, J. T. *Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials. Acc. Chem. Res.*, v. 43, p. 1166–1175, 2010.

[124] Farha, O. K., Malliakas, C. D., Kanatzidis, M. G., Hupp, J. T. *Control over Catenation in Metal–Organic Frameworks via Rational Design of the Organic Building Block. J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, p. 950–952, 2010.

[125] Tanaka, D., Kitagawa, S. *Template Effects in Porous Coordination Polymers. Chem. Mater.*, v. 20, p. 922–931, 2008.

[126] Choi, S. B., Furukawa, H., Nam, H. J., Jung, D.-Y., Jhon, Y. H., Walton, A., Book, D., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., Kim, J. *Reversible Interpenetration in a Metal–Organic Framework Triggered by Ligand Removal and Addition. Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 51, p. 8791–8795, 2012.

[127] Ferguson, A., *et al.* Controlled partial interpenetration in metal-organic frameworks. *Nat. Chem.*, v. 8, n. 3, p. 250-257, 2016.

[128] Buckingham, D., Disch, R. L., Dunmurd, A. Quadrupole moments of some simple molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 90, p. 3104, 1968.

[129] Bose, T. K., and Cole, R. H. *Dielectric and Pressure Virial Coefficients of Imperfect Gases. II. CO<sub>2</sub>–Argon Mixtures. J. Chem. Phys.*, v. 52, p. 140, 1970.

[130] Harries, J. E. *The, temperature variation of the far infrared absorption in compressed CO<sub>2</sub>. J. Phys. B : Atom. molec. Phys.*, v. 3, p. 704, 1970.

[131] Prigogine, I., Rice, S. A. *Molecular Theory of Gases and Liquids.* New York: John Wiley, 1954.

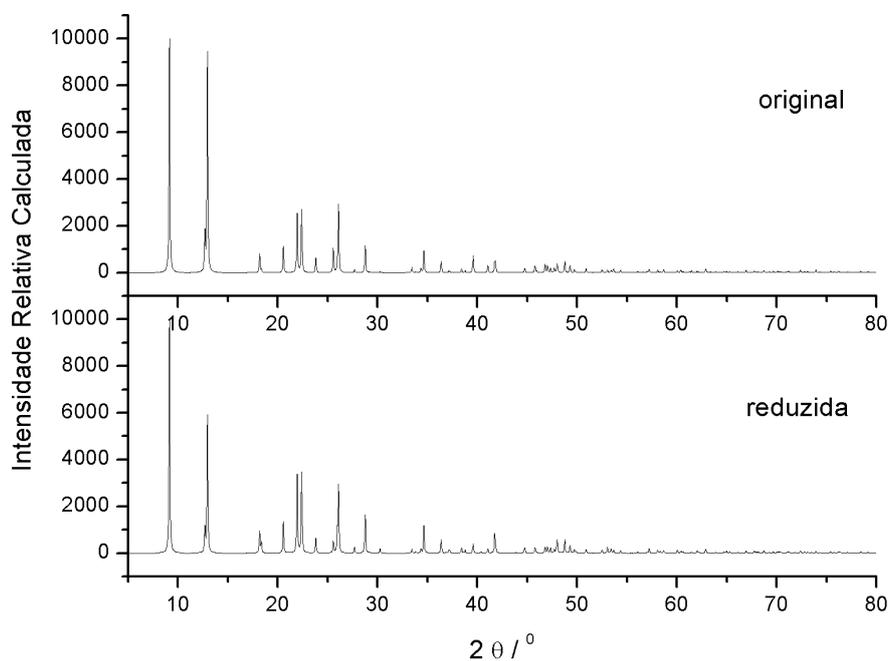
[132] Sumida, K., Horike, S., Kaye, S. S., Herm, Z. R., Queen, W. L., Brown, C. M., Grandjean, F., Long, G. J., Dailly, A., Long, J. R.. *Hydrogen storage and carbon dioxide capture in an iron-based sodalite-type metal–organic framework (Fe-BTT) discovered via high-throughput methods. Chem. Sci.*, v, 1, n. 184, 2010.

- [133] Demessence, A., D'Alessandro, D. M., Foo, M. L., Long, J. R. *Strong CO<sub>2</sub> Binding in a Water-Stable, Triazolate-Bridged Metal–Organic Framework Functionalized with Ethylenediamine*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n. 8784, 2009.
- [134] Prasad, T. K.; Hong, D. H.; Suh, M. P. *High gas Sorption and Metal-Ion Exchange of Microporous Metal–Organic Frameworks with Incorporated Imide Groups*. **Chem. Eur. J.**, v. 16, n. 14043, 2010.
- [135] Wheeler, S. E., Bloom, J. W. G. *Anion– $\pi$  interactions and positive electrostatic potentials of N-heterocycles arise from the positions of the nuclei, not changes in the  $\pi$ -electron distribution*. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 11118, 2014.
- [136] Sumida, K. *et al.* *Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks*. **Chem Rev**, v. 112, n. 2, p. 724-81, 2012.
- [137] Peng, Y. *et al.* *Methane storage in metal-organic frameworks: current records, surprise findings, and challenges*. **J Am Chem Soc**, v. 135, n. 32, p. 11887-94, 2013.
- [138] Wang, T. *et al.* *Coverage-Dependent CO Adsorption and Dissociation Mechanisms on Iron Surfaces from DFT Computations*. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 1991-2005, 2014.
- [139] Martín-Calvo, A., Lahoz-Martín, F. D., Calero, S. *Understanding Carbon Monoxide Capture Using Metal–Organic Frameworks*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 11, p. 6655-6663, 2012.
- [140] Kim, H. *et al.* *Intriguing Electrostatic Potential of CO: Negative Bond-ends and Positive Bond-cylindrical-surface*. **Sci Rep**, v. 5, p. 16307, 2015.
- [141] Kim, H. *et al.* *Anisotropic charge distribution and anisotropic van der Waals radius leading to intriguing anisotropic noncovalent interactions*. **Sci Rep**, v. 4, p. 5826, 2014.
- [142] Sun, Y. Y., Kim, Y-H., Zhang, S. B. *Effect of Spin State on the Dihydrogen Binding Strength to Transition Metal Centers in Metal-Organic Frameworks*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, p. 12606-12607, 2007.
- [143] Parkes, M. V. *et al.* *Effect of Metal in M<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub> and M<sub>2</sub>(dobdc) MOFs for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separations: A Combined Density Functional Theory and Experimental Study*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 12, p. 6556-6567, 2015.
- [144] Doerksen, R. J., Thakkar, A. J. *Quadrupole and Octopole Moments of Heteroaromatic Rings*. **J. Phys. Chem. A**, v. 103, p. 10009-10014, 1999.

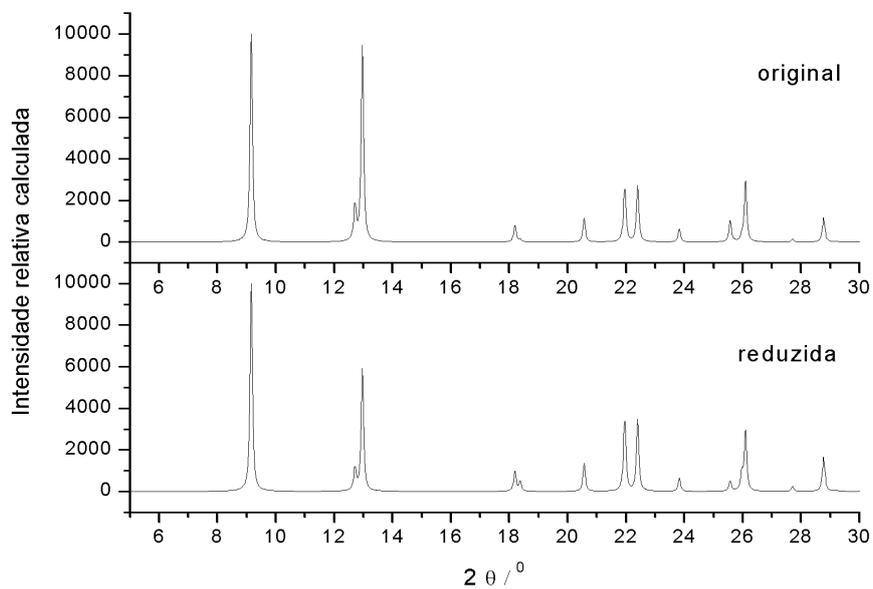
- [145] Chai, S. W.; Kothare, M. V.; Sircar, S. *Rapid Pressure Swing Adsorption for Reduction of Bed Size Factor of a Medical Oxygen Concentrator*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 8703–8710, 2011.
- [146] Beaman, J. J. *A Dynamic Model of a Pressure Swing Oxygen Generation System*. **J. Dyn. Syst. Meas. Control**, v. 107, p. 111–116, 1985.
- [147] Miller, R. L., Ikels, K. G., Lamb, M. J., Boscola, E. J., Ferguson, R. H. *Molecular Sieve Generation of Aviator's Oxygen: Performance of a Prototype System Under Simulated Flight Conditions*. **Aviat. Space Environ. Med.**, v. 51, p. 665–673, 1980.
- [148] Wang, Q. M., Shen, D. M., Bulow, M., Lau, M. L., Deng, S. G., Fitch, F. R., Lemcoff, N. O., Semanscin, J. *Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification*. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 55, p. 217–230, 2002.
- [149] Wang, Y. *et al.* *Computational study of oxygen adsorption in metal–organic frameworks with exposed cation sites: effect of framework metal ions*. **RSC Adv.**, v. 5, n. 42, p. 33432–33437, 2015.

## Anexo I

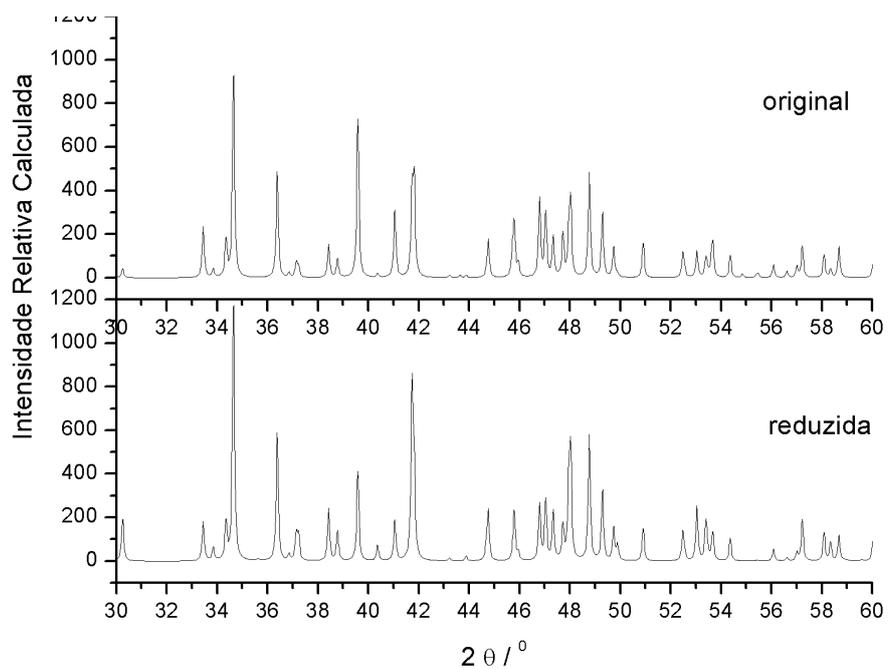
Difratogramas simulados utilizando a radiação  $K\alpha Cu$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).



**Figura 1** - Difratogramas simulados para as células original e reduzida do composto SIFSIX-2-Cu-i.



**Figura 2** - Difratogramas simulados para as células original e reduzida do composto SIFSIX-2-Cu-i na região de 5 a 30 ° em  $2\theta$  ( $K\alpha Cu$ ).



**Figura 3** - Difratomogramas simulados para as células original e reduzida do composto SIFSIX2-Cu-i na região de 30 a 60 ° em  $2\theta$  (K $\alpha$ Cu).

## Anexo II

```
% Walber G. G. Junior
% Universidade Federal de Itajuba - UNIFEI
% Email:
% juniorcavs@hotmail.com
%-----
% OPERACOES DE SIMETRIA (Rotação)
%=====
%PARÂMETROS DE ENTRADA
%=====
% Entrada = Coordenadas XYZ do gás.
%=====
%PARÂMETROS DE SAIDA
%=====
% Coordenadas = Novas coordenadas XYZ do gás, rotacionando em torno de um plano.
%-----
% Testado no Matlab R2013a / Octave 3.8.2
% Ultima Atualizao: 13/11/2015
%=====
clear all;
close all;
clc;
%=====
disp('_____')
disp('')
disp('          OPERACAO DE SIMETRIA')
disp('      Quimica Teorica e Computacional - UNIFEI')
disp('      Walber G. G. Junior')
disp('_____')
disp('')
T = cputime;
format('short', 'g')
Entrada = [-0.051206143  0.375769991  4.120548874];
l=0;
donnees = {'Coordenadas'};
titre = 'Coordenadas';
default = {num2str(Entrada)};
nom = inputdlg(donnees,titre,l,default);
    if size(nom) ~= 0
        Entrada = str2num(nom{1});
    end
indom3 = menu('Selecione a MOF ',...
    'SIFSIX-2-Cu', 'SIFSIX-2-Cu-i', 'SIFSIX-3-Cu');
MOF1 = [Coordenadas];
MOF2 = [Coordenadas];
MOF3 = [Coordenadas];
indom = menu('Selecione o tipo da molecula ',...
    'Diatomica', 'Triatomica', 'Tetratomica');
    if indom == 1
        dis = 1;
        donnees = {'Comprimento da ligacao'};
        titre = 'Diatomica';
        default = {num2str(dis)};
        nom = inputdlg(donnees, titre, 1, default);
        if size(nom) ~= 0
            dis = str2num(nom{1});
        end

        indom2 = menu('Selecione o eixo de rotacao ',...
            'X', 'Y', 'Z');
        del = 15;
        max = 180;
        donnees = {'Variacao do angulo','Angulo maximo'};
        titre = 'Entrada de angulos';
        default = {num2str(del),num2str(max)};
        nom = inputdlg(donnees, titre, 1, default);
        if size(nom) ~= 0
            del = str2num(nom{1});
            max = str2num(nom{2});
        end
    end
%-----%
%X
    if indom2 == 1;
        figure(1); % abre a janela grafica número 3
```

```

O1=dis/2; %distância entre os pontos P e A do elo 2
O2=O1;
angulo1 = pi;
angulo2 = 0;
Cx_0=Entrada(1);
Cy_0=Entrada(2);
Cz_0=Entrada(3);
O1x_0=Cx_0;%*sin(T2_0+Beta); %componente x do ponto P inicial
O1y_0=Cy_0-O1*cos(angulo1);%
O1z_0=Cz_0-O1*sin(angulo1);
O2x_0=Cx_0;%*sin(T2_0+Beta); %componente x do ponto D inicial
O2y_0=Cy_0-O2*cos(angulo2);%
O2z_0=Cz_0-O2*sin(angulo2);
Lx=[ O1x_0,O2x_0]; %coordenadas em x da sequencia de pontos a plotar
Ly=[ O1y_0,O2y_0]; %coordenadas em y da sequencia de pontos a plotar
Lz=[ O1z_0,O2z_0];
hold on
h=plot3(Lx,Ly,Lz,'-or','linewidth',2);
if indom3 == 1
m=plot3(MOF1(:,1),MOF1(:,2),MOF1(:,3),'ko','linewidth',2);
elseif indom3 == 2
m=plot3(MOF2(:,1),MOF2(:,2),MOF2(:,3),'ko','linewidth',2);
elseif indom3 == 3
m=plot3(MOF3(:,1),MOF3(:,2),MOF3(:,3),'ko','linewidth',2);
end
view(-50,60)
axis;
rotate3d on;
grid off
hold off
tic;
for k=0:del:max %variacoess
T2=(k*pi/180);
Cx=Entrada(1); %componente x do ponto A inicial
Cy=Entrada(2); %componente y do ponto A inicial
Cz=Entrada(3);
O1x=Cx;%*sin(T2+Beta); %componente x do ponto P inicial
O1y=Cy-O1*cos(T2+angulo1);
O1z=Cz-O1*sin(T2+angulo1);
O2x=Cx;%*sin(T2+Beta); %componente x do ponto D inicial
O2y=Cy-O2*cos(T2+angulo2);
O2z=Cz-O2*sin(T2+angulo2);
Lx=[O1x,O2x]; %coordenadas em x da sequencia de pontos a plotar
Ly=[O1y,O2y]; %coordenadas em y da sequencia de pontos a plotar
Lz=[O1z,O2z]; %
t1=text(O1x,O1y,O1z+0.5,'A_1','Visible','on','EraseMode','xor');
t2=text(O2x,O2y,O2z+0.5,'A_2','Visible','on','EraseMode','xor');
T2g=T2*180/pi; %converte o angulo T2 em graus
T2gs=num2str(T2g); %converte o número T2g em string
pause(1.0)
xlabel('\it{a}', 'FontSize',14);
ylabel('\it{b}', 'FontSize',14);
zlabel('\it{c}', 'FontSize',14);
title(['\theta = ',T2gs],'FontSize',16);
set(t1,'Visible','off');
set(t2,'Visible','off');
%Resultados
disp('=====')
fprintf('Angulo: ')
disp(sprintf('%g\n',k))
Coordenadas = [Lx' Ly' Lz']
disp('=====')
end
Tp = toc;
end
%-----%
% Y
if indom2 == 2;
figure(2); % abre a janela grafica número 3
O1=dis/2; %distância entre os pontos P e A do elo 2
O2=O1;
angulo1 = pi;
angulo2 = 0;
Cx_0=Entrada(1);
Cy_0=Entrada(2);
Cz_0=Entrada(3);

```

```

O1x_0=Cx_0-O1*cos(angulo1);
O1y_0=Cy_0;%*sin(T2_0+Beta); %componente y do ponto P inicial
O1z_0=Cz_0-O1*sin(angulo1);
O2x_0=Cx_0-O2*cos(angulo2);
O2y_0=Cy_0;%*sin(T2_0+Beta); %componente y do ponto D inicial
O2z_0=Cz_0-O2*sin(angulo2);
Lx=[ O1x_0,O2x_0]; %coordenadas em x da sequencia de pontos a plotar
Ly=[ O1y_0,O2y_0]; %coordenadas em y da sequencia de pontos a plotar
Lz=[ O1z_0,O2z_0]; %
hold on
h=plot3(Lx,Ly,Lz,'-or','linewidth',2);
if indom3 == 1
m=plot3(MOF1(:,1),MOF1(:,2),MOF1(:,3),'ko','linewidth',2);
elseif indom3 == 2
m=plot3(MOF2(:,1),MOF2(:,2),MOF2(:,3),'ko','linewidth',2);
elseif indom3 == 3
m=plot3(MOF3(:,1),MOF3(:,2),MOF3(:,3),'ko','linewidth',2);
end
view(-50,60)
axis;
rotate3d on;
grid off
hold off

tic;
for k=0:del:max %variacoes
T2=(k*pi/180);
Cx=Entrada(1); %componente x do ponto A inicial
Cy=Entrada(2); %componente y do ponto A inicial
Cz=Entrada(3);
O1x=Cx-O1*cos(T2+angulo1);
O1y=Cy;%*sin(T2+Beta); %componente y do ponto P inicial
O1z=Cz-O1*sin(T2+angulo1);
O2x=Cx-O2*cos(T2+angulo2);
O2y=Cy;%*sin(T2+Beta); %componente y do ponto D inicial
O2z=Cz-O2*sin(T2+angulo2);
Lx=[O1x,O2x]; %coordenadas em x da sequencia de pontos a plotar
Ly=[O1y,O2y]; %coordenadas em y da sequencia de pontos a plotar
Lz=[O1z,O2z];
set(h,'XData',Lx,'YData',Ly,'ZData',Lz,'EraseMode','xor')
t1=text(O1x,O1y,O1z+0.5,'A_1','Visible','on','EraseMode','xor');
t2=text(O2x,O2y,O2z+0.5,'A_2','Visible','on','EraseMode','xor');
T2g=T2*180/pi; %converte o angulo T2 em graus
T2gs=num2str(T2g);
pause(1.0)
xlabel('\it{a}', 'FontSize',14);
ylabel('\it{b}', 'FontSize',14);
zlabel('\it{c}', 'FontSize',14);
title(['\theta = ',T2gs],'FontSize',16);
set(t1,'Visible','off');
set(t2,'Visible','off');
Coordenadas = [Lx' Ly' Lz'];
%Resultados
disp('=====')
fprintf('Angulo: ')
disp(sprintf('%g\n',k));
Coordenadas
disp('=====')
end
Tp = toc;
end
%-----%
%Z
if indom2 == 3;
figure(3); % abre a janela grafica número 3
O1=dis/2; %distância entre os pontos P e A do elo 2
O2=O1;
angulo1 = pi;
angulo2 = 0;
Cx_0=Entrada(1);
Cy_0=Entrada(2);
Cz_0=Entrada(3);
O1x_0=Cx_0-O1*cos(angulo1);
O1y_0=Cy_0-O1*sin(angulo1);
O1z_0=Cz_0;
O2x_0=Cx_0-O2*cos(angulo2);

```

```

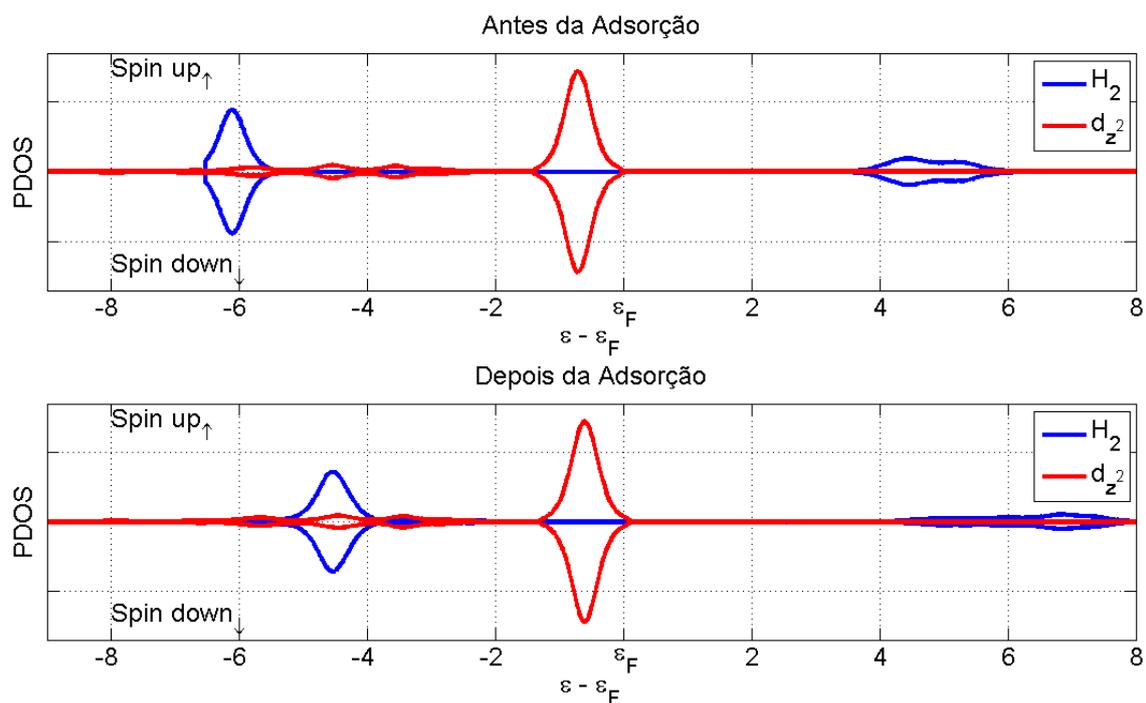
O2y_0=Cy_0-O2*sin(angulo2);
O2z_0=Cz_0;
Lx=[ O1x_0,O2x_0];
Ly=[ O1y_0,O2y_0];
Lz=[ O1z_0,O2z_0];
hold on
h=plot3(Lx,Ly,Lz,'-or','linewidth',2);
if indom3 == 1
m=plot3(MOF1(:,1),MOF1(:,2),MOF1(:,3),'ko','linewidth',2);
elseif indom3 == 2
m=plot3(MOF2(:,1),MOF2(:,2),MOF2(:,3),'ko','linewidth',2);
elseif indom3 == 3
m=plot3(MOF3(:,1),MOF3(:,2),MOF3(:,3),'ko','linewidth',2);
end
view(-50,60)
axis;
rotate3d on;
grid off
hold off
tic;
for k=0:del:max
T2=(k*pi/180);
Cx=Entrada(1);
Cy=Entrada(2);
Cz=Entrada(3);
O1x=Cx-O1*cos(T2+angulo1);
O1y=Cy-O1*sin(T2+angulo1);
O1z=O1z_0;
O2x=Cx-O2*cos(T2+angulo2);
O2y=Cy-O2*sin(T2+angulo2);
O2z=O2z_0;
Lx=[O1x,O2x]; %coordenadas em x da sequencia de pontos a plotar
Ly=[O1y,O2y]; %coordenadas em y da sequencia de pontos a plotar
Lz=[O1z,O2z];
set(h,'XData',Lx,'YData',Ly,'ZData',Lz,'EraseMode','xor')
t1=text(O1x,O1y,O1z+0.5,'A_1','Visible','on','EraseMode','xor');
t2=text(O2x,O2y,O2z+0.5,'A_2','Visible','on','EraseMode','xor');
T2g=T2*180/pi; %converte o angulo T2 em graus
T2gs=num2str(T2g);
pause(1.0)
xlabel('\it{a}', 'FontSize',14);
ylabel('\it{b}', 'FontSize',14);
zlabel('\it{c}', 'FontSize',14);
title(['\theta = ',T2gs],'FontSize',16);
set(t1,'Visible','off')
set(t2,'Visible','off');
Coordenadas = [Lx' Ly' Lz'];
%Resultados
disp('=====')
disp('====')
fprintf('Angulo: ')
disp(sprintf('%g\n',k));
Coordenadas
disp('=====')
end
Tp = toc;
end
%CONTAGEM DE TEMPO, PARCIAL (Tp) E TOTAL(Tt)
Tt = cputime - T;
disp(sprintf('Tempo total de CPU (s): %f',Tt))
disp(sprintf('Tempo total transcorrido (s): %f\n',Tp))

```

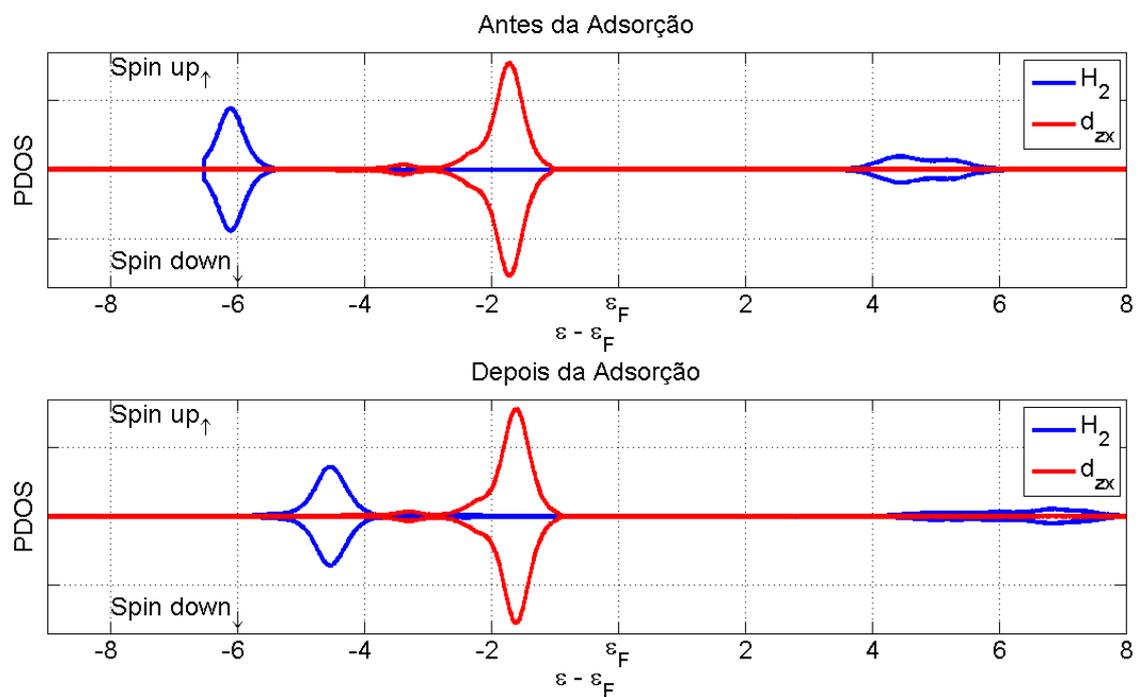
## Anexo III

```
celula = [0.918617675 0.043681689 -0.013124614; %Input do Sistema de interesse
-0.645327665 0.651254340 -0.012250380;
-0.136686210 -0.348548359 1.009549939];
k=(0:del:max);
for i = 1:length(k)
s = sprintf("%d",i);
system(sprintf("%mkdir -p%s",s));
%system(sprintf("cp -f si.UPF %s",s));
%Escrevendo o input
fid = fopen(sprintf("%s/%s.in",s,s),"w");
fprintf(fid," &control\n");
fprintf(fid," calculation = 'relax'\n",s);
fprintf(fid," title = '%s'\n",s);
fprintf(fid," restart_mode = 'from_scratch'\n");
fprintf(fid," tstress = .FALSE.\n");
fprintf(fid," tprnfor = .TRUE.\n",s);
fprintf(fid," prefix = 'pwscf'\n");
fprintf(fid," \n");
fprintf(fid," &system\n");
fprintf(fid," ibrav = 0\n");
fprintf(fid," celldm(1) = 19.77598398\n");
fprintf(fid," nat = 55\n");
fprintf(fid," ntyp = 7\n");
fprintf(fid," ecutwfc = 60.0\n");
fprintf(fid," ecutrho = 400.0\n");
fprintf(fid," nosym = .TRUE.\n");
fprintf(fid," occupations = 'smearing'\n");
fprintf(fid," degauss = 0.02D0\n");
fprintf(fid," smearing = 'mp'\n");
fprintf(fid," london = .TRUE.\n");
fprintf(fid," nspin = 1\n");
fprintf(fid," \n");
fprintf(fid," &electrons\n");
fprintf(fid," electron_maxstep = 300\n");
fprintf(fid," conv_thr = 1d-6\n");
fprintf(fid," mixing_mode = 'local-TF'\n");
fprintf(fid," mixing_beta = 0.4D0\n");
fprintf(fid," mixing_ndim = 8\n");
fprintf(fid," diagonalization = 'david'\n");
fprintf(fid," diago_david_ndim = 4\n");
fprintf(fid," startingwfc = 'atomic+random'\n");
fprintf(fid," adaptive_thr = .TRUE.\n");
fprintf(fid," \n");
fprintf(fid," &ions\n");
fprintf(fid," ion_dynamics = 'damp'\n");
fprintf(fid," pot_extrapolation = 'second_order'\n");
fprintf(fid," wfc_extrapolation = 'none'\n");
fprintf(fid," \n");
fprintf(fid," &cell\n");
fprintf(fid," cell_dynamics = 'bfgs'\n");
fprintf(fid," cell_dofree = 'xyz'\n");
fprintf(fid," \n");
fprintf(fid," ATOMIC_SPECIES\n");
fprintf(fid," Cu 63.55 Cu.pbe-kjpaw.UPF\n");
fprintf(fid," Si 28.09 Si.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF\n");
fprintf(fid," F 19.00 F.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF\n");
fprintf(fid," C 12.01 C.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF\n");
fprintf(fid," N 14.00 N.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF\n");
fprintf(fid," H 1.01 H.pbe-kjpaw_psl.0.1.UPF\n");
fprintf(fid," O 16.00 O.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF\n");
fprintf(fid," ATOMIC_POSITIONS (angstrom)\n");
fprintf(fid," Cu %10f %10f %10f\n,MOF1(1,:);
fprintf(fid," Si %10f %10f %10f\n,MOF1(2,:);
fprintf(fid," F %10f %10f %10f\n,[MOF1([3:8],:)]);
fprintf(fid," N %10f %10f %10f\n,[MOF1([9:12],:)]);
fprintf(fid," C %10f %10f %10f\n,[MOF1([13:36],:)]);
fprintf(fid," H %10f %10f %10f\n,[MOF1([37:52],:)]);
fprintf(fid," %10f %10f %10f\n,Coordenadas);
fprintf(fid," K_POINTS automatic\n");
fprintf(fid," 2 2 2 1 1 1\n");
fprintf(fid," CELL_PARAMETERS\n");
fprintf(fid," %10f %10f %10f\n,celula);
fclose(fid);
```

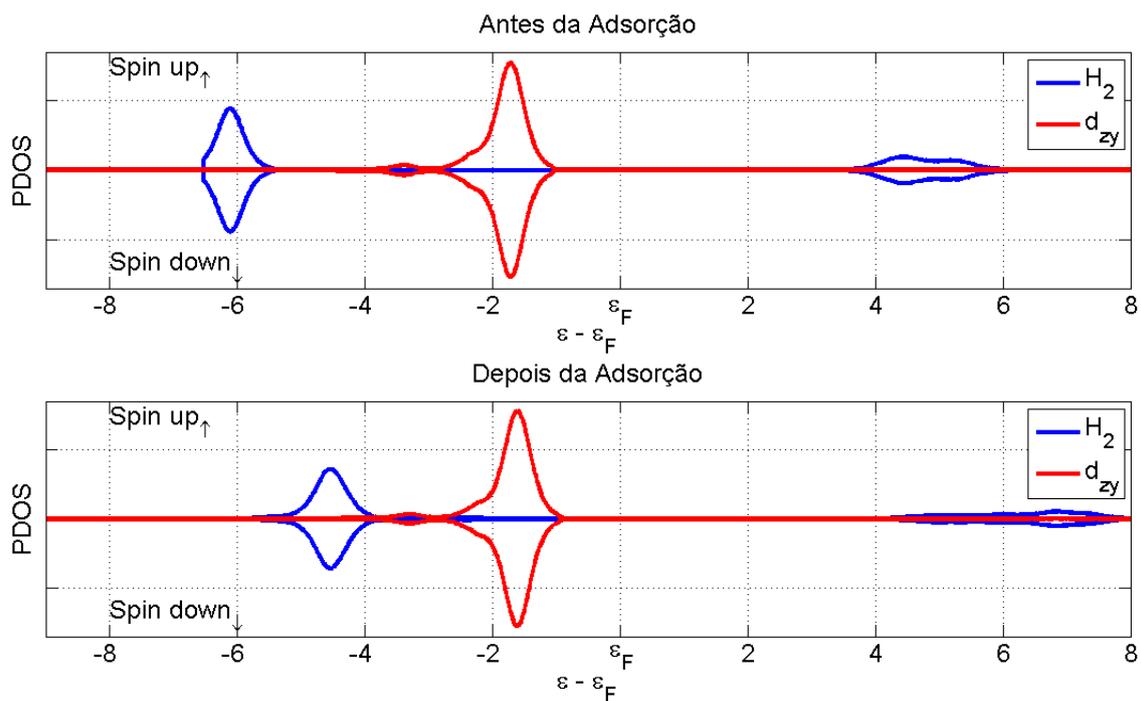
## Anexo IV



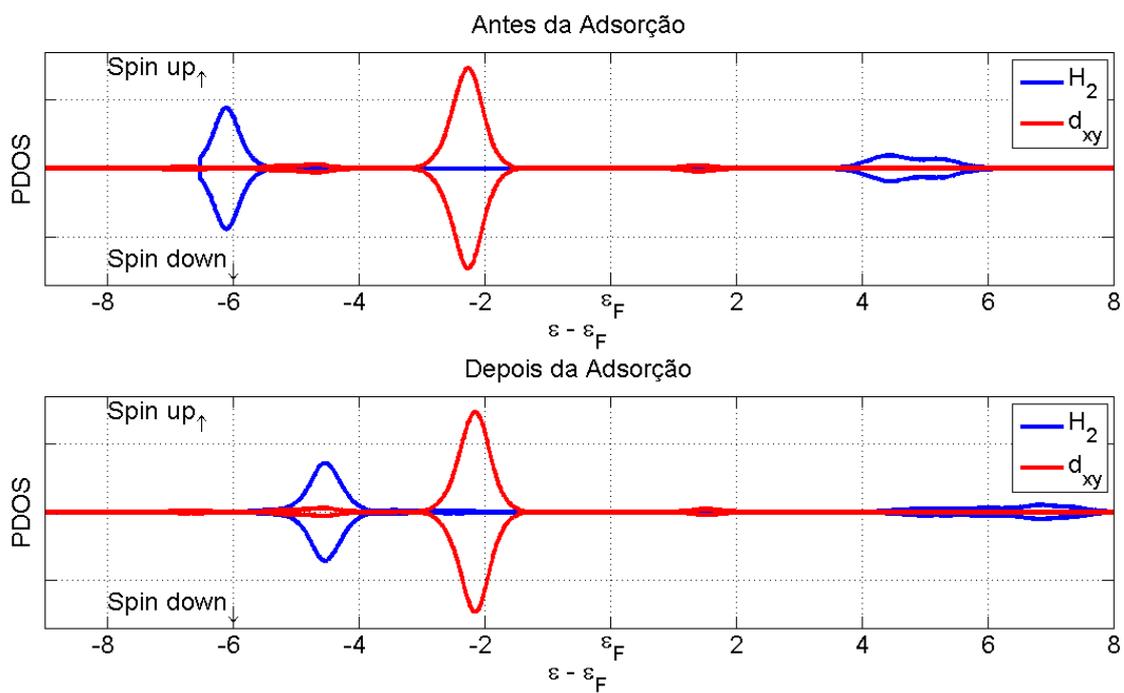
**Figura 1** - Densidade de estados projetados sobre os orbitais  $d_{z^2}$  e sobre os orbitais do  $H_2$ .



**Figura 2** - Densidade de estados projetados sobre os orbitais  $d_{zx}$  e sobre os orbitais do  $H_2$ .



**Figura 3** - Densidade de estados projetados sobre os orbitais  $d_{zy}$  e sobre os orbitais do  $H_2$ .



**Figura 4** - Densidade de estados projetados sobre os orbitais  $d_{xy}$  e sobre os orbitais do  $H_2$ .