

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Pós-Graduação em Química**

**Carla Vieira Soares**

**Simulação de processos de adsorção molecular em material nanoporoso constituído por tereftalato e zircônio**

**Juiz de Fora**  
**2016**

**Carla Vieira Soares**

**Simulação de processos de adsorção molecular em material nanoporoso constituído por tereftalato e zircônio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química.  
Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão.

**Juiz de Fora**

**2016**

**Carla Vieira Soares**

**Simulação de processos de adsorção molecular em material nanoporoso constituído por tereftalato e zircônio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Titulação. Nome e sobrenome - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Titulação. Nome e sobrenome  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Glécia e José Carlos (in memoriam),  
ao meu querido vovô Nilo e aos  
meus irmãos Kélvia e Kéven.

“É preciso força para sonhar e perceber que a estrada vai além do que se vê”

**Marcelo Camelo**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela guarda, pela bênção e por todas as oportunidades que me oferece a cada dia. Agradeço a minha mãe, sem ela eu não teria hoje uma formação superior, tampouco fé, caráter, personalidade e honestidade. E ao meu querido pai (i.m), que com seu amor e exemplo de vida me ensinou a ter coragem e lutar em busca dos meus ideais. Aos meus irmãos por tornar os momentos mais leves e engraçados e pelos olhares cheios de amor e carinho, onde sempre busco forças para prosseguir. Ao meu vovô Nilo pelas orações e ao meu namorado Lucas, por todo o amor, paciência, carinho e companheirismo.

Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre A. Leitão por ter me aceito para fazer iniciação científica no terceiro período da faculdade, essa foi etapa muito importante para escolher a área que eu iria seguir. Vou levar comigo para sempre aquele dia em que o GFQSI me foi apresentado, vários painéis com pesquisas que me “encheram os olhos”. Obrigada por todos os ensinamentos que me transmitiu desde então, pela inesgotável paciência em responder minhas perguntas, compreensão e confiança.

Agradeço a todos os amigos do GFQSI, Viviane, Florence, Gustavo, Mateus, Rafael, Deyse, Ary, Inna, Carla, Carol, Sérgio, Pedro, Juliana, Larissa e Bruna, por tornar o ambiente de trabalho agradável, sempre solícitos e dispostos a contribuir com sugestões e discussões que foram de grande importância nesses anos.

Agradeço ao Prof. Dr. Guillaume Maurin pelas discussões que ajudaram a traçar e desenvolver este trabalho.

Agradeço aos amigos que eu fiz em Juiz de Fora e os de Rio Pomba, sempre presente na minha vida me dando apoio nas minhas escolhas. E as três irmãs que ganhei em Juiz de Fora, Aline, Carla e Marcela, obrigada pelo carinho, conselhos, amizade, momentos de alegria e de boas risadas.

Obrigado a todos os professores da UFJF que fizeram parte da construção da minha carreira desde a graduação e aos funcionários do Departamento de Química, pela dedicação e paciência.

Agradeço também à Universidade Federal de Juiz de Fora, pela oportunidade do mestrado e estrutura física, que possibilitaram todo o trabalho desenvolvido. À CAPES e FAPEMIG e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

Obrigada a todos.

## RESUMO

Cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram utilizados para investigar a adsorção de moléculas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) na cavidade porosa da MOF formada por Zircônio e Tereftalato. A estrutura alvo deste trabalho denominada MIL-140A foi primeiramente validada, mostrando boa concordância com os dados espectroscópicos (Infravermelho e RMN), difratograma de raios X e parâmetros estruturais entre o modelo simulado e a estrutura experimental. Com os cálculos de estrutura eletrônica foi possível prever os sítios preferenciais para a adsorção, avaliar a força das interações adsorvente/adsorbato e determinar a ordem de seletividade para as moléculas na MIL-140A. O uso do funcional PBE aliado à correção DFT-D2 foi uma ferramenta valiosa para descrever a interação nesses sistemas. Devido ao fato das interações serem relativamente fracas, a contribuição da energia de ponto zero ( $E^{\text{ZPE}}$ ) e da energia térmica ( $E^{\text{vib}}(\text{T})$ ) são pequenas se comparadas com a contribuição das interações de dispersão. Assim, as energias vibracionais foram negligenciadas e  $\Delta H$  pôde ser aproximada para  $\Delta E_{\text{DFT}}$ . O bom acordo encontrado entre  $\Delta E_{\text{DFT}}$  e a entalpia de adsorção experimental para as moléculas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ ) comprova essa hipótese. A estabilidade da MIL-140A foi explorada mediante o cálculo da barreira de energia associada à reação de dissociação da molécula de água. O valor muito alto encontrado para a dissociação da molécula de água confirma que essa MOF se mantém estável. Os resultados demonstram que a MIL-140A pode ser um adsorvente ideal para a remoção de  $\text{CO}_2$  a partir de uma série de gases, por exemplo, gás natural, gás de síntese, biogás e gás de combustão. Além disso, a MIL-140A também pode ser utilizada na remoção do sulfeto de hidrogênio e tiofeno dos combustíveis, atuar como uma plataforma para reações envolvendo o ácido acético e reciclar o acetaldeído ejetado das indústrias.

Palavras-chave: MIL-140A. MOFs. Adsorção. Teoria do Funcional da Densidade.

## ABSTRACT

First principle calculations based on Density Functional Theory (DFT) were used to investigate the adsorption of molecules ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ) in a porous cavity of Zirconium terephthalate MOF. The MIL-140A was first validated by a very good agreement between the simulation and the experimental spectroscopic (Infra-red and NMR), X-ray diffraction and structural parameters of the selected MOF. The calculations of electronic structure further predicted the preferential adsorption sites, the strength of the host/guest interactions and determine the selectivity for molecules in MIL-140A. The use of the PBE XC functional integrating the DFT-D2 correction was valuable to accurately describe the interaction of those systems. Due relative weak interactions it is expected that the contribution of the zero point energies ( $\Delta E_{\text{ZPE}}$ ) and thermal energy contributions ( $\Delta E_{\text{TE}}$ ) are very small in comparison to the dispersion interactions contributions. Thus, the vibrational energies can be neglected and thus  $\Delta H$  can be approximated to  $\Delta E_{\text{DFT}}$ . A very good agreement between  $\Delta E_{\text{DFT}}$  and the experimental adsorption enthalpy determined for the molecules ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ ) confirms this assumption. The water stability of the MIL-140A was explored through the activation barrier associated to the dissociative chemisorption of water. Its high value confirms the very good water stability of this MOF. These results demonstrate that the MIL-140A could act as an ideal adsorbent for the removal of  $\text{CO}_2$  from a series of gases (e.g. natural gas, syngas, biogas and flue gas). Furthermore the MIL-140A can be able to remove hydrogen sulfide and thiophene from the fuels, act as a platform for reactions with acid acetic and recycle the acetaldehyde ejected from the factories.

Keywords: MIL-140A. MOFs. Adsorption. Density Functional Theory.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação estrutural de materiais porosos.....	14
Figura 1.2: Evolução do número total de trabalhos relacionados as MOFs, no período 1995-2015.....	15
Figura 1.3: Estrutura das MOFs: a) MIL-91(Al), b) UiO-66(Zr), c) Mg-gallate.....	17
Figura 1.4: Ilustração das IRMOFs: (a) Série MIL-140A(Zr), (b) Série IRMOF-n.....	18
Figura 1.5: Ilustração envolvendo o estudo de diversas aplicações utilizando as MOFs.....	20
Figura 1.6: Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.....	22
Figura 1.7: Isotermas de Adsorção para a PCN-17.....	25
Figura 1.8: Isotermas de Adsorção para a Cu <sub>2</sub> (pzdC <sub>2</sub> (pyz)).....	26
Figura 1.9: Isotermas de Adsorção para MIL-53(Al) e MIL-53(Cr).....	27
Figura 1.10: Esquema representativo dos processos de pré-combustão, oxicomustão e pós-combustão na captura de dióxido de carbono.....	29
Figura 1.11: Estrutura otimizada da MIL-140A.....	34
Figura 1.12: Vista da subunidade inorgânica da MIL-140A formada ao longo do plano ac...	35
Figura 3.1: Análise de Bader. (a) Superfície de fluxo zero (b) Superfície de Bader.....	50
Figura 3.2: Esquema do método NEB mostrando a interpolação linear como caminho inicial para o MEP, em seguida as duas etapas de otimização e por fim o caminho convergido.....	54
Figura 4.1: Correlação entre os deslocamentos químicos isotrópicos $\delta_{iso}$ e a blindagem química isotrópica calculada $\sigma_{iso}$ para o núcleo de <sup>13</sup> C.....	57
Figura 5.1: Fragmentos da estrutura mostrando os tipos de átomos da MIL-140A. a) Vista dos ligantes. b) Vista da SBU.....	60
Figura 5.2: Comparação entre o difratograma de raios X do MIL-140A calculado com o experimental.....	62
Figura 5.3: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para o composto MIL-140A.....	63
Figura 5.4: Comparação entre os deslocamentos químico de <sup>13</sup> C experimental e simulado para a MIL-140A.....	64
Figura 5.5: Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) para a MIL-140A. (a) pDOS para os átomos de carbono, (b) pDOS para os átomos de oxigênio e...	67
Figura 5.6: Geometrias de adsorção após a otimização para as moléculas (a) H <sub>2</sub> , (b) CH <sub>4</sub> , (c) CO, (d) CO <sub>2</sub> e (e) N <sub>2</sub> no sólido MIL-140A.....	70

Figura 5.7: Geometrias de adsorção após a otimização para as moléculas (a) H <sub>2</sub> S, (b) C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S no sólido MIL-140A.....	72
Figura 5.8: Geometria de adsorção após a otimização para as moléculas (a) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> e (b) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O na MIL-140A.....	73
Figura 5.9: Representação do ângulo C-C-C medido para os ligantes da Diagonal 1, Diagonal 2 e Vertical.....	75
Figura 5.10: Diferença de densidade de carga eletrônica das moléculas (a) CO <sub>2</sub> , (b) H <sub>2</sub> S, (c) C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S, (d) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> e (e) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O adsorvidas na MIL-140A.....	77
Figura 5.11: Correlação entre a entalpia de adsorção experimental e a energia de adsorção simulada para o método vdW-DF e DFT-D2.....	79
Figura 5.12: Isotermas de Adsorção para as moléculas CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO e N <sub>2</sub> .....	81
Figura 5.13: (a) Molécula de água adsorvida na MIL-140A: H <sub>2</sub> O (b) Intermediário para a molécula de água dissociada (c) Molécula de água dissociada na MIL-140A:[OH] <sup>-</sup> [H] <sup>+</sup> .....	83
Figura 5.14: Caminho de reação calculado para a formação do intermediário MIL-140A:[OH] <sup>-</sup> [H] <sup>+</sup> a partir da reação de hidrólise do MIL-140A. As barreiras reacionais são calculadas pela variação da energia eletrônica, de acordo com a reação elementar R2.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Adsorventes empregados comercialmente em processos de separação e purificação.....	24
Tabela 4.1: Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos modelos de referência, em ppm.....	56
Tabela 5.1: Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e simulados para a MIL-140A.....	59
Tabela 5.2: Comparação entre as principais distâncias e ângulos na MIL-140A, dado em Å e em °, respectivamente.....	61
Tabela 5.3: Números de onda dos principais modos de absorção para a MIL-140A, UiO-66-(Zr) e ácido tereftálico, em $\text{cm}^{-1}$ .....	63
Tabela 5.4: Deslocamentos químico de $^{13}\text{C}$ do MIL-140A e do Ligante BDC, em ppm.....	65
Tabela 5.5: Cargas de Bader para a MIL-140A e $\text{ZrO}_2$ , em e.....	66
Tabela 5.6: Parâmetros geométricos para as moléculas, $\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ , $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ e $\text{N}_2$ isoladas e adsorvidas. Valores de distância e ângulos em Å e ° respectivamente.....	71
Tabela 5.7: Parâmetros geométricos para as moléculas, $\text{H}_2\text{S}$ e $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ isoladas e adsorvidas. Valores de distância e ângulos em Å e ° respectivamente.....	72
Tabela 5.8: Parâmetros geométricos relevantes para as moléculas, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ isoladas e adsorvidas. Os valores de distância e ângulos estão em Å e ° respectivamente.....	74
Tabela 5.9: Medidas dos ângulos dos anéis fenil após a adsorção das moléculas, em °.....	76
Tabela 5.10: Energias de adsorção calculadas com os métodos vdW-DF e DFT-D2 e as entalpias de adsorção experimentais, em $\text{kJ mol}^{-1}$ .....	78
Tabela 5.11: Parâmetros geométricos da molécula de água isolada e adsorvida. Os valores de distância e ângulos estão em Å e ° respectivamente.....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
COF	Rede Orgânica Covalente
DAMP	<i>Dynamique &amp; Adsorption dans les Matériaux Poreux</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFT-D2	Teoria do Funcional da Densidade com Dispersão
DOS	Densidade de Estados
DRX	Difração de raios X
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo
GIPAW	<i>Gauge Augmented Plane Wave</i>
GFQSI	Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
GPL	<i>General Public Licenses</i>
IRMOFs	Redes Metalorgânicas isoreticulares
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LDA	Aproximação da Densidade Local
MEP	Caminho de menor energia
MIL	Material do Instituto de Lavoisier
MOFs	Redes Metalorgânicas
NEB	<i>Nudged Elastic Band</i>
PAW	<i>Projected Augmented Wave</i>
PDOS	Densidade de Estados Projetada
PP	Pseudopotencial
revPBE	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof revisado</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMNES	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido
SBU	Unidade Secundária de Construção
vdW-DF	Funcional da densidade com van der Waals
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 REDES METALORGÂNICAS.....	14
1.2 ASPECTOS GERAIS DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	20
1.3 ADSORÇÃO, SELETIVIDADE E SEPARAÇÃO DE GASES EM MOFs.....	23
1.4 A RELAÇÃO COM AS QUESTÕES AMBIENTAIS.....	27
1.4.1 Captura e armazenamento de dióxido de carbono.....	28
1.4.2 Purificação por separação.....	30
1.4.3 Estocagem de gases.....	31
1.4.4 Plataforma de conversão e reciclagem de resíduos urbanos.....	32
1.5 MATERIAL NANOPOROSO CONSTITUÍDO POR ZIRCÔNIO E TEREFTALATO.....	33
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	37
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	38
3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	38
3.2 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	42
3.3 TEOREMA DE BLOCH.....	43
3.4 A OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA.....	44
3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	45
3.6 INTERAÇÕES DE DISPERSÃO.....	46
3.6.1 vdW-DF.....	4
3.6.2 DFT-D2.....	47
3.7 CÁLCULOS DE PÓS PROCESSAMENTO.....	48
3.7.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	48
3.7.2 Análise de Bader.....	49
3.7.3 Densidade de Estados e Densidade de Estados Projetada.....	51
3.7.4 Diferença de Densidade de Carga.....	52
3.7.5 Caminho de Reação.....	52
<b>4 METODOLOGIA ADOTADA</b> .....	55
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	59
5.1 ANÁLISE ESTRUTURAL.....	59
5.2 ANÁLISE DOS SÍTIOS.....	66

5.3 ANÁLISE DA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS.....	68
5.3.1 Distribuição preferencial das moléculas na MIL-140A.....	69
5.3.2 Energias de Adsorção e Seletividade.....	78
5.4 ANÁLISE DA ESTABILIDADE.....	82
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>86</b>
REFERÊNCIAS.....	88

## 1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, pesquisas envolvendo materiais porosos apresentaram um desenvolvimento em ritmo extraordinário devido ao interesse de pesquisadores em explorar as propriedades físicas provenientes da estrutura e da composição destes sólidos (CORMA, 1997). A porosidade confere propriedades importantes à esses materiais, tais como baixa densidade, elevada área superficial e cavidades de tamanhos específicos (FÉREY, 2001).

De acordo com a IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) os materiais porosos podem ser classificados segundo a dimensão de suas cavidades. Assim, são denominados como microporosos, quando o diâmetro do poro é menor do que 2 nm, mesoporosos, quando os diâmetros livres estão na faixa de 2 a 50 nm e macroporos, quando seus poros apresentam diâmetros livres superiores a 50 nm (HARRIS, 1998).

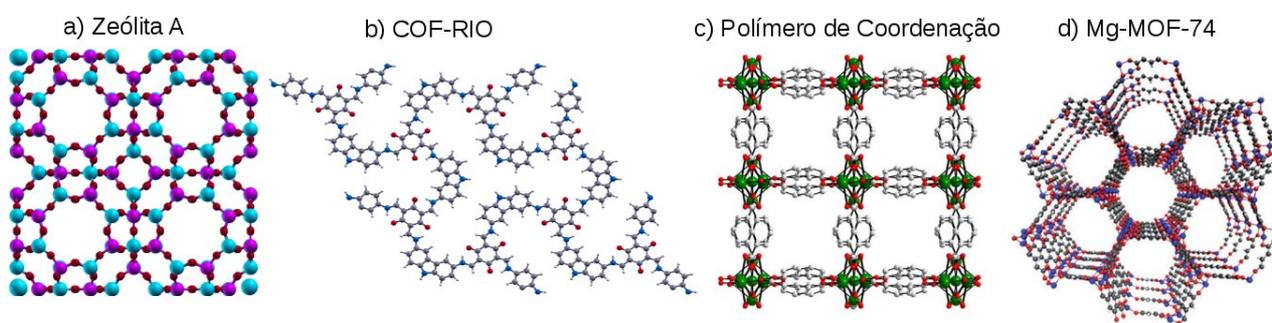
A crescente busca por materiais porosos também pode ser explicada devido à potencialidade desses materiais serem aplicados em problemas de caráter global, tais como, preservação do meio ambiente, mudanças climáticas e recursos energéticos (LI, 2013).

Dentre os materiais porosos inorgânicos, as zeólitas apresentam várias aplicações como adsorventes, tanto em processos de purificação como em processos de separação. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídas por uma rede tridimensional de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  e  $[\text{AlO}_4]$  interligados. Além das quarenta espécies naturais, outros materiais zeolíticos podem ser sintetizados variando a forma como as unidades secundárias de construção de Al e Si podem se ligar. No entanto, esses materiais são limitados devido à privação da variedade dos seus elementos constituintes e ao fato de apresentarem uma faixa estreita e uniforme de tamanho de poros (CHEETHAM, 2006).

Assim, houve um grande avanço na busca por materiais que apresentassem tamanho de poros ajustáveis e uma ampla variedade de propriedades e aplicabilidades. Dentre os materiais desenvolvidos estão estruturas poliméricas formadas por íons metálicos e ligantes orgânicos em ponte, denominados de polímeros de coordenação (BATTEN, 2009), fosfatos, sulfetos, cloretos e cianetos de metais de transição, desenvolvidos com base nas estruturas mais antigas de clatratos do tipo de Hofmann (POWELL, 1949) e redes orgânicas covalentes (COF, do inglês *covalent organic framework*) (GONÇALVES, 2016).

O desenvolvimento do conceito de química reticular e de sólidos porosos modulares desencadeou a síntese de estruturas bem definidas que unissem a estabilidade e direcionalidade das estruturas inorgânicas com a versatilidade de funcionalidade e reatividade dos ligantes orgânicos. Essa evolução deu origem à vasta classe de materiais porosos conhecidos como redes metalorgânicas (YAGHI, 1995; RAMOS, 2014). A Figura 1.1 representa a estrutura de alguns materiais porosos.

Figura 1.1: Representação estrutural de materiais porosos.



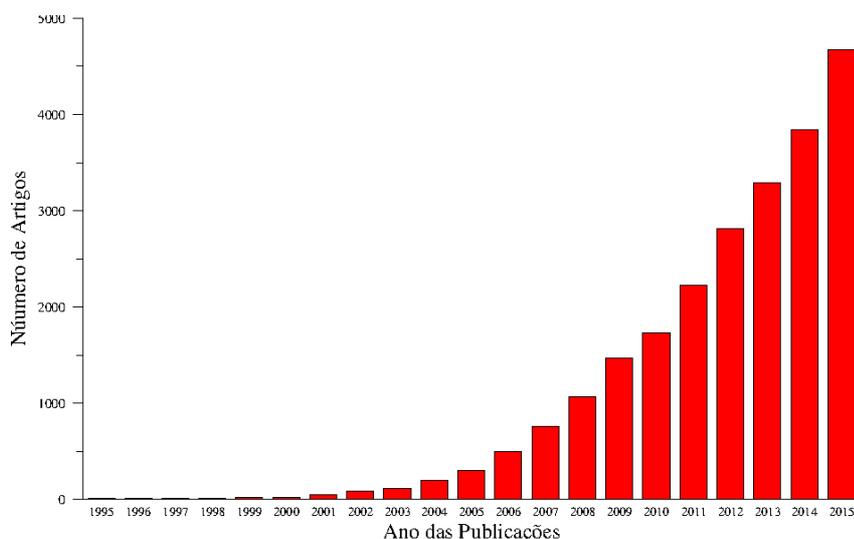
Fonte: a) e b) ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, c) e d) ADAPTADO DE KANG, 2014 e BAE, 2011, respectivamente.

## 1.1 REDES METALORGÂNICAS

As redes metalorgânicas (do inglês, metal organic frameworks, MOFs) são materiais porosos e cristalinos constituídos por uma extensa rede de íons ou agrupamentos metálicos (*clusters*), geralmente metais de transição coordenados a moléculas orgânicas multidentadas, em sua maioria, carboxilatos, bipyridinas, sulfonatos e fosfonatos (FÉREY, 2011). A estrutura desses materiais pode ser compreendida por meio da auto-organização que ocorre ao combinar a unidade secundária de construção (do inglês, secondary building unit, SBU), que representa a geometria do centro metálico, aos espaçadores orgânicos originando um arranjo infinito e periódico.

Em 1995, o termo “*metal-organic framework*” surgiu na literatura por meio da publicação de Yaghi *et al.* (YAGHI, 1995) relatando a síntese de uma rede polimérica formada pela coordenação de íons Cu(II) e moléculas de 4,4'-bipiridina dando origem ao material [Cu(4,4'-byp)<sub>1,5</sub>]NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1,25</sub>. Desde então, inúmeras investigações começaram a ser exploradas, sobretudo no que concerne às estruturas cristalinas, bem como à porosidade desses compostos (FÉREY, 2011). A prospecção científica utilizando a base de dados ISI Web of Science, apresentada na Figura 1.2, revelou 23206 periódicos científicos internacionais com a palavra-chave “*metal-organic frameworks*”. Destes, 16847 (72,0 %) foram publicados de 2011 até 2015, mostrando a relevância do tema.

Figura 1.2: Evolução do número total de trabalhos relacionados às MOFs, no período 1995-2015.



Nota: Dados coletados do ISI Web of Science em 25/01/2016.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

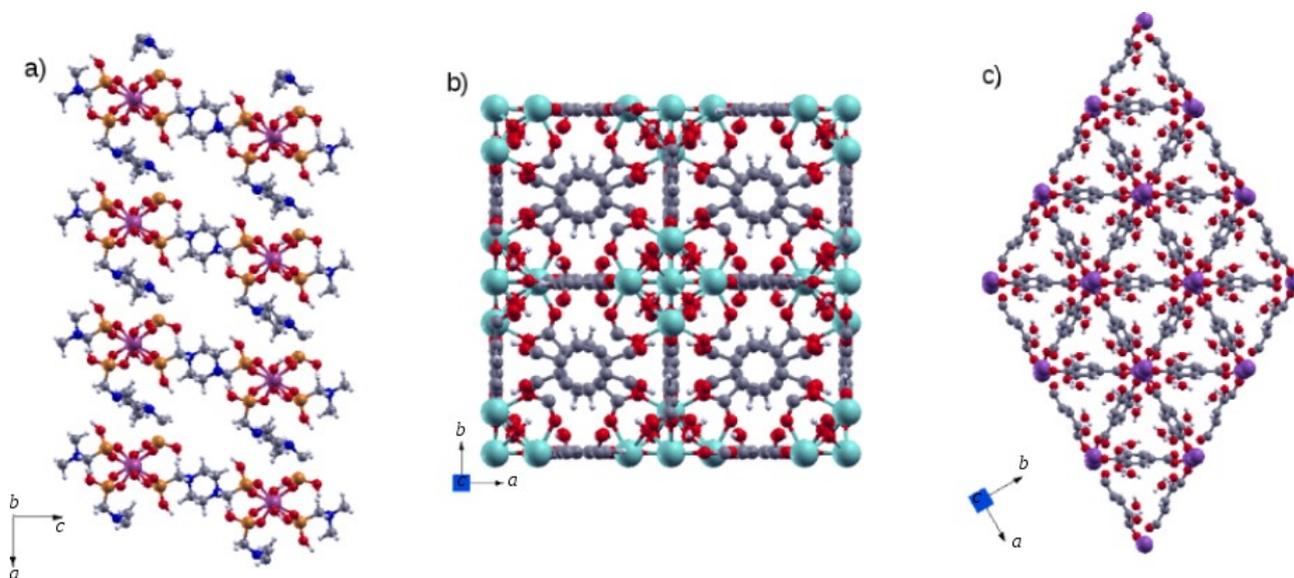
O grande avanço no número de estudos envolvendo as redes metalorgânicas levou a divisão de Química Inorgânica da IUPAC a iniciar em 2009 o projeto “*Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines*” (BATTEN, 2009) que levou a

publicação do artigo “*Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers*” (BATTEN, 2013). O documento aborda termos, definições e recomendações envolvendo os polímeros de coordenação, as redes de coordenação e as redes metalorgânicas. Sendo que, as orientações sugerem que uma MOF é um polímero de coordenação com cavidades em sua estrutura contendo “vazios” em potencial, sendo que tais “vazios” podem ser obtidos variando-se as condições do sistema, tais como, temperatura e pressão (BATTEN, 2013).

A diversidade da nomenclatura empregada para estes materiais pode ser justificada devido ao pouco tempo de descoberta e ao fato de ser um campo de pesquisa multidisciplinar envolvendo a química inorgânica, a química do estado sólido e a química de coordenação. Assim, as redes metalorgânicas são em sua maioria, denominadas com uma sigla indicando o tipo de material, a rede formada, as dimensões e conectividades, ou o laboratório em que o material foi sintetizado. Por exemplo, as MOFs sintetizadas no Instituto de Lavoisier em Versailles são denominadas com a sigla MIL (Material do Instituto de Lavoisier) seguida de um número de identificação, dentre elas: MIL-47 (BARTHELET, 2002), MIL-53 (SERRE, 2002), MIL-100 (HAMON, 2012), MIL-140 (GUILLERM, 2012).

Na síntese destes materiais os metais formam os “nós” atuando como um sítio de coordenação e as moléculas orgânicas funcionam como pontes (“hastes”) cedendo os elétrons na ligação coordenada com o centro metálico. Esta combinação dá origem a redes mono, bi ou tridimensionais com tamanhos de poro e formas bem diversificados. As características do ligante, ângulos de ligação, comprimento do ligante, quiralidade e a geometria do metal desempenham um papel crucial na estrutura resultante (RAMOS, 2014), como pode ser visto na Figura 1.3. Além disto, fatores como temperatura, extensão de solubilidade dos reagentes, concentração e pH das soluções contendo o metal e o ligante são extremamente importantes para se obter o arranjo desejado (YAGHI, 2003; FERREY, 2008).

Figura 1.3: Estrutura das MOFs: a) MIL-91(Al), b) UiO-66(Zr), c) Mg-gallate.



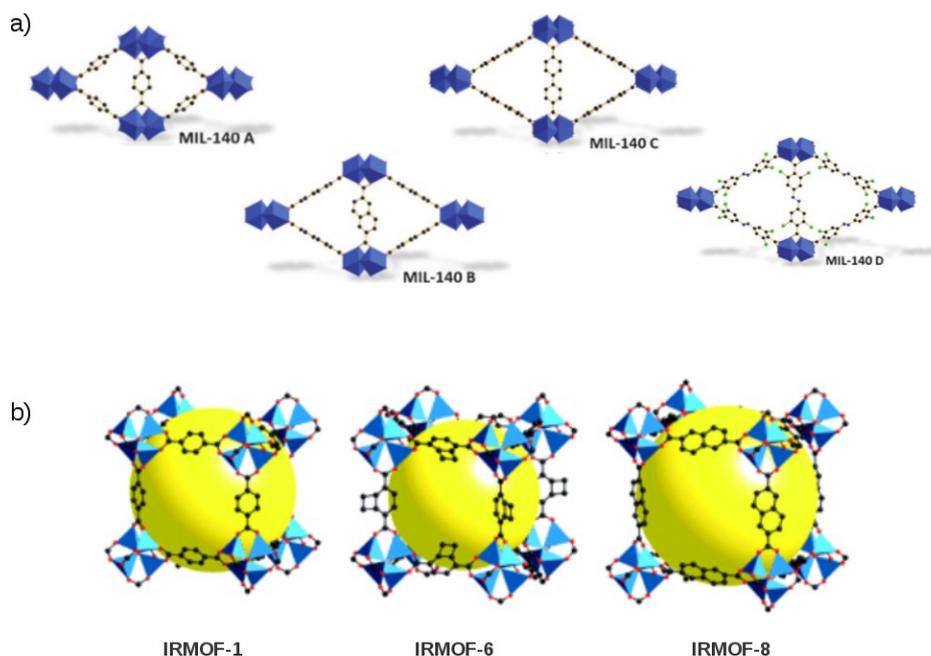
Fonte: ESTRUTURAS ADAPTADAS DE: a) SERRE, 2006; b) YANG, 2011 e c) COOPER, 2015.

As redes metalorgânicas agrupam características relevantes que as tornam únicas, tais como: alta porosidade, elevada área superficial interna, presença de sítios coordenadamente insaturados, sítios polinucleares, existência de forte interação metal-ligante orgânico, flexibilidade, capacidade de incorporar diversas moléculas, interação específica entre o sítio ativo e o substrato e hidrofobicidade ajustável (ROWSELL, 2005; VOGIATZIS, 2009, SCHNEEMANN, 2014; FÉREY, 2011; ZHAO, 2010). Assim, estes materiais possuem propriedades físico-químicas interessantes e potencial para serem utilizados em aplicações economicamente viáveis preenchendo uma lacuna entre catalisadores organometálicos superficiais não porosos, zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos (RAMOS, 2014).

Na literatura é possível encontrar MOFs com diâmetros de poros que podem variar de microporos a mesoporos. Um exemplo é a série de redes metalorgânicas isoreticulares (IRMOFs do inglês, isorecticular metal-organic frameworks) em que o ambiente químico dentro da cavidade pode ser ajustado para fins específicos de acordo com espaçador orgânico determinado, podendo ser funcionalizado com grupos polares, apolares ou volumosos (Figura 1.4). Essa versatilidade das

MOFs pode acarretar em uma variação de 56 a 91 % do volume livre do material poroso, densidade de 1,00 a 0,21 g/cm<sup>3</sup> e diâmetro do poro de 0,38 a 2,88 nm (FÉREY, 2008).

Figura 1.4: Ilustração das IRMOFs: (a) Série MIL-140A(Zr), (b) Série IRMOF-n.



Fonte: ESTRUTURAS ADAPTADAS DE: a) GUILLERM, 2012 e b) EDDAOUDI, 2002.

Estas arquiteturas têm atraído muita atenção devido à extensa gama de aplicações, como por exemplo, purificação, separação e estocagem de gases (MURRAY, 2009; KUPPLER, 2009). O potencial para armazenamento de gases vem sendo explorado visando estocar gases como, metano, hidrogênio e acetileno. Além disso, as MOFs podem ser aplicadas como peneiras moleculares, selecionando as moléculas que podem se difundir nos poros (CZAJA, 2009). Na purificação destaca-se a remoção de traços de água, enxofre, aminas, fosfinas, oxigenados e álcoois devido à elevada afinidade desses compostos, doadores de elétrons, com os sítios metálicos de coordenação disponíveis nos poros. Mueller *et al.* (MULLER, 2006) reportaram a captura de 10-15 ppm de enxofre do tetra-hidrotiofeno (THT) a partir de gás natural à temperatura ambiente. E por fim, na

adsorção seletiva tem-se a separação de gases como, criptônio e xenônio, metano e gás natural, hidrogênio e nitrogênio e dióxido de carbono de emissões gasosas (LI, 2009; LI, 2011).

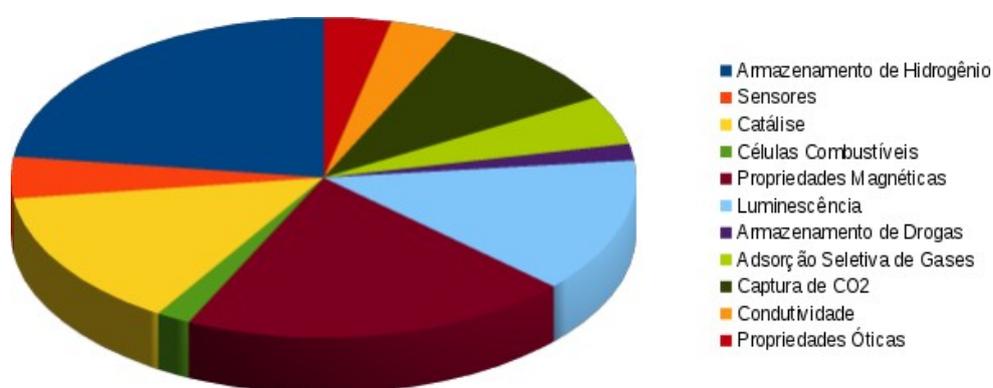
As MOFs também apresentam elevada aplicabilidade como catalisadores devido ao fácil acesso dos substratos aos centros ativos atuando principalmente em catálise assimétrica e enantioselectiva (KUPPLER, 2009). Em geral, as MOFs possuem uma elevada densidade de sítios catalíticos ativos, seja devido a sítios metálicos ou a grupos funcionais reativos. Diversos autores relataram a atividade catalítica das MOFs em reações de hidrogenação (MORI, 2005), oxidação, redução de nitrobenzeno, isomerização (ALAERTS, 2006), acetalização (GOMEZ-LOR, 2005), hidrodessulfurização e transesterificação (SEO, 2000). Outra vantagem desses sólidos se deve à capacidade de atuarem como matrizes hospedeiras incorporando metais, como Pd, Au, Ru, Cu, Pt, Ni, Ag, onde as nanopartículas metálicas adquirem a forma e o tamanho do poro (DHAKSHINAMOORTHY, 2012).

A incorporação de moléculas orgânicas chama a atenção para aplicações como excipientes na indústria farmacêutica, que abrangem o armazenamento de princípios ativos por meio da adsorção de medicamentos e sua posterior liberação gradativa. O desafio nesta área está em combinar uma porosidade regular e elevada com a presença de grupos orgânicos na rede a fim de acumular as vantagens de conseguir tanto uma elevada carga de fármaco quanto uma degradação gradativa do medicamento no organismo (HORCAJADA, 2006; VALLET-RÉGÍ, 2007).

Aplicações das MOFs envolvendo dispositivos de filmes ultrafinos, imagens biomédicas, sensores químicos, propriedades magnéticas e ótica não linear (MATSUDA, 2005; TANASE, 2011; HORCAJADA, 2011) estão cada vez ganhando mais importância. Esses materiais podem ser utilizados como sensores de reconhecimento molecular devido às mudanças de suas propriedades magnéticas (ferrimagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo) quando armazenam ou liberam moléculas visitantes de acordo com as transformações estruturais reversíveis (KITAGAWA, 2004). Esta sensibilidade está relacionada à existência de sítios de coordenação metálicos livres, o que também confere luminescência a esses materiais. Assim, as propriedades luminescentes dos lantanídeos vêm sendo exploradas no intuito de produzir materiais capazes de atuar como marcadores óticos (WEBER, 2012). Além disso, as MOFs podem ser empregadas visando obtenção de dispositivos eletrônicos cada vez menores, fornecendo uma nova geração de memórias para armazenamento de dados.

A Figura 1.5 mostra as principais aplicações das Redes Metalorgânicas segundo a prospecção científica realizada na base de dados ISI Web of Science. Dentre elas, nota-se que o armazenamento de hidrogênio, propriedades magnéticas e luminescência vêm sendo amplamente estudadas.

Figura 1.5: Ilustração envolvendo o estudo de diversas aplicações utilizando as MOFs.



Nota: Dados coletados do ISI Web of Science em 25/01/2016.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

## 1.2 ASPECTOS GERAIS DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO

A compreensão de processos de adsorção é extremamente importante para aplicações tecnológicas, tais como, armazenamento de gases, catálise, separação e purificação de misturas. A adsorção é um fenômeno onde há interação entre um componente na fase líquida ou gasosa (adsorbato) e uma superfície sólida (adsorvente) (ATKINS, 2008).

A adsorção pode ser classificada em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), de acordo com o tipo de interação existente entre o adsorbato e o adsorvente. Na adsorção física existe predominância da interação de longo alcance associada a forças

intermoleculares fracas, forças de van der Waals, que não acarretam em mudança significativa na densidade eletrônica das espécies envolvidas. A energia envolvida quando o adsorbato é fisicamente adsorvido é da mesma ordem de magnitude da entalpia de condensação, na faixa de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e as fracas interações são reversíveis, logo um pequeno aumento da temperatura leva à dessorção da espécie adsorvida e o adsorvente pode ser regenerado (ATKINS, 2008; FÉREY, 2011).

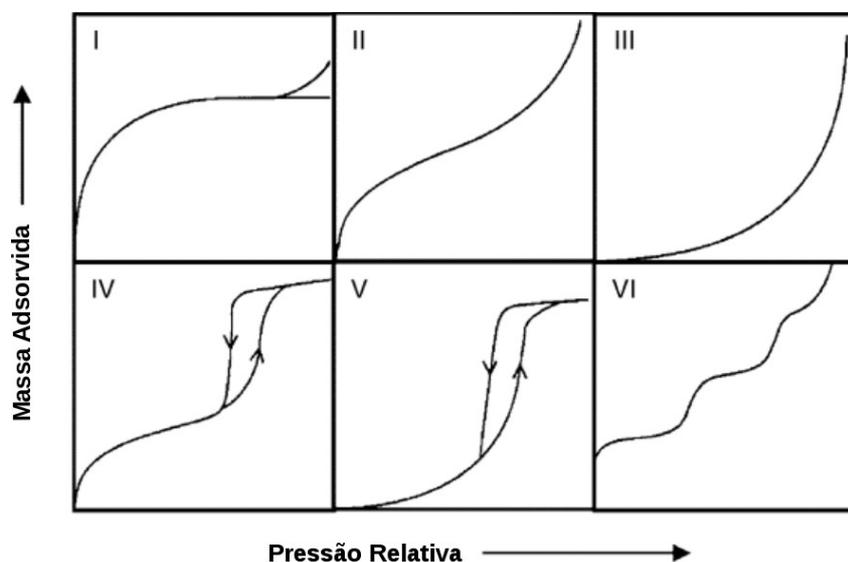
Aplicações envolvendo separação e purificação por adsorção normalmente se baseiam na adsorção física, devido à fraca interação envolvida neste processo, uma vez que os componentes adsorvidos podem ser recuperados por meio da dessorção (FÉREY, 2011; SERRE, 2007).

Na quimissorção ocorre uma forte interação entre o adsorbato-adsorvente devido à formação de uma ligação química. Neste processo a adsorção pode ser associativa, sem a decomposição da molécula adsorvida ou dissociativa, onde a espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a outras espécies. A energia liberada equivale à energia de uma ligação química, onde os valores são bem maiores que  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Exceto em casos especiais, a adsorção química é majoritariamente um processo exotérmico (ATKINS, 2008; FÉREY, 2011).

A relação de equilíbrio entre um gás que se adsorve num sólido pode ser expressa pela função isoterma de adsorção que relaciona a quantidade de gás adsorvido com a pressão ou concentração do adsorbato numa dada temperatura (ROUQUEROL, 2013). Normalmente, os dados são apresentados relacionando a quantidade adsorvida, massa do adsorbato com a massa do adsorvente, onde essa relação pode ser transformada em volume/massa ou volume/volume. Assim, as informações que podem ser obtidas de uma isoterma de adsorção são a quantidade máxima de gás que o substrato pode adsorver e a posterior facilidade de dessorção desses gases pelo processo inverso (MA, 2007; MATSUDA, 2005).

As isotermas podem ser classificadas em vários tipos, dependendo de características como, a energia envolvida no processo (adsorção física ou química), o tamanho dos poros do material adsorvente (micro, meso ou macroporo) e o número de camadas adsorvidas (ARANOVICH, 1998; DONOHUE, 1998). Existem seis isotermas de adsorção que descrevem a relação entre a estrutura porosa e o tipo de adsorção e são classificadas segundo a IUPAC como tipos I, II, III, IV, V e VI, ilustrado na Figura 1.6. Essas curvas indicam a forma como ocorre a adsorção do adsorbato sobre o adsorvente, se a purificação, ou seja, a dessorção pode ser requerida e fornece uma estimativa da quantidade máxima de adsorbato que foi adsorvida.

Figura 1.6: Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.



Fonte: ADAPTADO DE DONOHUE, 1998.

Observando as isotermas da Figura 1.6 nota-se que inicialmente a quantidade de gás adsorvido aumenta com o aumento da pressão de gás livre (adsorbato). Em seguida em uma determinada pressão relativa, a curva se estabiliza mostrando que o substrato atingiu seu limite máximo de adsorção, ou seja, mesmo com o aumento da pressão de gás adsorbato, a quantidade de gás adsorvido não aumenta. Entretanto com o aumento da pressão a curva volta a crescer devido principalmente à mudança de fase do gás no substrato (DONOHUE, 1998).

A isoterma do tipo I é característica de uma elevada taxa de adsorção em baixa pressão relativa com posterior saturação em pressões elevadas. São normalmente obtidas para sólidos microporosos tais como, carvão ativado, zeólitas e óxidos porosos (ROUQUEROL, 2013; MILLWARD, 2005). A isoterma do tipo II mostra um crescimento acentuado em baixa pressão relativa, diferentemente da isoterma do tipo I que chega em um patamar estável. Essa curva, usualmente descreve os adsorventes mesoporosos, em sua maioria: materiais lamelares (LI, 2003; ALMEIDA, 2009).

A forma convexa em toda a faixa de pressão relativa denomina a isoterma do tipo III, sendo que essa isoterma não é muito comum. A sua forma pode ser explicada pelo fato de que as

interações adsorvente-adsorbato são mais fracas do que a interação adsorbato-adsorbato. O que justifica a pequena taxa de adsorção a baixas pressões e o relativo aumento, à medida que a pressão relativa se torna maior, devido ao início da interação com o sólido (ROUQUEROL, 2013). Essa curva é geralmente observada para materiais macroporoso ou não-poroso, um exemplo é dado pela interação entre vapor de água e carvão ativado (KIM, 2003).

A isoterma do tipo IV caracteriza substratos que apresentam forte interação com o adsorbato, onde a parte inicial da curva possui o mesmo comportamento da isoterma do tipo II. Essa isoterma descreve uma vasta gama de adsorventes industriais mesoporosos, como as sílicas e as aluminas. A curva do tipo V também é convexa como a isoterma do tipo III. A diferença entre elas está na maior porosidade do adsorvente na isoterma do tipo V. E por fim, a isoterma do tipo VI representa a adsorção em multicamadas de gases nobres em sólidos uniformes, como por exemplo a adsorção de criptônio ou argônio sobre grafite. Nessa adsorção cada camada é adsorvida em uma determinada faixa de pressão relativa, formando dois ou mais patamares (KANEKO, 1997).

Sabe-se que a capacidade de adsorção depende da pressão de equilíbrio, temperatura, dimensão dos poros, natureza do adsorbato e interação entre adsorbato e adsorvente. Assim, o material poroso ideal para aplicações envolvendo adsorção é aquele que adsorve a maior quantidade de gás com a menor pressão de gás adsorbato possível. Entretanto a grande dificuldade é identificar materiais adsorventes técnica e economicamente viáveis, uma vez que eles devem apresentar fácil regenerabilidade e estabilidade ao serem submetidos a variações de temperatura e pressão e resistência na presença de vapor d'água (FÉREY, 2011).

### 1.3 ADSORÇÃO, SELETIVIDADE E SEPARAÇÃO DE GASES EM MOFs

A crescente demanda por aplicações industriais que visam procedimentos ambientalmente benignos, baixo custo e economia de energia fazem com que a adsorção seletiva e separação de gases sejam amplamente estudadas. A adsorção seletiva ocorre quando duas ou mais substâncias apresentam afinidades distintas com a superfície de um adsorvente sob determinadas condições. Já o processo de separação dos componentes que se encontram adsorvidos pode ser alcançado após a adsorção seletiva. Contrário ao processo de adsorção, a separação não é

normalmente um processo espontâneo. Consequentemente, muitas vezes exige um grande consumo de energia, o que vem estimulando muitos interesses nesta área de pesquisa (YANG, 2013a).

Diversos materiais têm desempenhado um papel importante na separação a base de adsorção, dentre eles: zeólitas, peneiras moleculares de carbono, carvão ativado, nanotubos de carbono e sílica gel. Algumas dessas estruturas já vêm sendo comumente utilizadas como adsorventes comerciais para a separação e purificação de gases na indústria (SIRCAR, 2006), como mostra a Tabela 1.1

Tabela 1.1: Adsorventes empregados comercialmente em processos de separação e purificação.

Adsorvente	Informação sobre os poros	Aplicações
Sílica gel	20 ~ 30 Å Mesoporos	Produção de H <sub>2</sub> a partir da recuperação de vapores de solventes em refinarias
Carvão ativado	2 ~ 100 Å Micro e mesoporos	Remoção de VOC (compostos orgânicos voláteis)
Peneiras moleculares de carbono	2 ~ 5 Å Micro e mesoporos	Produção de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a partir de gás de aterros sanitários
Zeólitas (A, X, mordenita, entre outras)	3 ~ 10 Å Mesoporos	Separação de parafinas normais de isoparafinas e hidrocarbonetos cíclicos

Fonte: ADAPTADO DE SIRCAR, 2006.

Em particular, as MOFs apresentam características promissoras, como estrutura robusta devido à forte interação metal-ligante, tamanho e forma de poros ajustáveis e alta área superficial. Portanto, estes materiais são excelentes candidatos para aplicações relacionadas a adsorção seletiva de gases (KUPPLER, 2009; FÉREY, 2011).

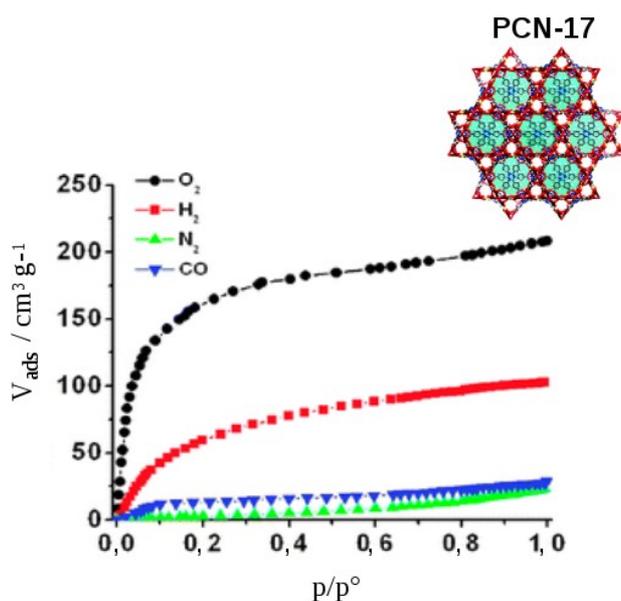
Os principais mecanismos na adsorção seletiva de gases em MOF são: (1) efeito de crivagem molecular, neste caso os compostos são separados devido ao tamanho ou forma, onde, determinados componentes da mistura de gases são impedidos de entrar nos poros de um adsorvente enquanto a outros componentes é permitida a entrada; (2) efeito de equilíbrio termodinâmico, devido a diferentes interações adsorbato/adsorvente, assim ocorre a adsorção preferencial de certos componentes em detrimento de outros e (3) efeito cinético, devido a diferentes taxas difusoras, onde

certos componentes se adsorvem mais rapidamente do que outros componentes. É importante ressaltar que estes efeitos são capazes de trabalhar de forma cooperativa ou independente (LI, 2009).

Um processo geral de separação de gás ou de purificação inclui a passagem de uma mistura gasosa através de uma coluna carregada com adsorventes. Este é, então, seguido pela dessorção do componente adsorvido de modo que o adsorvente possa ser reutilizado. A dessorção pode ser obtida através da redução das pressões parciais dos componentes adsorvidos na fase gasosa, seja por redução da pressão total ou fazendo fluir uma porção do gás do produto sobre o adsorvente sem aquecimento (LI, 2009).

A adsorção seletiva de gases baseada no efeito de crivagem molecular tem sido demonstrada em várias MOFs (LI, 2009). Um exemplo é a PCN-13 ( $\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{DMF}$ ) que possui o poro hidrofóbico cúbico ( $3,5 \text{ \AA} \times 3,5 \text{ \AA}$ ) com um volume de  $0,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . A adsorção de moléculas neste material é ditada pelo diâmetro das molécula, a Figura 1.7 ilustra a ordem de seletividade das moléculas  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ . Assim, este material pode ser aplicado na separação de misturas contendo  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , o mesmo ocorre para misturas contendo  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  (MA, 2007).

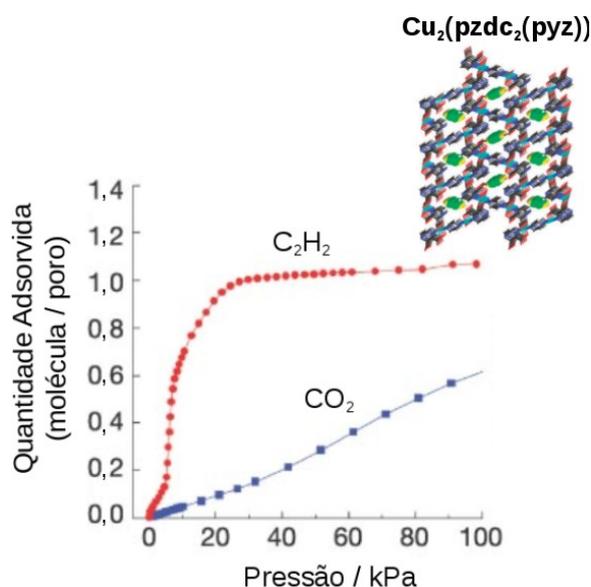
Figura 1.7: Isotermas de Adsorção para a PCN-17.



Fonte: ADAPTADO DE MA, 2007.

No mecanismo de adsorção seletiva envolvendo o efeito de equilíbrio termodinâmico ou o efeito cinético, a seletividade está relacionada com as propriedades do adsorbato (polaridade, momento de quadruplo e ligação de hidrogênio) e com as propriedades da superfície dos poros. A MOF  $\text{Cu}_2(\text{pzdc}_2(\text{pyz}))$  tem uma estrutura formada por poros 1D de 4 a 6 Å, em que a superfície porosa contém átomos de oxigênio que pode atuar como sítios básicos de adsorção. As isotermas de adsorção de gases  $\text{C}_2\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  mostram que este material pode adsorver  $\text{C}_2\text{H}_2$  mais facilmente do que  $\text{CO}_2$  a baixa pressão e temperatura ambiente. Logo, este material é capaz de separar  $\text{C}_2\text{H}_2$  a partir de uma mistura de gases contendo  $\text{CO}_2$ . A seletividade para o acetileno se deve a maior interação com a superfície devido as ligações de hidrogênio entre as moléculas de  $\text{C}_2\text{H}_2$  e os átomos na superfície dos poros da MOF (MATSUDA, 2005).

Figura 1.8: Isotermas de Adsorção para a  $\text{Cu}_2(\text{pzdc}_2(\text{pyz}))$ .

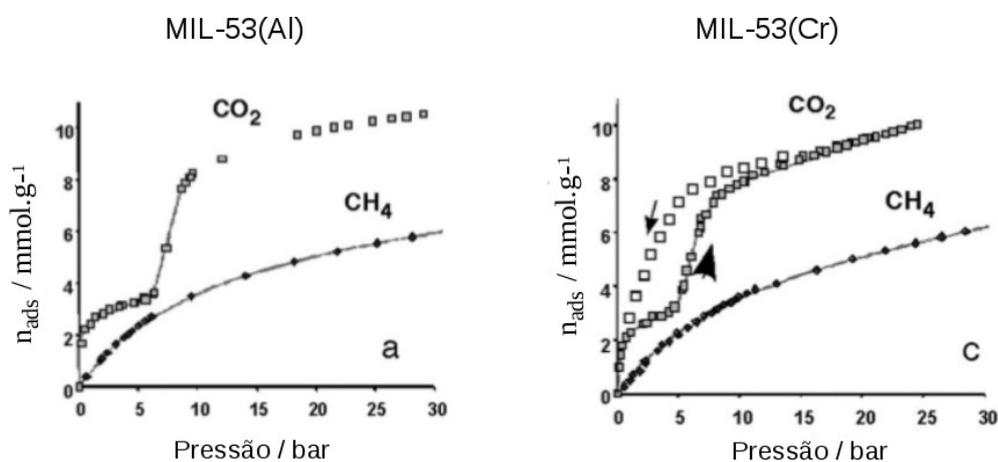


Fonte: ADAPTADO DE MATSUDA, 2005.

A isotermas de adsorção para as MOFs denominadas MIL-53, contendo alumínio ou cromo, apresentam um comportamento similar, onde ambas são seletivas para o dióxido de carbono. Isso pode ser explicado pelo fato da molécula de  $\text{CO}_2$  ter um momento de quadrupolo ( $-1,4 \times 10^{-35} \text{ C}$

m) capaz de induzir interações específicas com os adsorventes, já a molécula de  $\text{CH}_4$  não apresenta momento de quadrupolo significativo. A Figura 1.9 mostra as isotermas obtidas para a adsorção de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  na MIL-53 (Cr, Al). As isotermas de adsorção obtidas para o gás metano (tipo I) são típicas daquelas obtidas para zeólitas e carvões ativados, já as isotermas para dióxido de carbono, são do tipo II quando o adsorvente é a MIL-53(Al) e do tipo IV para a MIL-53(Cr) (BOURRELLY, 2005).

Figura 1.9: Isotermas de Adsorção para MIL-53(Al) e MIL-53(Cr).



Fonte: ADAPTADO DE BOURRELLY, 2005.

#### 1.4 A RELAÇÃO COM AS QUESTÕES AMBIENTAIS

Nos últimos anos, registrou-se um grande aumento na população mundial, acarretando um crescente consumo energético. Estima-se que tal consumo irá aumentar, aproximadamente, 50 % até 2030 (HOCHBAUM, 2010). Dentre os principais combustíveis fósseis queimados estão o petróleo, gás natural e carvão, utilizados na produção de eletricidade, uso industrial e transporte (QIU, 2014).

A preocupação com o planeta, envolvendo as questões ambientais, como a preservação do meio ambiente, vêm sendo cada vez mais discutida a nível mundial, gerando acordos e protocolos com o intuito de controlar os índices dos principais agentes poluidores. Assim, a utilização de energia limpa, não poluente, está entre os aspectos mais importantes para o desenvolvimento sustentável (STEWART, 2005).

#### **1.4.1 Captura e armazenamento de dióxido de carbono**

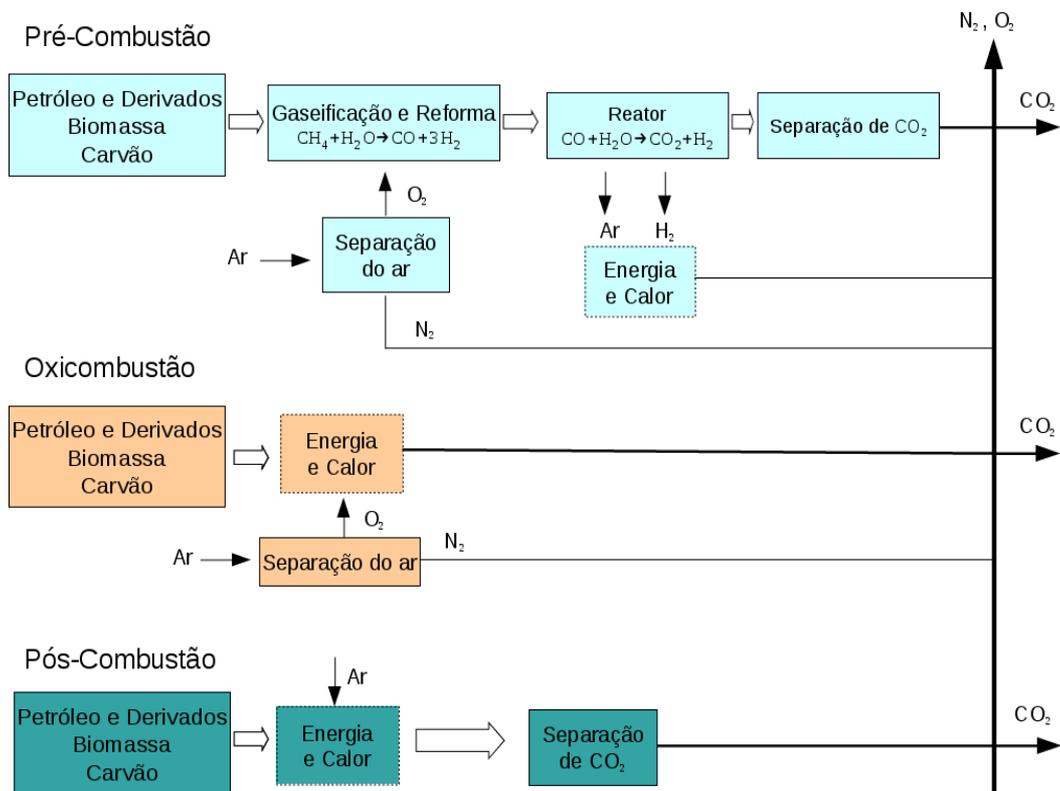
O nível crescente de CO<sub>2</sub> na atmosfera é um assunto de preocupação pública generalizada associado ao aquecimento global, efeito estufa e as mudanças climáticas. Gases de combustão emitidos a partir de usinas que funcionam com combustíveis fósseis à base de carbono é uma fonte primária que agrava este problema climático (QUADRELLI, 2007). Sabe-se que o consumo energético é proporcional ao crescimento da população, assim, estima-se que no ano de 2100, a atmosfera poderá conter até 570 ppmv de CO<sub>2</sub>, provocando um aumento médio da temperatura global de 1,9 °C (STEWART, 2005). Para diminuir o seu impacto sobre o meio ambiente, a emissão de CO<sub>2</sub> antropogênico dos gases de combustão pode ser minimizada por sua captura na pré-combustão, oxi-combustão ou pós-combustão.

Na pré-combustão, conhecida também como gaseificação, oxidação parcial ou reforma, a captura de CO<sub>2</sub> é dada antes da queima do combustível. O processo envolve a reação de um combustível primário com oxigênio ou ar para produzir H<sub>2</sub>. O combustível então gaseificado é composto principalmente por CO e H<sub>2</sub> que é conhecido como gás de síntese (syngas). Posteriormente, a mistura passa por um reator catalítico, onde o CO reage com o vapor d'água sendo transformado total ou parcialmente em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Assim, o CO<sub>2</sub> pode ser armazenado e o hidrogênio utilizado adiante na combustão “limpa” originando como subproduto apenas o vapor d'água (FIGUEROA, 2008).

Na oxi-combustão o combustível é queimado em uma corrente rica de oxigênio quase puro usando separação criogênica ou membranas. Os produtos formados após a combustão são CO<sub>2</sub>, em alta concentração, e vapor de água que podem ser separados por condensação. A desvantagem deste processo está na necessidade de usar oxigênio puro ao invés de ar (FIGUEROA, 2008 ).

A captura pós-combustão consiste na remoção de CO<sub>2</sub> de efluentes gasosos resultantes da combustão de combustíveis fósseis ou de biomassa, usualmente, por absorção química, utilizando como solvente aminas, dentre elas a monoetanolamina. Essa tecnologia é bem conhecida, porém usada de forma limitada devido a necessidade de uma corrente gasosa com baixa concentração de CO<sub>2</sub> (~ 0,15 atm). Essa dificuldade técnica incentiva o desenvolvimento de materiais capazes de adsorver o CO<sub>2</sub>, uma vez que, a captura na pós-combustão apresenta um grande potencial, podendo ser adaptadas em diversas unidades existentes, as quais respondem por dois terços das emissões de CO<sub>2</sub> no setor de energia (FIGUEROA, 2008). O esquema da Figura 1.10 mostra os processos de captura de CO<sub>2</sub> antropogênico relatados acima.

Figura 1.10: Esquema representativo dos processos de pré-combustão, oxicomustão e pós-combustão na captura de dióxido de carbono.



Fonte: ADAPTADO DE FIGUEROA, 2008.

Os processos que envolvem a captura e o armazenamento de CO<sub>2</sub> são difíceis de serem realizados devido ao elevado custo e viabilidade técnica reduzida. Assim, o grande desafio está em conseguir alternativas mais eficientes e economicamente viáveis para a adsorção seletiva de CO<sub>2</sub> a partir de uma série de gases (LI, 2009). Estudos recentes têm afirmado que as MOFs poderiam servir como uma plataforma ideal para a remoção de CO<sub>2</sub>, do gás natural, gás de síntese, biogás e gás de combustão (YANG, 2013b).

#### **1.4.2 Purificação por separação**

A poluição causada pela liberação de gases poluentes a base de enxofre é atualmente um sério problema ambiental. A combustão de combustíveis fósseis que contém enxofre, como o carvão e o óleo combustível dão origem aos óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>). Esses poluentes são causadores da chuva ácida, modificadores da acidez do solo e responsáveis por problemas respiratórios e cardiovasculares nos seres humanos, além de serem venenos para os catalisadores presente em diversos processos de refino (MARTINS, 2002). Além disso, a presença de compostos de enxofre nas refinarias é altamente indesejável uma vez que resulta na corrosão dos equipamentos e também são responsáveis por reduzir o desempenho dos motores (DAUDIN, 2007).

De acordo com a resolução n° 40 da Portaria da ANP (Agência Nacional do Petróleo) (PORTARIA ANP, 2013) o teor de enxofre na gasolina comercial deve ter limite máximo de 50 ppm. Para reduzir a taxa de enxofre a indústria petrolífera atualmente utiliza o processo de hidrodessulfurização. A hidrodessulfurização é o método convencional que utiliza H<sub>2</sub> para decompor os compostos sulfurados, como mercaptanas, tiofeno, entre outros. Porém, nesse processo são requeridas condições severas tais como temperaturas de 300 a 430 °C e altas pressões que podem chegar a 2x10<sup>7</sup> Pa, obtendo-se uma perda razoável da octanagem do combustível. Além disso, há um consumo alto de hidrogênio e os catalisadores utilizados apresentam elevado custo (DAUDIN, 2007).

Assim, a redução do teor de enxofre é um dos pontos mais importantes na evolução das especificações dos derivados do petróleo em geral. Uma alternativa viável a fim de obter níveis desejáveis para o teor de enxofre seria o uso do processo de adsorção para remover seletivamente estes compostos dos combustíveis líquidos, uma vez que a adsorção pode ser realizada a altas

temperaturas e pressão atmosférica. Portanto, o emprego das MOFs atuando em conjunto com procedimentos de hidrorrefino na remoção de traços destes compostos conduziria um avanço no refino de petróleo (MUELLER, 2006; CZAJA, 2009).

### 1.4.3 Estocagem de gases

O desenvolvimento da tecnologia de célula a combustível tem crescido nos últimos 40 anos na busca por combustíveis alternativos e eficientes capazes de complementar ou substituir o uso de combustíveis nocivos ao meio ambiente. De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos o hidrogênio poderá se tornar o maior recurso energético no futuro (US DEPARTMENT OF ENERGY, 2014). O hidrogênio vem sendo cada vez mais utilizado na composição de componentes eletrônicos, farmacêuticos, adubos, fertilizantes e nos processos de hidrorrefino. Desde 2003 já circulam em alguns países, veículos movidos a hidrogênio, acredita-se que em poucos anos já teremos geradores de energia nas indústrias e residências funcionando a base desse gás.

Diversos esforços têm sido realizados na busca de combustíveis alternativos para complementar ou substituir a gasolina e o diesel amplamente utilizado em aplicações veiculares. Em particular, entre os combustíveis alternativos, o hidrogênio é um portador atraente de energia porque é livre de carbono, está disponível em abundância podendo ser obtido de diversas fontes, tem excepcional densidade de energia em massa e elevada eficiência energética. Infelizmente, o hidrogênio é um gás extremamente volátil sob as condições ambientes e possui densidade de energia volumétrica demasiadamente baixa para aplicações práticas. Neste sentido, o desenvolvimento de veículos movidos a hidrogênio e eletrônicos portáteis exigirá novos materiais que possam armazenar hidrogênio de forma rápida e reversível a temperatura ambiente e pressões relativamente baixas, com volume pequeno, baixo peso e densidade igual ou maior à do hidrogênio líquido (ZHAO, 2008; MURRAY, 2009).

No Brasil, o uso do hidrogênio ainda é reduzido, porém o país se destaca na produção do mesmo para fins industriais. A produção é dada principalmente através da reforma de vapor e eletrólise da água (ARAUJO, 2014). Assim, o principal desafio do Brasil está em planejar e

desenvolver pesquisas que conduzam a utilização de hidrogênio para complementar a matriz energética.

Além do gás hidrogênio, gás natural (GN) possui elevado potencial energético para ser utilizado com o combustível (MA, 2008). O GN é uma mistura constituída em sua maior parte de metano. No Brasil, a descoberta tardia de reservas fez o uso do GN ser uma prática recente. Somente nos últimos anos, a produção e a oferta interna dessa fonte de energia apresentou um crescimento mais significativo. Apesar do GN ser um recurso natural não renovável ele apresenta algumas vantagens, são elas: ecologicamente atrativo devido a sua queima mais limpa, ampla disponibilidade e confere maior vida útil aos equipamentos (MUELLER, 2006; KUPPLER, 2009).

De fato já existe um consumo significativo deste gás, porém, a falta de um sistema de armazenamento eficiente, econômico e seguro é um dos principais obstáculos técnicos que impedem os veículos conduzidos com GN de concorrer com os tradicionais (MA, 2008). Uma alternativa para simplificar este procedimento é armazenar o gás natural em baixas pressões (< 40 bar) na sua forma adsorvida. Esta técnica certamente teria boa relação entre o custo de compressão e capacidade de armazenamento se comparado ao gás natural comprimido (LOZANO-CASTELLO, 2002; GETMAN, 2011). Para estes fins, o desenvolvimento de materiais porosos para a estocagem de gás metano poderia contribuir para a ampliação de sua utilização como fonte energética no Brasil tornando o processo reprodutível, mais seguro e prático.

#### **1.4.4 Plataforma de conversão e reciclagem de resíduos urbanos**

Em outro âmbito, o ácido acético é intermediário na produção de grande número de produtos com diversas aplicações, tais como, corantes, preparação da seda artificial, fabricação de inseticidas e na indústria farmacêutica (BASTOS, 2010), além de ser usado na obtenção direta de ésteres de acetato, acetato de vinila, anidrido acético e ácido cloroacético. Além disso, alguns métodos de pré-tratamento e hidrólise de material celulósico gera subprodutos que muitas vezes inibem a fermentação microbiana. Assim, a recuperação e purificação do ácido acético gera um alto custo para este processo (OGEDA, 2010).

Neste contexto, as redes metalorgânicas podem ser utilizadas como plataformas em diversas reações envolvendo o ácido acético, seja como catalisador, produto ou reagente (JUAN-ALCAÑIZ, 2010; PHAN, 2011).

O acetaldeído é um dos compostos carbonílicos mais abundantes na atmosfera urbana devido a processos de sua combustão incompleta proveniente de refinarias, fornos de cimento, serralherias, fábricas de papel e veículos. O principal uso deste aldeído é como intermediário na fabricação de outras substâncias, tais como ácido acético, piridina, ésteres, polímeros e derivados halogenados. Além disso, o mesmo pode ser utilizado na fabricação de corantes de anilina, aromatizantes de alimentos, espelhos de prata, plásticos, borracha sintética, desinfetantes, medicamentos, explosivos e resinas fenólicas (VIEIRA, 2012).

O acetaldeído presente na atmosfera é degradado por reação com radicais hidroxila. Já na água ou no solo a sua decomposição ocorre por meio de microrganismos ou quando não adere bem ao solo, o mesmo é lixiviado para a água subterrânea. Assim, visando a recuperação de resíduos urbanos, as redes metalorgânicas podem atuar como filtros em indústrias capturando o acetaldeído lançado no meio ambiente no intuito de reciclá-lo (VIEIRA, 2012; SILVA, 2013).

Para que as aplicações mencionadas sejam viáveis é importante ressaltar que um adsorvente adequado para atuar em processos industriais deve apresentar: rede cristalina estável quando submetido a temperatura e umidade, elevado tamanho de poro e área superficial, fácil processo de ativação para obter poros vazios, seletividade para a molécula desejada, síntese simples, reprodutibilidade e baixo custo (WRIGHT, 2008; HASAN, 2015).

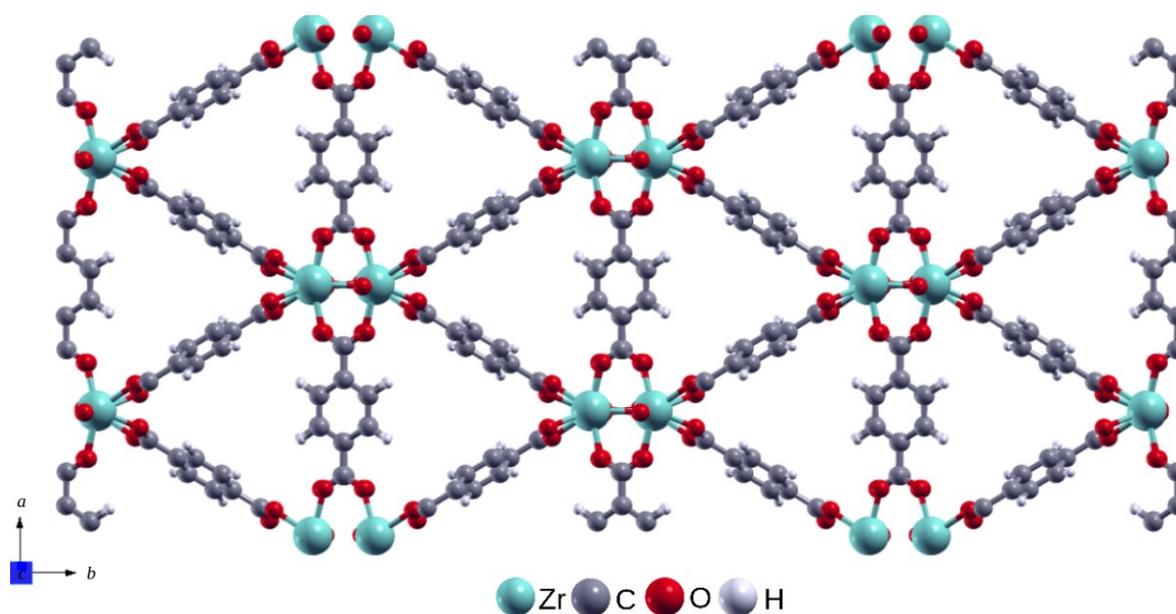
## 1.5 MATERIAL NANOPOROSO CONSTITUÍDO POR ZIRCÔNIO E TEREFTALATO

Recentemente, as MOFs formadas por metal tetravalente e ligante carboxilato ganharam muita atenção (CAVKA, 2008; RAMSAHYE, 2014). A elevada afinidade do zircônio com os ligantes carboxilatos faz com que estes materiais sejam mais resistentes às condições externas apresentando porosidade permanente, grande volume de poro acessível, alta performance de regeneração à temperatura ambiente e resistência química e mecânica (CAVKA, 2008; RAMSAHYE, 2014; FURUKAWA, 2014). Além dessas propriedades, as MOFs formadas com o

metais de transição têm demonstrado bons resultados para a captura e separação de gases (HAMON, 2012).

Guillerm *et al.* publicaram em 2012 a síntese e a caracterização da série isoreticular MIL-140(Zr) (GUILLERM, 2012). Dentre as quatro estruturas sintetizadas, o presente trabalho foi realizado utilizando a MIL-140A. Esta MOF, cuja fórmula mínima é  $Zr_8O_8(O_2C-C_6H_4-CO_2)_8$ , apresenta em sua estrutura o metal de transição zircônio e o ligante orgânico BDC (1,4-benzenodicarboxilato ou  $-OOC-C_6H_4-COO-$ ). A MIL-140A possui área superficial de  $415\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , diâmetro de poro de aproximadamente  $3,2\text{ \AA}$ , formando as cavidades microporosas. Seus poros são conhecidos como calhas, devido ao acesso à superfície interna ser restrito por janelas triangulares, delimitando os canais 3D que se estendem ao longo do plano *ab* como mostra a Figura 1.11.

Figura 1.11: Estrutura otimizada da MIL-140A.

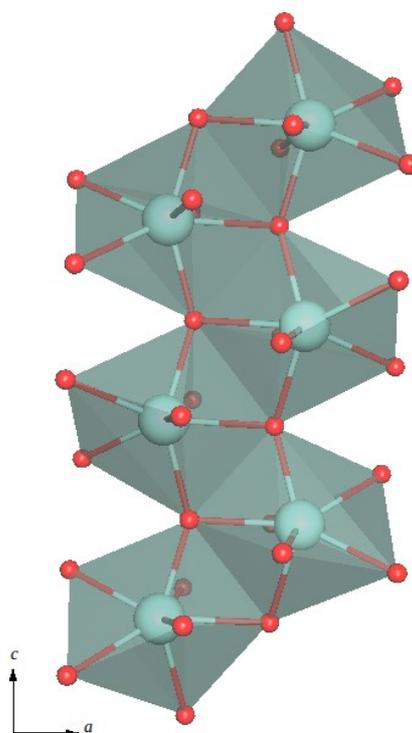


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A estrutura da MIL-140A contém a unidade secundária de construção (SBU) formada por uma dupla cadeia infinita devido à repetição de poliedros de óxidos de zircônio como ocorre na

Zircônia monoclinica (KRÁLIK, 1998). A Figura 1.12 mostra que a SBU possui cada átomo de zircônio coordenado a sete átomos de oxigênio, onde três destes átomos estão em ponte com os átomos de zircônio pelo grupo  $\mu_3\text{-O}$  e os outros quatro são provenientes do grupo carboxilato do tereftalato.

Figura 1.12: Vista da subunidade inorgânica da MIL-140A formada ao longo do plano *ac*.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Embora a literatura indique a existência de 20.000 arquiteturas de MOFs registradas no banco de dados da *Cambridge Structural* (BURTCH, 2014), ainda é necessário um grande esforço a fim de explorar as aplicabilidades desses materiais, cujo desempenho e durabilidade justifiquem uma transição na tecnologia atual. Assim, o presente estudo faz parte de uma colaboração envolvendo o Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces (GFQSI) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e o grupo *Dynamique & Adsorption dans les Matériaux Poreux (DAMP)*,

sediado no Instituto *Charles Gerhardt da Université de Montpellier 2* (UM2) via projeto CAPES/COFECUB n° 778/13.

A alta afinidade do zircônio com o oxigênio do tereftalato e a estrutura compacta desta SBU sugere uma elevada estabilidade química e térmica deste material (GUILLERM, 2012). Portanto, espera-se que a MIL-140A apresente propriedades promissoras para ser utilizada em aplicações práticas.

Neste sentido, é extremamente relevante analisar as possíveis aplicações para a MIL-140A tais como, captura de CO<sub>2</sub> a partir de gases de pós-combustão em condições reais de trabalho, potencial para armazenamento de gás hidrogênio e gás metano, remoção de traços de compostos sulfurados (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S e H<sub>2</sub>S), reciclagem de acetaldeído e plataforma para reações envolvendo o ácido acético.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é investigar as interações presentes na adsorção de diversas moléculas na cavidade do material nanoporoso MIL-140A, por meio da simulação da estrutura eletrônica desses sistemas obtida por cálculos *ab initio*.

Inicialmente pretende-se validar o modelo para a MIL-140A por meio da simulação do difratograma de raios X, espectro vibracional na região do infravermelho e espectro de ressonância magnética nuclear no estado sólido. Em seguida serão investigados os modos de adsorção preferenciais das moléculas, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O e C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S na cavidade do material, bem como compreender a natureza da interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios disponíveis nos poros. Serão então correlacionadas as energias de adsorção com a seletividade destas moléculas na MIL-140A.

Verificar a estabilidade do material sob umidade através do caminho de energia mínima (MEP) para a reação de dissociação da molécula de água. Portanto, espera-se a partir deste estudo compreender as limitações e possíveis aplicações da MIL-140A como adsorvente seletivo.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um dos métodos de abordagem da mecânica quântica aplicada principalmente a cálculos teóricos nas áreas de química e física. Esta teoria é uma ferramenta poderosa para o cálculo de sistemas interagentes, permitindo o tratamento de estruturas com um grande número de átomos a partir da formulação de primeiros princípios (cálculos *ab initio*).

Dos postulados da mecânica quântica, a equação de Schödinger descreve os estados estacionários dos elétrons em um sistema multieletrônico submetidos a um potencial conservativo e independente do tempo:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{Total} \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{equação 3.1})$$

onde,  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $E_{Total}$  é a energia total do sistema,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda quântica do sistema e  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  simbolizam as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente (KOHN, 1999).

Os termos de  $\hat{H}$  que devem ser computados para a descrição exata da estrutura eletrônica de uma molécula ou sólido são:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2 - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_j \sum_{k=j+1}^M \frac{e^2 Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} - \sum_j \sum_i \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \sum_i \sum_{l=i+1}^M \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} \\ & = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{n-n} + \hat{U}_{n-e} + \hat{U}_{e-e} \end{aligned} \quad (\text{equação 3.2})$$

onde  $m_j$  e  $m_i$  denotam a massa do núcleo e do elétron,  $e$  a carga fundamental do elétron,  $Z$  a carga do núcleo, e  $\vec{r}_i$  e  $\vec{R}_j$  correspondem às coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. O primeiro e o segundo termo descrevem a energia cinética dos núcleos e elétrons,

respectivamente, e os três últimos termos definem a parte potencial do Hamiltoniano e representam a interação de atração eletrostática dos núcleos, o potencial repulsivo devido à interação elétron-núcleo e a interação existente entre os elétrons respectivamente.

No entanto, a equação 3.2 só possui solução analítica conhecida para poucos casos, todos relacionados a sistemas com um único elétron. Esta restrição advém da dificuldade, ou impossibilidade, de separar as coordenadas dos diversos termos da energia potencial.

Para resolver essa equação é preciso recorrer a aproximação de Born-Oppenheimer. A aproximação trata da separação das coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças aplicadas nas partículas são as mesmas, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. O resultado desta aproximação é a separação das coordenadas eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos (PAYNE, 1992). Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao tornar as coordenadas  $\vec{R}$  da equação 3.2 constantes, ainda é necessário recorrer a outras aproximações a fim de separar as coordenadas do termo da interação entre os elétrons.

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos se tornasse mais simples que o original. No entanto, a solução exata do Hamiltoniano eletrônico ainda é impossível para sistemas polieletrônicos, devido ao termo de interação elétron-elétron que acopla as variáveis eletrônicas  $\vec{r}_i$  e  $\vec{r}_j$ . Deve-se então introduzir novas aproximações a fim de possibilitar o tratamento de problemas de muitos elétrons acoplados.

Na DFT a energia total e outros observáveis podem ser escritos como um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Dessa maneira, a densidade eletrônica depende somente de três variáveis: as coordenadas espaciais de cada ponto, x, y e z, como mostra a equação a seguir

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (\text{equação 3.3})$$

A Teoria do Funcional da Densidade tem como um dos princípios o estudo realizado por Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HOHENBERG, 1964), no qual foram propostos dois teoremas:

Teorema 1: Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$ , e o potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , a menos de uma constante, para um sistema de muitos elétrons.

Em outras palavras, conhecendo-se a densidade eletrônica pode-se obter o potencial externo, além da função de onda eletrônica, onde todas as propriedades do sistema nesse estado podem ser extraídas. Neste sentido, se for conhecida a densidade eletrônica, qualquer propriedade no estado fundamental pode ser determinada como um funcional de  $\rho(\vec{r})$ .

Teorema 2: A energia do estado fundamental é também um funcional único de  $\rho(\vec{r})$ , e atinge o valor mínimo quando  $\rho(\vec{r})$  é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.

Este teorema indica que, embora existam um número infinito de possíveis densidades, apenas a densidade do estado fundamental, pode minimizar a energia do sistema. Além disso, possibilita o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional abaixo.

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{equação 3.4})$$

Assim, a expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (\text{equação 3.5})$$

sendo  $T_e(\rho(\vec{r}))$  a contribuição cinética da densidade eletrônica,  $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$  correspondente à interação elétron-elétron e o terceiro termo  $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r}$  devido a interação elétron-

núcleo. Os dois primeiros termos correspondem a um funcional universal e, embora a DFT seja uma teoria exata, esse funcional continua desconhecido devido a complexidade do sistema de muitos corpos.

Kohn e Sham apresentaram o tratamento da equação 3.5 (KOHN, 1965) demonstrando a possibilidade de mapear o sistema de elétrons interagentes por meio de um conjunto de sistemas formados por um único corpo. Este novo sistema não interagente, denominado auxiliar ou de referência, apresenta uma densidade eletrônica equivalente àquela que seria obtida para um sistema de muitos corpos. Com esta aproximação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. Para isso, os elétrons do sistema de referência são imersos no potencial efetivo de Kohn-Sham. Como este é um sistema de elétrons não interagentes, eles obedecem a uma equação de Schrödinger, a equação de Kohn-Sham, muito semelhante à equação para o átomo de hidrogênio. A única diferença é que o potencial elétrico criado pelo núcleo do hidrogênio,  $-ke^2/|\vec{r}|$ , é substituído pelo potencial de Kohn-Sham,  $V_{KS}(\vec{r})$ . Escreve-se normalmente este funcional como a soma de três partes:

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_{Hartree}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{equação 3.6})$$

O primeiro termo representa um potencial externo, que em uma molécula ou sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos. O segundo termo, potencial de Hartree, leva em consideração a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média da carga de todos os elétrons do sistema. O último termo denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. É notório que o problema é encontrar boas aproximações para este último termo. As aproximações mais comuns para o estudo de sólidos são as aproximações de gradiente generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation), as quais envolvem o gradiente da densidade (COSTA, 2011).

Com o potencial efetivo devido a muitos elétrons, é possível calcular a energia do sistema resolvendo a equação (3.7), que tem o formato da equação para partículas independentes.

$$\left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.7})$$

Esta equação é conhecida como a equação de Kohn-Sham e deve ser resolvida iterativamente. Inicia-se o cálculo com uma densidade inicial e encontra-se a equação de Kohn-Sham, a qual é diagonalizada para a obtenção dos autovalores e uma nova densidade é encontrada.

Para estudos de otimização de geometria, a energia eletrônica total deve ser elucidada para que seja minimizada. A energia eletrônica total pode ser calculada através da seguinte equação:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int \rho(\vec{r})V_{ext} d^3\vec{r} \quad (\text{equação 3.8})$$

Os termos da expressão correspondem respectivamente, a soma dos autoestados, a interação eletrostática entre os elétrons, a energia de correlação e troca e interação do potencial externo com os elétrons do sistema. Essa expressão seria exata caso o funcional de troca e correlação fosse conhecido em termos da densidade eletrônica.

### 3.2 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

A Teoria do Funcional da Densidade possui muitas aproximações para o termo de potencial de troca e correlação  $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$ . A mais simples é a aproximação da densidade local (LDA, Local Density Approximation), que consiste em admitir que a densidade varie lentamente nas proximidades de  $\vec{r}$ , de modo que um gás de elétrons não homogêneo possa ser tratado localmente como homogêneo (PERDEW, 1981). No entanto, em sistemas onde os elétrons interagem via interação de Coulomb e a densidade eletrônica não é uniforme, a aproximação LDA pode falhar (CAPELLE, 2006). Uma alternativa, então, é expressar  $E_{xc}$  não apenas em função da densidade de partículas, mas também do gradiente desta,  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Tal aproximação é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d^3\vec{r} \quad (\text{equação 3.9})$$

onde a função  $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$  é denominada *enhancement factor*. Esta função modifica a energia LDA de acordo com a variação de densidade eletrônica próxima ao ponto  $\mathbf{r}$ . Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam pelo modo de construção da função  $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$ . Atualmente, os GGAs mais utilizados são o PBE e PW91 (PERDEW, 1996).

### 3.3 TEOREMA DE BLOCH

De acordo com o Teorema de Bloch, para um sólido periódico as funções de onda do Hamiltoniano de um elétron podem ser representadas na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede, ou seja:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}} \quad (\text{equação 3.10})$$

onde  $\vec{r}$  é um vetor posição no espaço real,  $\vec{k}$  um vetor posição no espaço recíproco e  $n$  o índice de banda.

A equação 3.10 é a função de onda de Bloch onde  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  é uma onda plana com vetor de onda  $\vec{k}$  e  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  é uma função com a mesma periodicidade da rede,  $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ . Em outras palavras, ao transladarmos a função de onda por um vetor da rede  $\vec{R}$ , obtemos a própria função de onda multiplicada por uma fase  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$  produzindo  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ . Essa relação é conhecida como o *Teorema de Bloch* (ASHCROFT, 2011).

Assim, a onda plana  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  pode ser considerada como o auto-valor do operador de translação no espaço real e tais elétrons (independentes e submetidos a um potencial efetivo periódico) são chamados elétrons de Bloch. O vetor  $\vec{k}$ , que é uma combinação linear dos vetores da base do espaço recíproco, é chamado vetor de onda de Bloch e deve estar confinado à primeira zona de Brillouin (IBZ, do inglês First Brillouin zone), pois qualquer outro vetor  $\vec{k}$  do espaço recíproco fora da IBZ pode ser escrito em termos de um vetor da rede recíproca  $\vec{G}$ . Os

autovalores da equação 3.10, para um índice de banda  $n$  fixo, também são periódicos e os níveis de energia são descritos em termos de uma família de funções contínuas  $\varepsilon_n(\vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{k} - \vec{G})$ . A informação contida nestas funções é chamada de estrutura de bandas do sólido (ASHCROFT, 2011; ALVIM, 2013).

Obedecendo a periodicidade, a função  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  pode ser representada por uma série discreta de Fourier em termos de componentes definidos no espaço recíproco restritos aos vetores  $(\vec{k} = \vec{G})$ .

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{equação 3.11})$$

A função de Bloch é então reescrita na forma:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,(k+\vec{G})} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{equação 3.12})$$

onde  $c_{n,(k+\vec{G})}$  é o coeficiente de uma onda plana com energia cinética  $(\hbar^2/2m)(\vec{k}+\vec{G})^2$ .

A equação 3.12 mostra que, diferentemente do gás de elétrons livres no qual o momento linear do elétron é definido por  $\hbar\vec{k}$ , um elétron de Bloch tem o estado definido em princípio por uma combinação linear de infinitas ondas planas, cada uma com um momento linear definido por  $\hbar(k+\vec{G})$  (ASHCROFT, 2011). Portanto, cada elétron passa a ter o seu estado definido por uma banda que assume diferentes valores de energia para um número infinito de vetores  $\vec{k}$  dentro da IBZ, e para cada um destes vetores a expansão da equação 3.12 está em termos de um infinito conjunto de ondas planas. O conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor ou igual a uma energia particular, conhecida como energia de corte,  $E_{cut}$  (PAYNE, 1992).

### 3.4 A OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA

A otimização de geometria é uma ótima ferramenta para o estudo químico de sistemas realistas, devido à localização de um ponto de mínimo de energia da superfície de energia potencial mais próximo da configuração inicial. Essa localização pode ser feita explicitamente pelo gradiente de energia eletrônica total, o qual é igualado a zero.

O procedimento calcula a função de onda e a energia em uma geometria inicial e depois passa para uma nova pesquisa de geometria de menor energia. A configuração estrutural mais estável é obtida quando a maior componente do vetor força em todos os átomos for menor do que a tolerância pré-estabelecida (SBRACCIA, 2005).

### 3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

A aproximação do pseudopotencial (PP) se baseia no fato de que os elétrons mais internos, de caroço, estão fortemente ligados e não participam na formação das ligações químicas. Dessa forma, assume-se que esses elétrons conservam uma configuração atômica, e seus orbitais não sofrem grande alteração quando o átomo é colocado em diferentes ambientes.

Devido ao fato dos estados de caroço não serem significativamente perturbados pelo rearranjo eletrônico da valência nos diferentes ambientes, podem, de maneira aproximada, ser mantidos congelados. Assim, na aproximação do PP, o átomo composto por todos os elétrons e o núcleo, pode ser substituído por um pseudo-átomo, composto pelos elétrons da valência e um caroço iônico, sendo que, o caroço iônico inclui o núcleo e os elétrons mais internos mantidos nos seus estados atômicos (CAPELLE, 2006; VAISS, 2011).

Visto que as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas com as ligações químicas é esperado que o congelamento dos estados do caroço pouco ou nada interfira nas propriedades obtidas utilizando essa aproximação (PAYNE, 1992).

## 3.6 INTERAÇÕES DE DISPERSÃO

De acordo com a IUPAC (IUPAC, 1997), as forças de van der Waals podem ser atrativas ou repulsivas. Essas forças são decorrentes das interações intramoleculares ou intermoleculares, que não são associadas às ligações covalentes ou as interações eletrostáticas entre íons. O termo força de van der Waals abrange interações entre dois dipolos permanentes, um dipolo induzido e o outro permanente ou entre dois dipolos induzidos. Na última situação, conhecida como forças de dispersão de London, as forças de interação advêm da polarização mútua entre as espécies apolares envolvidas. Essas interações são extremamente importantes em diversos sistemas químicos, porém, não são bem descritas pelos funcionais da DFT. No intuito de corrigir esse problema, algumas aproximações vêm sendo estudadas nos últimos anos. Neste trabalho vamos abordar dois métodos, o DFT-D2 (DFT com dispersão) (GRIMME, 2006) e o vdW-DF (do inglês, Van der Waals Density Functional Theory) (DION, 2004).

### 3.6.1 vdW-DF

Na proposta reportada por Dion *et al.* (DION, 2004), para descrever as forças de van der Waals, a energia atribuída às forças de dispersão são computadas nos cálculos de estrutura eletrônica através da expressão:

$$E_{XC} = E_{XC}^{GGA} + E_C \quad (\text{equação 3.13})$$

onde,  $E_{XC}$  é a energia total do termo de troca e correlação,  $E_{XC}^{GGA}$  é a energia do funcional de troca e correlação e  $E_C$  é a contribuição energética das interações de dispersão.

De acordo com Dion *et al.* (DION, 2004), o revPBE (do inglês, revised Perdew-Burke-Ernzerhof) fornece a correção semilocal mais adequada ao termo de troca. Por isso, a necessidade

de se utilizar pseudopotenciais com esse funcional de troca e correlação para calcular a contribuição das forças de dispersão com vdW-DF.

O termo  $E_C$  é calculado pela soma de dois outros termos:

$$E_C = E_C^0 + E_C^{nl} \quad (\text{equação 3.14})$$

em que,  $E_C^0$  é a contribuição a curta distância, calculado utilizando o funcional LDA (Aproximação de Densidade Local),  $E_C^{nl}$  é a contribuição a longa distância, e contém os principais termos das forças de dispersão.

A energia do termo  $E_C^{nl}$  é calculada da seguinte forma:

$$E_C^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \rho(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (\text{equação 3.15})$$

onde,  $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$  é uma dada função dependente de  $(\vec{r}, \vec{r}')$  e da densidade  $\rho$  nas vizinhanças de  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ .

Assim, a energia total do sistema, quando se utiliza a teoria vdW-DF é dada por:

$$E_{\text{vdW-DF}} = E^{\text{PBE-GGA}} - E_{\text{XC}}^{\text{PBE-GGA}} + (E_x^{\text{revPBE-GGA}} + E_C^{\text{LDA}}) + E_C^{nl} \quad (\text{equação 3.16})$$

### 3.6.2 DFT-D2

A teoria do funcional da densidade com dispersão (DFT-D2) foi proposta por Stefan Grimme (GRIMME, 2006). Este método adiciona a contribuição das interações de dispersão à energia eletrônica, calculada na DFT, por meio de um termo parametrizado, através da seguinte equação:

$$E_{\text{DFT-D2}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (\text{equação 3.16})$$

em que,  $E_{DFT-D2}$  é a energia DFT-D2,  $E_{DFT}$  é a energia eletrônica e  $E_{disp}$  é a contribuição das forças de dispersão.

O termo da contribuição de dispersão ( $E_{disp}$ ) é parametrizado e leva em consideração as interações de van der Waals entre todos os átomos do sistema, sendo que, as interações entre os átomos é inversamente proporcional à distância entre eles.

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (\text{equação 3.17})$$

onde, M é o número total de átomos do sistema,  $C_6^{ij}$  denota o coeficiente de dispersão entre i e j e é computado para cada par de átomos,  $s_6$  é um termo parametrizado que depende do tipo de funcional GGA utilizado e  $f_{dmp}$  é uma função de amortecimento para os desvios causados quando as distâncias interatômicas são muito pequenas.

### 3.7 CÁLCULOS DE PÓS PROCESSAMENTO

#### 3.7.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) resulta da interação da radiação eletromagnética com a matéria, em que a energia é absorvida ou emitida segundo a condição de Bohr  $|\Delta E| = h\nu$ , sendo  $\Delta E$  a diferença de energia entre o estado inicial e final, h a constante de Plank e  $\nu$  a frequência da radiação. A diferença entre os níveis de energia é resultado da interação do momento magnético ( $\mu$ ) do núcleo atômico com o campo magnético externo ( $\mathbf{B}_{ext}$ ) aplicado, onde a interação é dada com a componente magnética da radiação eletromagnética (GIL, 1987).

O spin nuclear é uma propriedade intrínseca de cada núcleo na matéria. Entretanto, a presença de outros núcleos nas proximidades de um dado sítio atômico produzem campos magnéticos internos o que impede que o comportamento dos estados nucleares de um determinado

isótopo seja único na presença do campo magnético externo. Essa característica define o ambiente químico de um núcleo e é explorada na espectroscopia de RMN com a finalidade de se obter informações estruturais de diferentes compostos (GIL, 1987).

Os elétrons ao redor do núcleo reagem ao campo magnético, e produzem um campo secundário, que altera a frequência de ressonância de cada núcleo. Assim, é possível observar distintas frequências de ressonância para os átomos em diferentes ambientes químicos. Essa alteração na frequência de ressonância é denominada de deslocamento químico e fornece informações sobre o ambiente químico do núcleo.

O método GIPAW (Gauge-Including Projector Augmented-Wave) baseado na DFT calcula as propriedades de ressonância magnética nuclear (RMN) fazendo uso da simetria translacional dos cristais, ondas planas e pseudopotenciais do tipo PAW (do inglês, Plane Augmented- Wave) (PICKARD, 2001).

Este método é capaz de calcular a resposta dos elétrons da estrutura cristalina quando um campo magnético uniforme externo é aplicado, além de utilizar pseudopotenciais para representar a interação entre o núcleo e os elétrons de valência e permitir tanto a remoção dos elétrons mais internos do cálculo como a suavização das funções de onda dos elétrons da valência próximos ao núcleo.

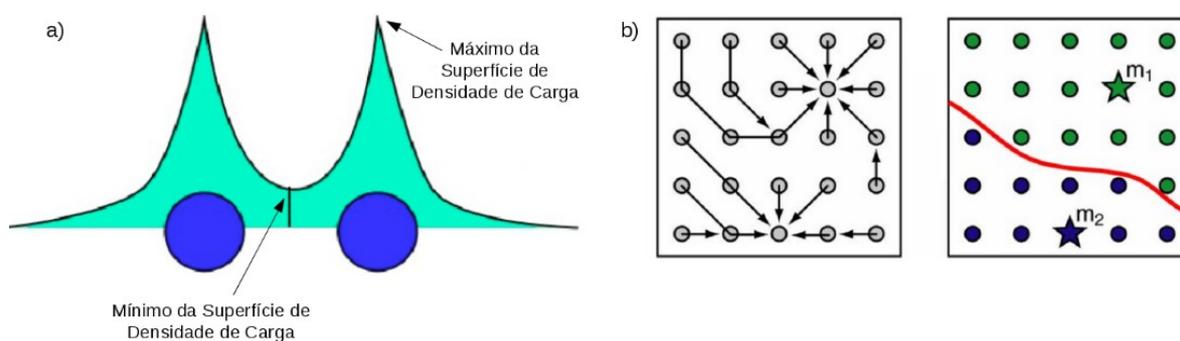
Contudo, enquanto os elétrons mais internos têm pouca contribuição na blindagem, o comportamento das funções de onda dos elétrons de valência é crítico ao descrever a blindagem. Este problema é contornado pela aplicação do método PAW, que permite a reconstrução da função de onda de todos os elétrons de forma justa a partir de seus pseudopotenciais equivalentes (HARRIS, 2007; FERREIRA, 2013).

### **3.7.2 Análise de Bader**

A teoria desenvolvida por Richard Bader possui uma maneira intuitiva de dividir moléculas em átomos, onde o átomo é definido puramente pela sua densidade de carga eletrônica. Bader usa o que são chamadas de superfícies de fluxo zero para dividir os átomos, definida como uma superfície 2D na qual a densidade de carga é um mínimo perpendicular à superfície, de acordo

com a Figura 3.1a. Assim, a densidade de carga alcança um mínimo entre os átomos e este se torna consequentemente um lugar para separar um átomo do outro. A definição de Bader é uma boa aproximação para determinar a carga eletrônica total de um átomo (BADER, 1990).

Figura 3.1: Análise de Bader. (a) Superfície de fluxo zero (b) Superfície de Bader.



Fonte: ADAPTADO DE HENKELMAN, 2006.

O software usado nesse processo consiste em um algoritmo fácil e robusto baseado na teoria de Bader, implementado por Henkelman para calcular a carga eletrônica de átomos individuais em moléculas ou cristais. O método utilizado no software calcula a densidade de cargas para cada átomo levando em consideração os seis átomos mais próximos, dois em cada direção do sistema. O algoritmo particiona a *grid* de densidade de carga, geradas pelo cálculo auto-consistente do pacote pwscf do Quantum Espresso, em volumes de Bader seguindo um caminho ascendente ao longo do gradiente da densidade de carga de um ponto do *grid* ao outro até um máximo da densidade de carga ser alcançado, como mostra a Figura 3.1b (HENKELMAN, 2006).

### 3.7.3 Densidade de Estados e Densidade de Estados Projetada

A densidade de estados (DOS, do inglês Density of States) é uma propriedade empregada na análise da estrutura eletrônica de sólidos. A DOS é uma função somente da energia e define o número de estados de um elétron por unidade de energia. A densidade de estados,  $g(\epsilon)$ , por unidade de energia em um dado intervalo  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$  é obtida pela soma de todos os estados que podem ser ocupados dentro deste intervalo de energia, e é expressa por:

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (\text{equação 3.18})$$

onde,  $i$  é o índice da banda analisada,  $\delta$  é uma função gaussiana,  $\epsilon_{i,\vec{k}}$  são os autovalores de Kohn-Sham, o número 2 contabiliza a degenerescência dos estados eletrônicos devido ao spin e a integral aproxima a soma sobre todos os vetores  $\vec{k}$  da Zona de Brillouin.

A densidade de estados projetada, pDOS (do inglês, Projected Density of States) separa a contribuição de acordo com o momento angular dos estados e pode ser obtida pela equação:

$$g_{i l_m}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) |\langle \Psi_{i l_m} | \psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (\text{equação 3.19})$$

onde  $|\psi_i\rangle$  é a função de onda de Kohn-Sham projetada sobre um conjunto de funções de onda atômicas  $|\Psi_{i l_m}\rangle$ ,  $i$  é o índice correspondente ao sítio atômico e  $l_m$  é a componente do momento angular do orbital atômico de projeção (ASHCROFT, 2011).

Esta grandeza permite a partir da densidade de carga projetada analisar a basicidade e acidez de Lewis de um material. Na comparação da basicidade de dois materiais, o mais básico é o que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), ou seja, uma probabilidade mais elevada do material doar elétrons. Por outro lado, o mais ácido é aquele que possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material de receber elétrons.

### 3.7.4 Diferença de Densidade de Carga

A densidade de carga ou distribuição de densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  é uma propriedade classificada como local, ou seja, é definida para cada ponto no espaço de acordo com o vetor  $\vec{r}$ . Essa propriedade é obtida utilizando as funções de onda  $|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|$  geradas nos cálculos de estrutura eletrônica através da expressão:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (\text{equação 3.20})$$

onde  $e$  é a carga do elétron ( $e = 1.6021733 \times 10^{-19}$  Coulombs) e  $\psi_{n\vec{k}}$  é a função de onda da  $n$ -ésima banda.

Assim, a análise da diferença de densidade de carga eletrônica é uma propriedade útil para determinar visualmente e qualitativamente o tipo de interação existente entre molécula-molécula ou molécula-superfície.

### 3.7.5 Caminho de Reação

Numa reação química o rearranjo dos átomos segue uma trajetória na superfície de energia potencial, PES (do inglês potential energy surface), do reagente para o produto. A trajetória específica que fornece a menor energia é denominada caminho de menor energia, MEP (do inglês Minimum Energy Path).

O MEP é encontrado pela construção de um conjunto de imagens do sistema entre os estados inicial e final (produto e reagente), passando de um mínimo para outro e superando o ponto de sela (HENKELMAN, 2000). Cada ponto  $\vec{R}$  ao longo do MEP corresponde a uma configuração nuclear de todos os átomos do sistema, em que as distâncias relativas entre estes pontos definem a coordenada de reação. Assim, um método de cálculo de MEP tem que ser capaz de encontrar os

pontos de sela ao longo do caminho de reação e identificar o mais alto ponto de sela ao longo do MEP.

O método computacional NEB (*Nudged Elastic Band*) foi desenvolvido para calcular o MEP entre o estado inicial e final e estimar a barreira desta reação. Neste método, uma sequência de réplicas (ou imagens) é criada e cada uma delas é conectada as suas vizinhas por uma mola “virtual”, de constante  $k$  (HENKELMAN, 2002). Com isso, forma-se uma representação discreta das imagens do caminho de reação, a partir da configuração do reagente (R) até a configuração do produto (P). A representação do caminho criada pelas imagens e as molas “imitam” uma fita elástica. Inicialmente, as imagens são geradas ao longo de uma reta por interpolação linear:

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N}(R_N - R_0) \quad (\text{equação 3.21})$$

Dessa forma, entre R e P é formado um caminho com  $N+1$  imagens, geralmente usadas entre 3 e 20 imagens. Essas imagens podem ser denotadas por  $[R_0, R_1, R_2, \dots, R_N]$  onde  $R_i$  define as coordenadas da imagem  $i$ ,  $R_0 = R$  e  $R_N = P$ . Um algoritmo de otimização é então aplicado para relaxar as imagens a fim de que a fita elástica possa convergir para o caminho de menor energia como mostra a Figura 3.2. O resultado do cálculo NEB não gera apenas a energia do estado de transição e a barreira energética, mas também todo o caminho.

Existem duas forças agindo nas imagens: uma força natural que atua em cada imagem na direção de  $R_0$  e  $R_N$ , desde que  $R_0$  e  $R_N$  são mínimos e os pontos entre eles não. Esta força natural é denominada de força verdadeira ( $F_t$ ), dada pelo negativo do gradiente da energia potencial com respeito à posição atômica.

$$F_i^t = -\frac{\partial E_i^t}{\partial R_i} = -\nabla E(R_i) \quad (\text{equação 3.22})$$

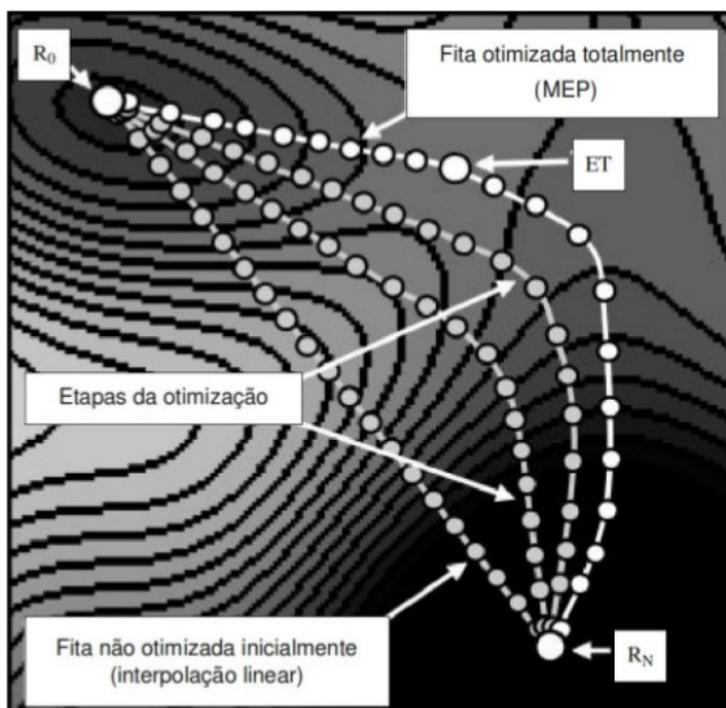
A outra é a força mola ( $F_s$ ) devido a mola “virtual”, que é dada pelo negativo do gradiente da “energia mola” formada.

$$F_i^s = -\frac{\partial E_i^s}{\partial R_i} \quad (\text{equação 3.23})$$

A força virtual proporciona a continuidade e o igual espaçamento das imagens ao longo da fita. A força total é dada na direção da tangente ao caminho em cada imagem.

$$F_i = F_i^t + F_i^s = -\nabla E(R_i) + F_i^s = -\nabla E(R_i) + K_s [(R_{i+1} - R_i) - (R_i - R_{i-1})] \quad (\text{equação 3.24})$$

Figura 3.2: Esquema do método NEB mostrando a interpolação linear como caminho inicial para o MEP, em seguida as duas etapas de otimização e por fim o caminho convergido.



Fonte: ADAPTADO DE VAISS, 2011.

## 4 METODOLOGIA ADOTADA

Este trabalho está sendo desenvolvido com o pacote *Quantum-ESPRESSO* (GIANNOZZI, 2009), que é um software livre distribuído sobre a licença pública geral *GPL* (*General Public Licence*), cujo programa principal permite calcular energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicos. Este pacote é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965) e utiliza pseudopotenciais e um conjunto de bases de autofunções dado por ondas planas.

Inicialmente foram realizados testes de energia de corte e amostragem de pontos  $\vec{k}$  no espaço recíproco para a estrutura do MIL-140A (GUILLERM, 2012). A energia de corte de 60 Ry e a amostragem calculada no ponto  $\Gamma$  se mostraram adequados para a convergência do cálculo. Foram utilizados funcionais de troca e correlação do tipo PBE e pseudopotenciais do tipo ultrasoft para descrever os núcleos e os elétrons internos (VANDERBILT, 1990).

Para o cálculo das moléculas no estado gasoso utilizou-se uma caixa de  $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}$  para que as imagens periódicas não interagissem entre si.

Em seguida, as estruturas contendo as moléculas adsorvidas foram construídas a partir da estrutura do MIL-140A e das moléculas otimizadas. Neste ponto para estimar a interação de dispersão foram testados dois métodos, vdW-DF e DFT-D2 disponíveis no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009). No método vdW-DF um termo não parametrizado é incluído no funcional rev-PBE (DION, 2004; COOPER, 2010). Já no DFT-D2 um termo empírico que descreve a dispersão é inserido no funcional PBE. Todas as estruturas deste trabalho foram encontradas minimizando a energia e as forças de átomos, com critérios de convergência de  $10^{-3}$  Ry/Bohr e  $10^{-4}$  Ry/Bohr, respectivamente.

O difratograma de raios X simulado foi obtido pelo programa cristalográfico Mercury®, distribuído gratuitamente por Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) (MACRAE, 2008). O espectro vibracional foi obtido por um programa desenvolvido pelo próprio grupo de pesquisa que utiliza os modos vibracionais das frequências de fônons calculadas pelo pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009).

O método GIPAW foi utilizado para calcular a blindagem química isotrópica ( $\sigma_{\text{iso}}$ ) para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ . O deslocamento químico isotrópico é então obtido à partir da blindagem química

isotrópica ( $\sigma_{iso}$ ) por meio da relação  $\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso}$ , em que  $\sigma_{ref}$  é a blindagem isotrópica de referência. Experimentalmente,  $\sigma_{ref}$  é medida a partir de uma referência externa, na maior parte das vezes o composto usado como referência é uma solução, como por exemplo o tetrametilsilano (TMS) para o  $^{13}\text{C}$ . Uma forma possível para obter o valor do deslocamento químico com maior precisão é utilizar um modelo de regressão linear  $\delta_{iso} = -a \sigma_{iso} + b$  utilizando diferentes compostos cristalinos de estrutura e parâmetros de RMNES conhecidos. Dessa forma, neste trabalho alguns sistemas foram usados para a calibração do deslocamento químico isotrópico ( $\delta_{iso}$ ) de  $^{13}\text{C}$  pela blindagem química isotrópica ( $\sigma_{iso}$ ) correspondente, calculada via DFT como feito em estudos anteriores (PALLISTER, 2009; NANGOI, 2015). Os parâmetros de RMNES teóricos e experimentais para os sistemas de referência podem ser visualizados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos modelos de referência, em ppm.

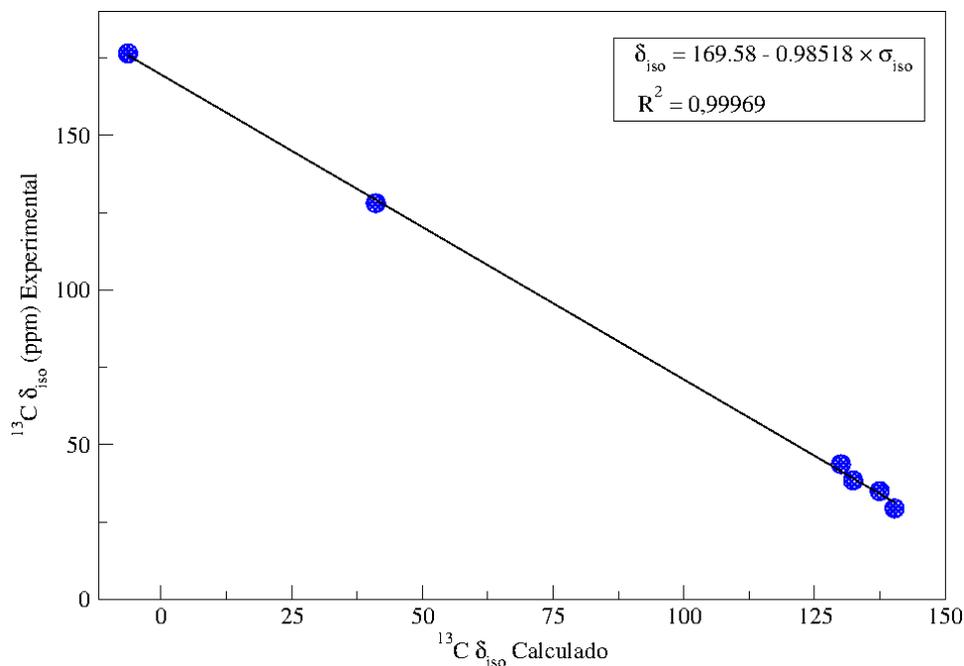
Composto	Sítio $^{13}\text{C}$	$\delta_{iso}$ experimental	$\delta_{iso}$ calculado	$\sigma_{iso}$ calculado
Adamantano	1	29,40 <sup>a</sup>	31,34	140,31
Adamantano	2	38,45 <sup>a</sup>	39,10	132,41
$\alpha$ glicina	1	176,40 <sup>b</sup>	175,78	-6,30
$\alpha$ glicina	2	43,70 <sup>b</sup>	41,43	130,07
Benzeno	1	128,00 <sup>c</sup>	129,11	41,07
Diamante	1	35,00 <sup>d</sup>	34,15	137,43

Nota: <sup>a</sup>(TAYLOR, 2004); <sup>b</sup>(TAYLOR, 2004a); <sup>c</sup>(HOFFMANN, 2012); <sup>d</sup>(PANICH, 2006).

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A correlação linear dos dados levou à seguinte relação:  $\delta_{iso} = 169,58 - 0,98518 \sigma_{iso}$  com o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) igual a 0,99, como mostra a Figura 4.1.

Figura 4.1: Correlação entre os deslocamentos químicos isotrópicos  $\delta_{iso}$  e a blindagem química isotrópica calculada  $\sigma_{iso}$  para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

As energias de adsorção para as estruturas MIL-140A:Y, onde Y = H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O e C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S foram calculadas da seguinte forma:

$$\Delta E = E(\text{MIL-140A:Y}) - (E(\text{MIL-140A}) + E(\text{Y})) \quad (\text{equação 4.1})$$

A análise gráfica da DOS e a análise de cargas de Bader, foram realizadas no intuito de investigar os sítios disponíveis para a adsorção das moléculas na cavidade da MIL-140A.

Os estudos de diferença de densidade de carga eletrônica para a adsorção das moléculas de interesse foram feitos de acordo com a seguinte equação.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho[\text{MOF : molécula}] - \rho[\text{molécula}] - \rho[\text{MOF}] \quad (\text{equação 4.2})$$

onde  $\rho[\text{MOF:molécula}]$ ,  $\rho[\text{molécula}]$ ,  $\rho[\text{MOF}]$  são respectivamente as densidades de carga dos sistemas molécula + MOF, molécula livre e o material isolado.

As diferenças de densidade eletrônica foram calculadas para um conjunto de pontos  $\vec{r}$  regularmente espaçados no espaço tridimensional da célula unitária. Todos os pontos onde  $\rho(\vec{r}) \geq 0,001$  elétrons/Bohr<sup>3</sup> foram marcados com a cor vermelha e os pontos em que  $\rho(\vec{r}) \leq -0,001$  elétrons/Bohr<sup>3</sup> foram marcados na cor azul. Portanto, podem-se avaliar as modificações sofridas na densidade eletrônica entre as espécies adsorvidas e a MIL-140A.

Todas as figuras de estruturas e de diferença de densidade de carga foram geradas pelo pacote gráfico XCRYSDEN (KOKALJ, 1999)

O cálculo de caminho de reação foi feito a fim de se obter o estado de transição e a barreira de energia eletrônica envolvidos no processo de dissociação da molécula de água na MIL-140A. Foram utilizadas onze imagens para calcular o MEP. As geometrias das imagens foram otimizadas para estabelecer o caminho de energia mínimo do sistema até que as variações de energia atingissem valores inferiores a 0,05 eV/Å.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE ESTRUTURAL

O modelo para o composto MIL-140A utilizado neste trabalho foi construído por meio dos dados cristalográficos do arquivo CIF (do inglês, crystallographic information file) disponibilizado pelo professor Dr. Guillaume Maurin da *Université de Montpellier*. A estrutura cristalina da MIL-140A experimentalmente resolvida por Guillerme *et al.* (GUILLERM, 2012), pertence ao sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial C2/c. Primeiramente foi realizado o cálculo de otimização de geometria permitindo assim relaxação das posições atômicas e dos vetores de rede. A Tabela 5.1, mostra um comparativo entre parâmetros otimizados e experimentais do composto. Pode-se observar, que após a otimização de geometria, os parâmetros de rede calculados apresentam uma excelente correlação com os experimentais, onde os pequenos desvios observados, menores que 1 %, mostram confiabilidade no modelo otimizado.

Tabela 5.1: Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e simulados para a MIL-140A.

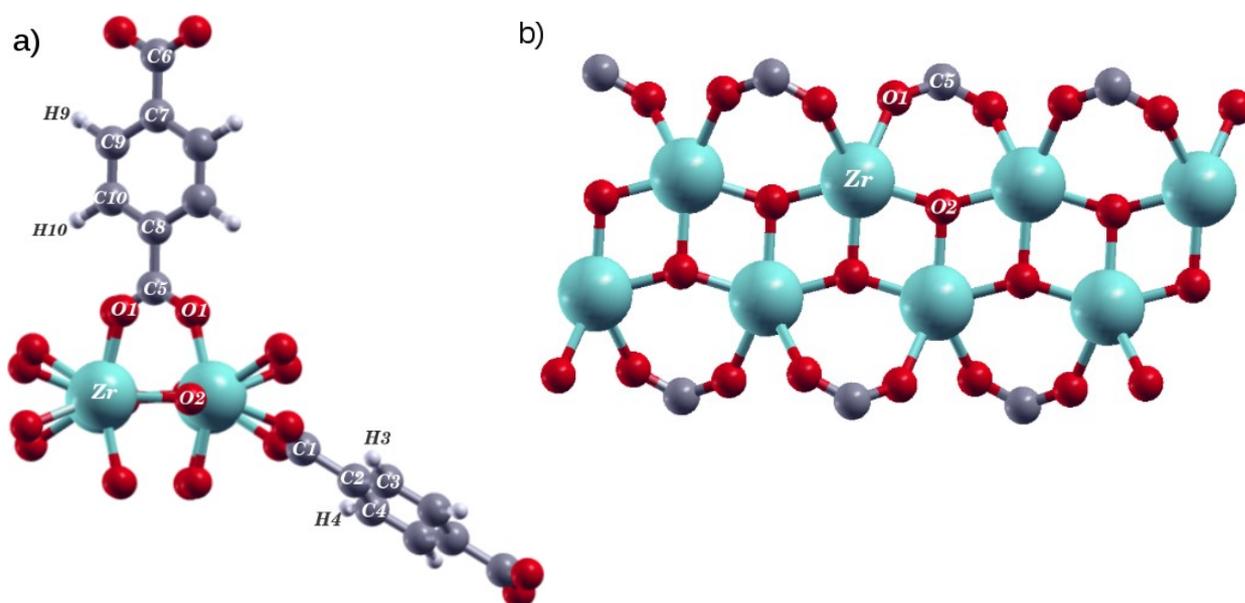
	Experimental	Simulado	Desvio Relativo / %
$\alpha(^{\circ})$	90,00	90,00	-
$\beta(^{\circ})$	97,71	98,00	0,3
$\gamma(^{\circ})$	90,00	90,00	-
$a(\text{Å})$	24,53	24,62	0,4
$b(\text{Å})$	11,24	11,26	0,2
$c(\text{Å})$	7,87	7,90	0,4
$\text{Volume}(\text{Å}^3)$	2170	2172	0,1

Nota: Valores experimentais: (GUILLERM, 2012).

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

As principais distâncias e ângulos de ligação da MIL-140A estão apresentados na Tabela 5.2 seguindo as definições apresentadas na Figura 5.1. A análise da Tabela reafirma, que, após a otimização de geometria, a estrutura apresenta os parâmetros geométricos consistentes com o modelo experimental.

Figura 5.1: Fragmentos da estrutura mostrando os tipos de átomos da MIL-140A. a) Vista dos ligantes; b) Vista da SBU da MIL-140A.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 5.2: Comparação entre as principais distâncias e ângulos na MIL-140A, dado em Å e °, respectivamente.

	Experimental	Simulado	Erro (%)
Zr-O1	2,23	2,22	0,5
Zr-O2	2,03	2,05	1,0
C-C3	1,49	1,50	0,7
C-C2	1,40	1,40	-
C-C1	1,10	1,090	0,9
O1-Zr-O1	152,5	152,4	0,06
O2-Zr-O2	148,8	148,5	0,2
O1-C5-O1	125,1	125,3	0,2
C1-C2-C3	119,9	120,2	0,2
C2-C3-H1	121,0	120,7	0,2

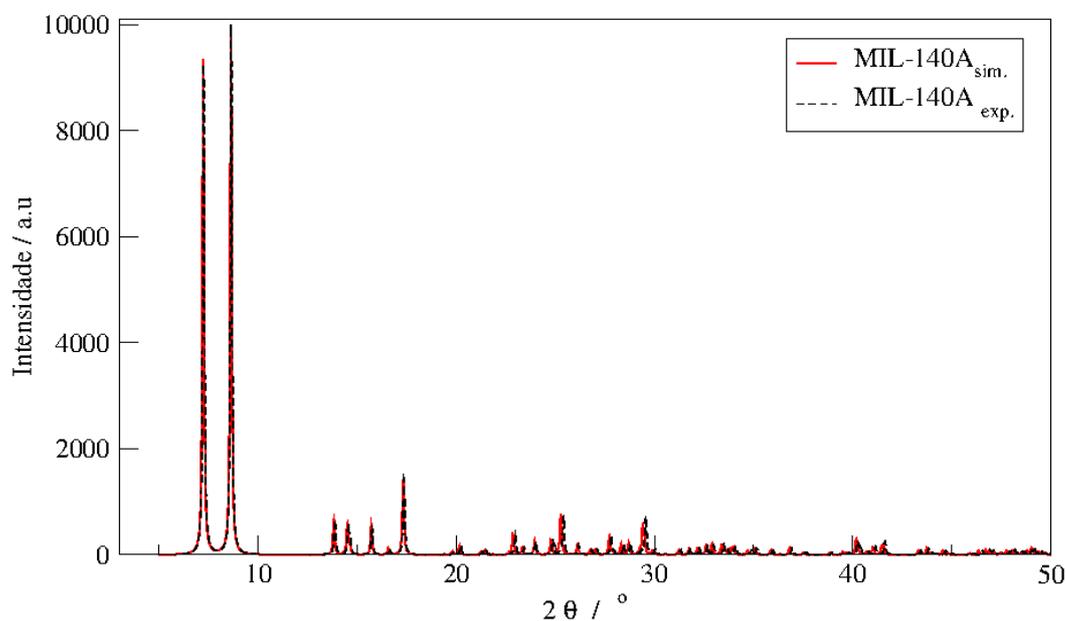
Nota: Os valores estão apresentados como médias. Valores experimentais: (GUILLERM, 2012).

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Tabela 5.2 mostra que as distâncias de ligação entre os átomos de oxigênio e os átomos de zircônio se encontram na faixa de 2,03 e 2,23 Å. Acredita-se que essa curta distância entre os átomos de zircônio e oxigênio proporciona maior rigidez a SBU elevando a estabilidade do material.

Foi realizada a simulação do difratograma de raios X a fim de validar o modelo por meio dessa análise. A Figura 5.2 mostra a comparação entre o difratograma simulado a partir das posições atômicas otimizadas e o difratograma experimental, ambos tratados no programa cristalográfico Mercury®, distribuído gratuitamente por Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) (MACRAE, 2008). Pode-se notar que o difratograma simulado está em ótimo acordo com o experimental. No DRX simulado os principais picos referentes ao sistema cristalino monoclinico foram mantidos após a otimização da geometria.

Figura 5.2: Comparação entre o difratograma de raios X do MIL-140A calculado com o experimental.

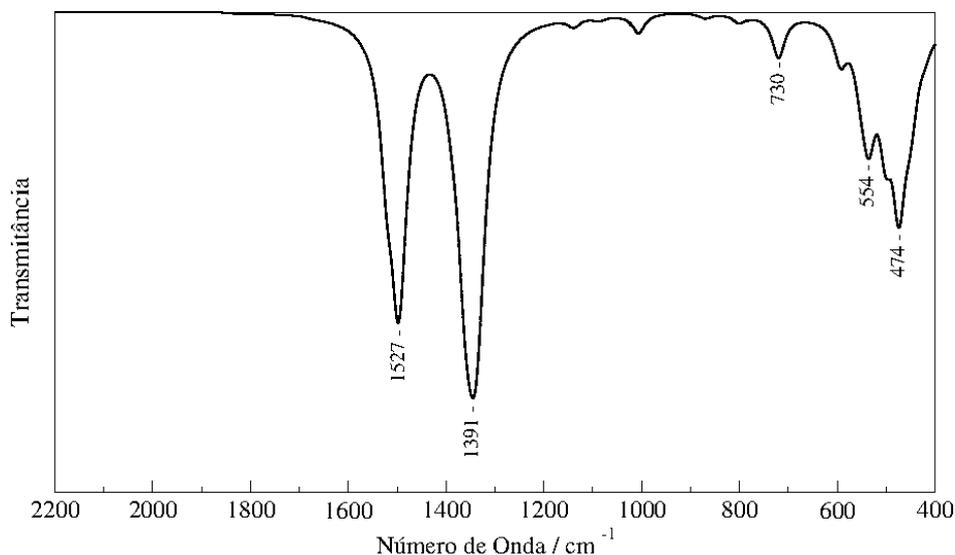


Nota: Dados experimentais: (GUILLERM, 2012).

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Em seguida foram calculados os modos vibracionais e as respectivas frequências para o composto MIL-140A. A Figura 5.3 ilustra o espectro simulado de absorção na região do infravermelho para a MIL-140A. Deve-se ressaltar que o espectro na região do infravermelho também se mostrou consistente com o experimental. Pode-se observar, que as duas principais bandas de absorção no espectro podem ser atribuídas ao grupo carboxilato, e aparecem na região de  $1527\text{ cm}^{-1}$  e  $1391\text{ cm}^{-1}$  referentes aos modos de vibração antissimétrico e simétrico, respectivamente. Em números de onda, os cálculos sugerem que os modos de vibração em  $730$ ,  $724$ ,  $717$ ,  $682$ ,  $622$ ,  $554$  e  $474\text{ cm}^{-1}$  das ligações C-H e Zr-O são acoplados. Assim, a banda de absorção em  $730\text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração do anel benzênico, e as bandas de absorções em  $554\text{ cm}^{-1}$  e  $474\text{ cm}^{-1}$  podem estar associadas ao modo de vibração do anel e modo de estiramento  $\mu_3\text{-O}$  (NAKAMOTO, 1986). Como pode ser visto na Tabela 5.3, tanto os valores das frequências vibracionais quanto as atribuições estão em excelente acordo com descrito para a MOF análoga UiO-66-(Zr) (VALENZANO, 2011) e o ácido tereftálico (ARENAS, 1980).

Figura 5.3: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para o composto MIL-140A.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 5.3: Números de onda dos principais modos de absorção para a MIL-140A, UiO-66-(Zr) e ácido tereftálico, em  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuições	MIL-140A(Zr) <sub>sim</sub>	UiO-66(Zr) <sub>exp</sub> <sup>a</sup>	Ácido Tereftálico <sub>exp</sub> <sup>b</sup>
$\nu_{\text{antissimétrico}}(\text{OCO})$	1527	1607	1556
$\nu_{\text{simétrico}}(\text{OCO})$	1391	1408	1378
$\gamma(\text{C} - \text{H})$	730	711	744
$\nu(\mu_3 - \text{O})$	554	673	-

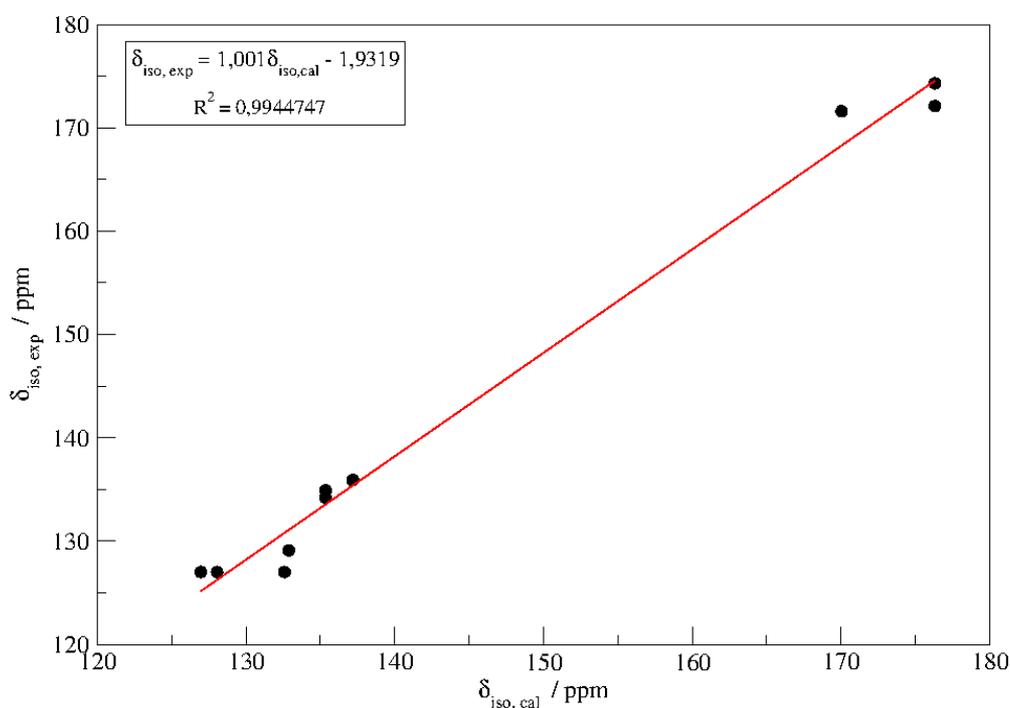
Nota: <sup>a</sup>(VALENZANO, 2011); <sup>b</sup>(ARENAS, 1980).

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A estrutura do MIL-140A foi posteriormente validada utilizando a simulação de Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido (RMN). O material de interesse apresenta dois ligantes não equivalentes em sua estrutura cristalina, onde as posições dos carbonos (C1 ao C10), estão indicadas na Figura 5.1. Para distinguir os sinais dos ligantes e atribuí-los aos carbonos foi

utilizada a correlação entre os dados experimentais e simulados. Os dados experimentais foram cedidos pelos parceiros experimentais do projeto CAPES/COFECUB já mencionado. A regressão linear levou à seguinte relação:  $\delta_{\text{iso,exp}} = 1,001\delta_{\text{iso,cal}} - 1,9319$  com o coeficiente de correlação linear igual a 0,99, como pode ser visto na Figura 5.4.

Figura 5.4: Comparação entre os deslocamentos químicos de  $^{13}\text{C}$  experimental e simulado para a MIL-140A.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Os deslocamentos químicos distinguíveis provenientes da simulação de RMN estão dispostos na Tabela 5.4. O maior deslocamento químico, na faixa de 170,04-176,31 ppm, é característico de átomos de carbono do carboxilato (C6, C5 e C1). Já os carbonos aromáticos não substituídos, C3, C4, C9 e C10 apresentam um deslocamento químico em torno de 126,96-132,87 ppm, e, por fim, os carbonos C2, C7 e C8 são associados aos sinais 135,35-137,17 ppm. Dois sinais distintos foram observados para o hidrogênio, onde C1, C2, C3 e C4 são correlacionados com H3 e

H4 e C5, C6, C7, C8, C9 e C10 com H10 e H9. Os valores calculados reproduzem a ordem relativa do deslocamento químico isotrópico de  $^{13}\text{C}$  entre os dois ligantes e estão satisfatoriamente próximos dos valores experimentais.

Comparando os deslocamentos químicos do composto MIL-140A aos dados experimentais do ligante e ao ácido tereftálico nota-se que não possuem diferença significativa. Portanto, pode-se concluir que o ambiente químico do ligante não é alterado quando o mesmo se coordena a SBU.

Tabela 5.4: Deslocamentos químico de  $^{13}\text{C}$  do MIL-140A e do Ligante BDC, em ppm.

	MIL-140A (cal)	Ácido Tereftálico (cal)	Tereftalato (exp) <sup>a</sup>
C1	170,04		
C5	176,31	177	173
C6	176,31		
C2	137,17		
C7	135,35	134	137
C8	135,35		
C3	132,59		
C4	132,87	132	128
C9	126,96		
C10	128,05		

Nota: <sup>a</sup>(BENITO, 2009).

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A partir das análises realizadas pode-se inferir que a estrutura simulada é adequada para ser aplicada nos cálculos de propriedades de interesse desse material utilizando ferramentas computacionais.

## 5.2 ANÁLISE DOS SÍTIOS

O primeiro passo para estudar a adsorção das moléculas nas cavidades do MIL-140A foi compreender a distribuição da densidade eletrônica, bem como investigar a basicidade e a acidez dos sítios disponíveis nos poros.

No intuito de verificar a distribuição de cargas nos átomos do composto MIL-140A, foram realizados cálculos utilizando o critério de análise das cargas de Bader (BADER, 1990). A Tabela 5.5 apresenta os valores médios para as espécies atômicas da MIL-140A e  $ZrO_2$ .

Tabela 5.5: Cargas de Bader para a MIL-140A e  $ZrO_2$ , em  $e$ .

Cargas	Zr	O2	O1
MIL-140A	2,63	-1,23	-1,78
$ZrO_2$	2,58	-1,29	-

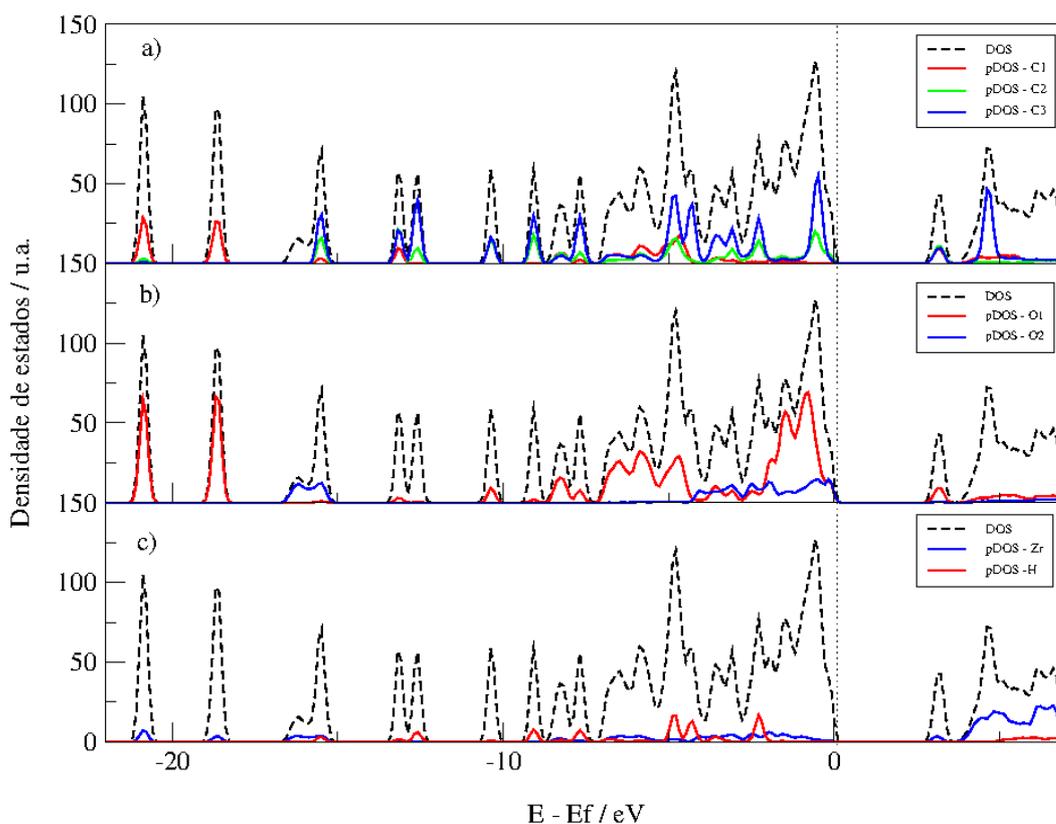
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A estrutura do MIL-140A possui dois átomos de oxigênio distintos, o oxigênio em ponte com zircônio na SBU (O2) e o oxigênio do ligante (O1). Observa-se que o O1 apresenta carga menor quando comparado ao O2. Uma simples análise comparativa da Tabela 5.5 mostra que os átomos de oxigênio responsáveis pela formação da SBU são semelhantes aos átomos de oxigênio da Zircônia e o mesmo ocorre quando analisamos as cargas dos íon Zr entre as estruturas da MOF e da Zircônia. Assim, podemos inferir que a SBU apresenta um ambiente local similar ao sólido  $ZrO_2$ .

Os cálculos da densidade de estados (DOS) e da densidade de estados projetada (pDOS) descrevem o número de estados de cada nível de energia e a disponibilidade para serem ocupados. Uma maior densidade de estados na banda de valência próxima do nível de Fermi indica uma alta probabilidade do material em doar elétrons. Por outro lado, uma maior densidade de estados na banda de condução mostra a tendência do material em receber elétrons. A Figura 5.5 mostra DOS e

pDOS para os átomos da estrutura do MIL-140A, onde as posições de carbono estão indicadas na Figura 5.1. Para este estudo, o nível de energia de Fermi foi fixado em 0 eV.

Figura 5.5: Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) para a MIL-140A. (a) pDOS para os átomos de carbono, (b) pDOS para os átomos de oxigênio e (c) para os átomos de zircônio e hidrogênio.



Nota: A DOS total é representada pela linha tracejada preta e linhas coloridas correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) dos átomos de carbono, oxigênio, zircônio e hidrogênio.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A DOS total (linha pontilhada, Figura 5.5) mostrou que o gap de energia entre o topo da banda de valência e os primeiros níveis da banda de condução para o MIL-140A é de 2,83 eV. Na Figura 5.5a, a densidade eletrônica dos átomos de carbono (C2 e C3) próximas ao nível de Fermi correspondem ao sistema aromático  $\pi$  do anel, como esperado. A análise de pDOS para os átomos

de oxigênio (Figura 5.5b) mostra uma maior ocupação de estados da banda de valência próxima ao nível de Fermi dos átomos de oxigênio do ligante (linha vermelha) do que dos átomos de oxigênio do grupo  $\mu_3$ -O (linha azul), sugerindo que os átomos de oxigênio do tereftalato são mais básicos do que os átomos de oxigênio da SBU. Pode-se observar na Figura 5.5c que os átomos de zircônio (linha azul) possuem elevada densidade de estados na banda de condução mais próxima ao nível de Fermi, mostrando a tendência do material em receber elétrons.

### 5.3 ANÁLISE DA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS

Analisados os sítios disponíveis na MIL-140A, as posições iniciais onde as moléculas,  $H_2$ ,  $N_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_4O_2$ ,  $C_2H_4O$  e  $C_4H_4S$  seriam preferencialmente adsorvidas, foram determinadas de acordo com sua tendência em doar ou receber elétrons. Assim, baseando-se nas análises de densidade de estados e cargas de Bader, as moléculas com tendência de receber elétrons, foram adsorvidas próximo ao oxigênio do ligante. Para as moléculas com pares de elétrons livres, a adsorção ocorreu próximo aos átomos de zircônio e, por fim, para as moléculas,  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $N_2$ , as posições foram aleatórias.

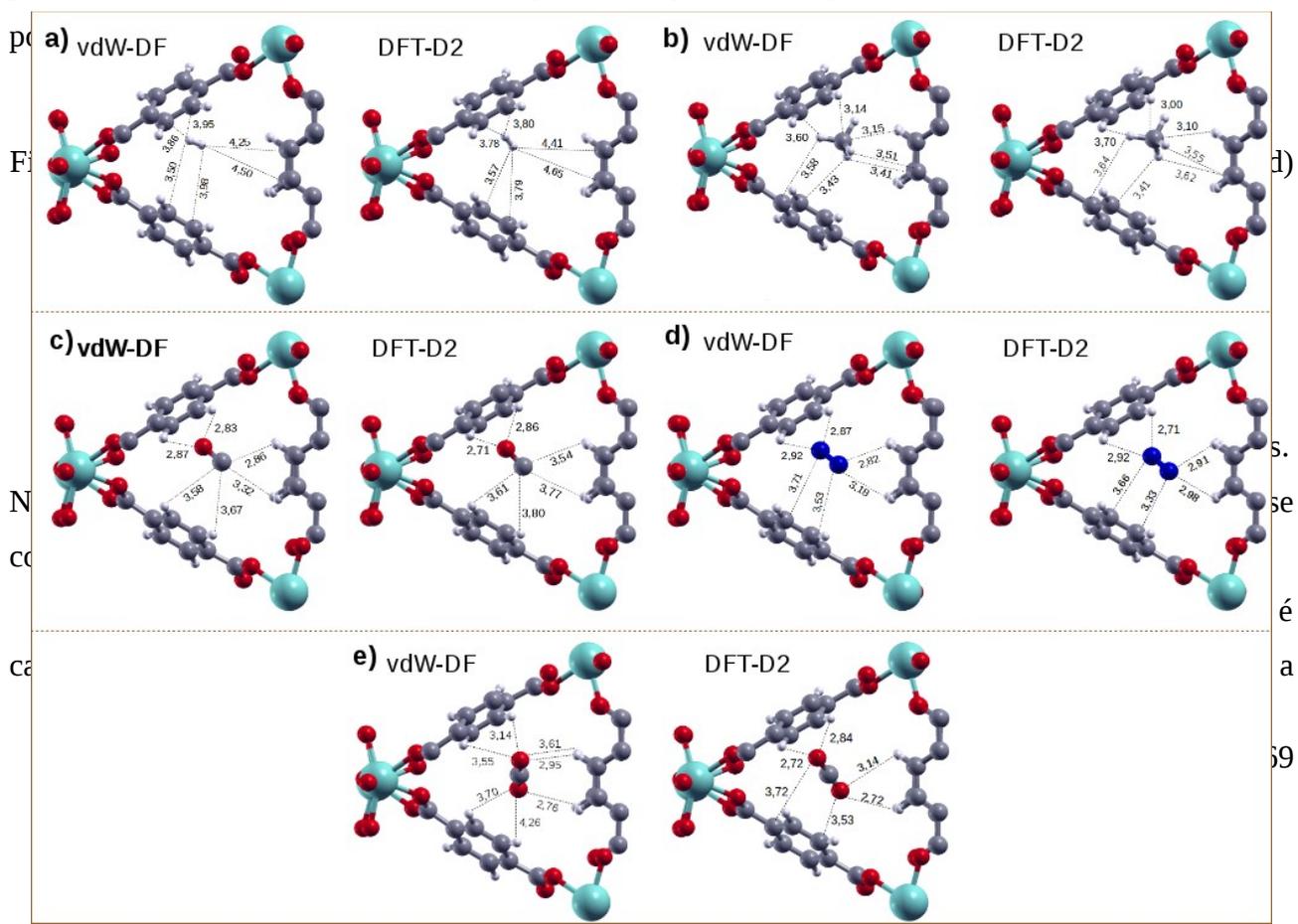
Considerando a alta simetria na superfície porosa da MIL-140A torna-se difícil a identificação dos sítios de adsorção correspondente a estrutura mais estável. Dessa forma, além do posicionamento determinado pela análise dos sítios da MOF, foram realizadas outras adsorções com distintas posições iniciais e orientações relativas para cada uma das moléculas na cavidade do composto MIL-140A. Sendo assim, foi adsorvida apenas uma molécula por célula unitária e realizada a otimização de forma a permitir a completa relaxação de todos os átomos, porém mantendo fixos os parâmetros de rede.

### 5.3.1 Distribuição preferencial das moléculas na MIL-140A

Existem alguns fatores que são **diretamente responsáveis pela adsorção**, tais como, a alteração no comprimento das moléculas, a distorção assimétrica das moléculas e da estrutura e a influência direta do centro metálico. Esses parâmetros devem ser avaliados separadamente para cada estrutura (FÉREY, 2011).

É interessante ressaltar que a energia de adsorção depende significativamente da quantidade de moléculas adsorvidas nos poros. Além disso, sabe-se que as forças intermoleculares exibem um comportamento que varia com o inverso da distância de separação entre as moléculas interagentes, isto é, as interações serão mais fortes para pequenas distâncias de separação intermoleculares (GRAJCIAR, 2011). Portanto, foram realizadas as adsorções de somente uma molécula na cavidade porosa da MIL-140A.

A Figura 5.6 mostra as orientações preferenciais dos gases, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, nos poros triangulares da MIL-140A após a otimização. Analisando as configurações obtidas, pode-se perceber que não existe diferença significativa nas posições das moléculas ao comparar os métodos vdW-DF e DFT-D2. Além disso, é possível observar que as mesmas estão preferencialmente localizadas na vizinhança do ligante orgânico. As distâncias destacadas na Figura 5.6 ficaram bem próximas, em torno de 2,10 – 4,65 Å, o que indica que as interações entre as moléculas e a cavidade



distância entre eles é de 2,72 Å (Figura 5.6e). Essa interação faz com que o ângulo da ligação O-C-O apresente um desvio inferior a 1°, como relatado na literatura para fisissorção dessa molécula (PRAKASH, 2015).

Tabela 5.6: Parâmetros geométricos para as moléculas, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> isoladas e adsorvidas. Valores de distância e ângulos em Å e ° respectivamente.

Molécula	Parâmetros Geométricos	Molécula Isolada	Molécula Adsorvida vdW-DF / Desvio (%)		Molécula Adsorvida DFT-D2 / Desvio (%)	
H <sub>2</sub>	H-H	0,74	0,74	-	0,75	1,3
CH <sub>4</sub>	C-H	1,09	1,10	0,9	1,10	0,9
	H-C-H	109,5	109,5	-	109,6	0,1
CO	C-O	1,14	1,14	-	1,14	-
N <sub>2</sub>	N-N	1,11	1,11	-	1,11	-
CO <sub>2</sub>	C-O	1,18	1,18	-	1,18	-
	O-C-O	180,0	179,3	0,4	179,2	0,4

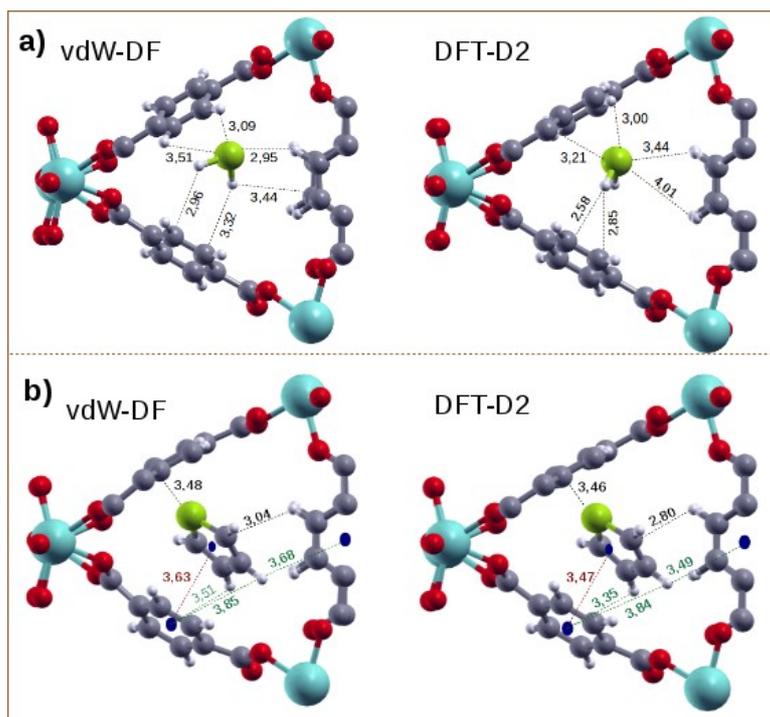
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Figura 5.7 mostra as posições preferenciais das moléculas sulfuradas após a adsorção. Apesar de o arranjo de adsorção preferencial para o sulfeto de hidrogênio apresentar uma pequena diferença nas otimizações com vdW-DF e DFT-D2, observa-se que as distâncias da molécula aos anéis fenil da MOF são próximas em ambas as estruturas (Figura 5.7a). A pequena modificação no ângulo da ligação H-S-H pode ser atribuída à interação entre os átomos de hidrogênio da molécula e os ligantes nas paredes opostas dos poros, onde as distâncias são 2,96 Å e 3,44 Å para vdW-DF e 2,58 Å e 3,45 Å para DFT-D2 (Tabela 5.7).

A adsorção da molécula de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S exibe uma pequena distorção do ângulo entre C-S-C, quando comparado à molécula isolada. Além disso, as distâncias entre o tiofeno e o ligante variam entre 3,04 Å e 3,85 Å (Figura 5.7b). Observa-se que a posição do tiofeno é praticamente a mesma independente do método escolhido na otimização da geometria. A molécula de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S apresenta interações do tipo empacotamento  $\pi-\pi$  e  $C-H\cdots\pi$  entre o anel aromático e os átomos de hidrogênio da molécula aos anéis aromáticos dos ligantes da MIL-140A, respectivamente. As interações medidas a partir dos centroides em azul estão destacadas na Figura 5.7b, nas cores verde

e vinho. Essas interações são importantes na determinação da orientação da molécula de tiofeno nos poros da MIL-140A.

Figura 5.7: Geometrias de adsorção após a otimização para as moléculas (a)  $H_2S$ , (b)  $C_4H_4S$  no sólido MIL-140A.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

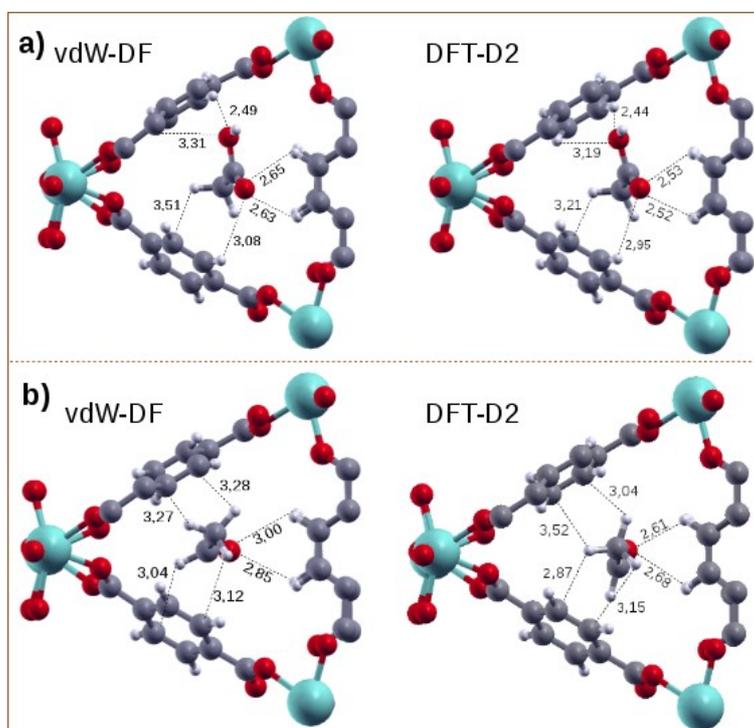
Tabela 5.7: Parâmetros geométricos para as moléculas,  $H_2S$  e  $C_4H_4S$  isoladas e adsorvidas. Valores de distância e ângulos em Å e  $^\circ$  respectivamente.

Molécula	Parâmetros Geométricos	Molécula Isolada	Molécula Adsorvida vdW-DF / Desvio (%)	Molécula Adsorvida DFT-D2 / Desvio (%)
$H_2S$	H-S	1,35	1,35	-
	H-S-H	91,8	92,3	0,5
$C_4H_4S$	C-S	1,73	1,74	0,6
	C=C	1,38	1,38	-
	C-S-C	91,8	92,0	0,2
	S-C-C	111,5	111,2	0,3

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A interação entre o ácido acético e os ligantes que formam o poro envolve distâncias a partir dos átomos de oxigênio da carboxila aos átomos de hidrogênio dos ligantes ( $COOH \cdots H$ ) iguais a 2,44 Å, 2,49 Å, 2,52 Å e 2,63 Å (Figura 5.8a). Na Tabela 5.8 é possível verificar que as interações entre a molécula e os sítios do canal triangular não alteraram significativamente os parâmetros geométricos do ácido carboxílico após a adsorção. Já o acetaldeído apresenta distâncias um pouco maiores de, 2,61 Å e 2,68 Å, entre o grupamento formila e os átomos de hidrogênio do anel do ligante. Essas interações são similares às relatadas para o ácido acético e acredita-se que são responsáveis por estabilizar o acetaldeído na cavidade porosa. Os métodos utilizados não exibiram diferença significativa para o ácido acético, porém o acetaldeído apresentou uma ligeira rotação de uma estrutura para a outra, como mostra a Figura 5.8b.

Figura 5.8: Geometria de adsorção após a otimização para as moléculas (a)  $C_2H_4O_2$  e (b)  $C_2H_4O$  na MIL-140A.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

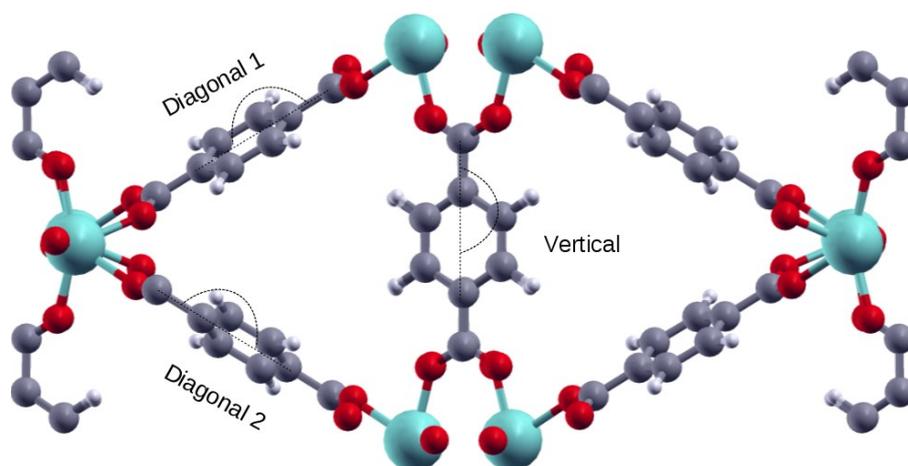
Tabela 5.8: Parâmetros geométricos relevantes para as moléculas, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> isoladas e adsorvidas. Os valores de distância e ângulos estão em Å e ° respectivamente.

Molécula	Parâmetros Geométricos	Molécula Isolada	Molécula Adsorvida vdW-DF / Desvio (%)		Molécula Adsorvida DFT-D2 / Desvio (%)	
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C-H	1,09	1,09	-	1,10	0,9
	C-O	1,38	1,38	-	1,37	0,7
	C=O	1,22	1,22	-	1,22	-
	O-C-O	122,3	121,7	0,5	122,0	0,2
	H-C-C	109,7	109,9	0,2	109,9	0,2
	H-O-C	106,4	106,7	0,3	107,2	0,7
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	C-H	1,10	1,10	-	1,10	-
	C=O	1,22	1,23	0,8	1,22	-
	O...C-H	1,12	1,11	0,9	1,12	-
	O-C-H	120,3	120,0	0,2	120,2	0,08
	H-C-C	109,8	110,0	0,2	109,9	0,1

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Além da avaliação dos parâmetros geométricos na adsorção de moléculas em sólidos porosos, outra análise importante é a medida da distorção que a estrutura da MOF sofre devido à interação com as moléculas adsorvidas. A Figura 5.9 ilustra os ângulos que foram medidos e a nomenclatura dada aos ligantes orgânicos que compõem a cavidade porosa da MIL-140A.

Figura 5.9: Representação do ângulo C-C-C medido para os ligantes da Diagonal 1, Diagonal 2 e Vertical.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Tabela 5.9 mostra as medidas do ângulo C-C-C dos ligantes da diagonal 1, diagonal 2 e vertical de acordo com a Figura 5.9, tendo como referência a MIL-140A antes da adsorção das moléculas. Observa-se que a MIL-140A não é submetida a nenhuma reorientação significativa nos ligantes orgânicos (diagonal 1, diagonal 2 e vertical) após a adsorção das moléculas, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Maiores distorções foram obtidas nos ligantes da diagonal 1 e diagonal 2 para as moléculas de tiofeno, ácido acético e etanal. O espaço ocupado por essas moléculas na cavidade porosa e as suas interações com os sítios justificam os valores dispostos na Tabela 5.9. Assim, essas medidas enfatizam a presença de interações fracas entre as moléculas e a área superficial do poro, visto que os valores medidos não destoam dos encontrados para a MIL-140A com os poros vazios.

Tabela 5.9: Medidas dos ângulos dos anéis benzênicos após a adsorção das moléculas, em °.

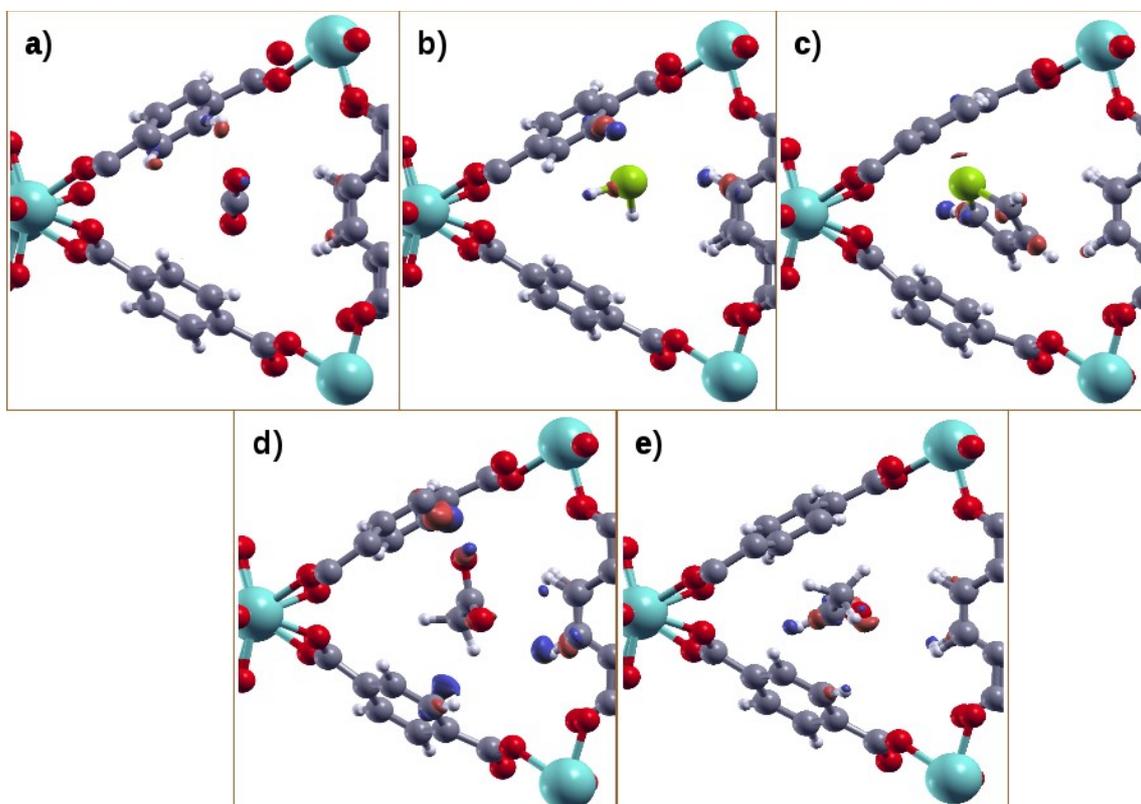
MIL-140A	Vertical		Diagonal 1		Diagonal 2	
	vdW-DF	DFT-D2	vdW-DF	DFT-D2	vdW-DF	DFT-D2
Referência	179,0	179,3	178,8	179,0	178,8	179,0
H <sub>2</sub>	179,0	179,4	177,2	178,9	176,6	178,8
CH <sub>4</sub>	179,1	179,3	178,3	179,0	177,6	178,9
CO	179,1	179,4	178,0	179,0	176,9	178,8
N <sub>2</sub>	179,0	179,3	179,4	179,1	177,0	179,2
CO <sub>2</sub>	179,0	179,3	176,1	178,7	176,8	179,1
H <sub>2</sub> S	179,1	179,4	178,4	179,1	177,8	178,4
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	176,5	178,7	172,1	177,8	167,4	172,9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	178,6	179,7	174,3	177,4	173,2	177,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	178,5	179,1	177,1	178,8	177,9	178,9

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Cálculos de diferença de densidade de carga mostram as interações no interior do poro entre as moléculas e a MIL-140A. O critério adotado para classificar esses tipos de interações é visual e qualitativo. Portanto, quando ocorre uma concentração de densidade de carga eletrônica, chega-se a conclusão de que há transferência de carga devido a uma forte interação química. Por outro lado, se não ocorre modificação na diferença de densidade de carga, considera-se que a interação é uma fraca interação física (ALVIM, 2013).

As diferenças de densidade de carga eletrônica para as estruturas MIL-140A:Y, onde Y = CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> estão apresentadas na Figura 5.10. Pode-se perceber que as transferências de carga, quando existem, estão muito localizadas. Isso mostra que ocorre pouca interação das moléculas com as paredes do poro, corroborando com a análise dos parâmetros geométricos que não reportam modificações notáveis (Tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9). Devido à semelhança na posição e nos parâmetros geométricos das moléculas na MIL-140A otimizada com os métodos vdW-DF e DFT-D2 e ao fato dessa análise ser puramente qualitativa, os cálculos de densidade de carga foram realizados somente para as estruturas otimizadas com vdW-DF.

Figura 5.10: Diferença de densidade de carga eletrônica das moléculas (a) CO<sub>2</sub>, (b) H<sub>2</sub>S, (c) C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, (d) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> e (e) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O adsorvidas na MIL-140A.



Nota: A densidade de carga eletrônica foi simulada no valor de contorno de  $0,001 \text{ eV } \text{Å}^{-3}$ . O fluxo de densidade de carga negativa foi indicado com a cor azul e o fluxo de densidade de carga positivo com a cor vermelha.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

As moléculas H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> adsorvidas não apresentaram transferência relevante de densidade para os átomos da MIL-140A, o que confirma que essas moléculas apresentam interações mais fracas com a cavidade porosa se comparada às demais moléculas da Figura 5.10.

De acordo com os dados analisados nota-se que a interação entre os adsorventes e o adsorbato são ditadas pela fisissorção, em que as interações são de longo alcance provenientes das forças de van der Waals. Como a interação é fraca pode ocorrer a reversibilidade do processo, considerada um ponto positivo na maioria dos casos. No entanto, outros estudos são necessários a fim de determinar a temperatura em que ocorre a dessorção para cada espécie adsorvida.

### 5.3.2 Energias de Adsorção e Seletividade

Além das análises estruturais e eletrônicas, foi realizada a análise energética para o processo de adsorção das moléculas. Na Tabela 5.10 estão listados os valores das energias obtidas correspondente a distribuição preferencial das moléculas na cavidade do MIL-140A, como mostrado nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8.

Tabela 5.10: Energias de adsorção calculadas com os métodos vdW-DF e DFT-D2 e as entalpias de adsorção experimentais, em kJ mol<sup>-1</sup>.

Molécula	$\Delta E$ (sim vdW-DF)	$\Delta E$ (sim DFT-D2)	$\Delta H$ (exp)
CO <sub>2</sub>	-42,2	-28,7	-30
CH <sub>4</sub>	-38,4	-27,5	-25
H <sub>2</sub> S	-46,4	-32,1	-
CO	-33,7	-20,0	-21
H <sub>2</sub>	-16,9	-13,9	-
N <sub>2</sub>	-33,0	-22,4	-18
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	-57,1	-50,4	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-62,4	-41,6	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-62,6	-56,1	-

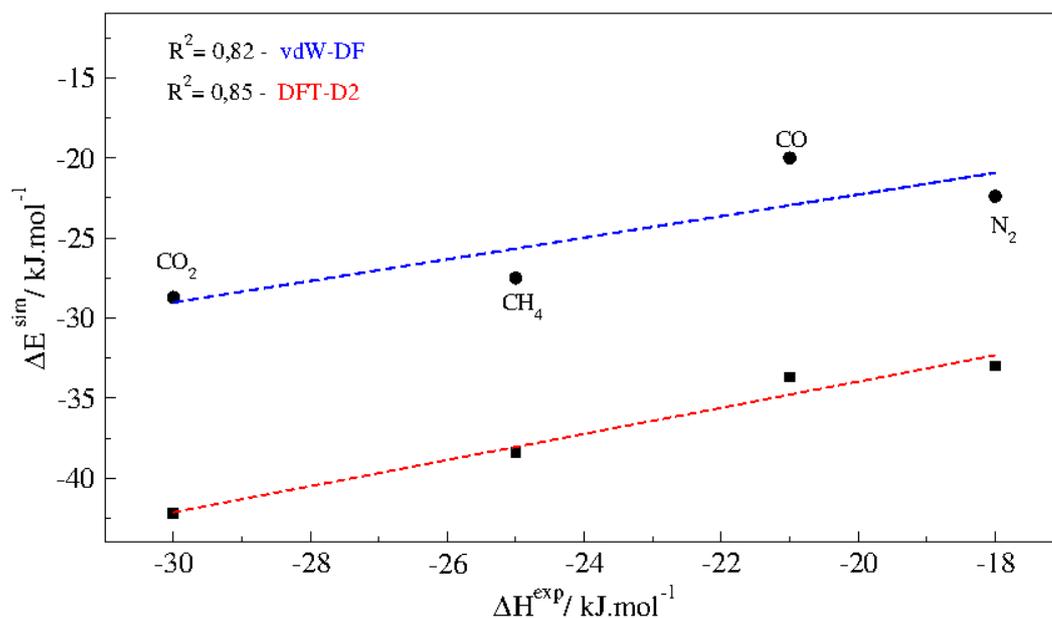
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Analisando a Tabela 5.10 é possível notar uma clara correlação entre os valores simulados da energia de adsorção e as medidas experimentais de entalpia. Observa-se que os valores obtidos para o método DFT-D2 apresentam energias mais próximas da entalpia experimental, se comparado ao vdW-DF. Contudo, a interação de dispersão fornecida utilizando o funcional revPBE apresenta um desvio uniforme para as energias de adsorção de todas as estruturas,

mantendo uma linearidade entre os valores simulados e as entalpias experimentais, como mostra a Figura 5.11.

A correlação entre  $\Delta H$  experimental e  $\Delta E$  simulada evidenciada pela Figura 5.11 demonstra que a contribuição da energia de ponto zero ( $E^{ZPE}$ ) e da energia térmica ( $E^{vib}(T)$ ) são pequenas em comparação com a contribuição das interações de dispersão provenientes incluídas nos métodos vdW-DF e DFT-D2. Logo, as energias vibracionais podem ser negligenciadas e a entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) pode ser aproximada da energia eletrônica ( $\Delta E$ ) calculada. Portanto, acredita-se ser possível prever valores de entalpia de adsorção para diversas moléculas nas cavidades da MIL-140A.

Figura 5.11: Correlação entre a entalpia de adsorção experimental e a energia de adsorção simulada para o método vdW-DF e DFT-D2.



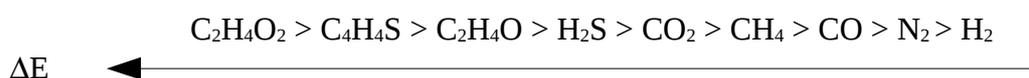
Nota: Valores experimentais fornecidos pelo Professor Dr. Guillerme Maurin.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

É interessante notar que a correlação obtida para o método DFT-D2 (Figura 5.11) apresenta um coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) ruim se comparado a correlação vdW-DF que

possui valores de energia de adsorção mais discrepantes dos valores de entalpia. Isso pode ser explicado devido ao maior desvio encontrado para o valor de energia obtido na adsorção de N<sub>2</sub> ( $\Delta E^{\text{sim}} = -22,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) se comparado ao valor experimental ( $\Delta H^{\text{exp}} = -18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Acredita-se que a metodologia utilizada não foi capaz de descrever as interações que existem entre gases como, o gás nitrogênio e o hidrogênio e a MIL-140A.

Uma simples comparação entre as energias eletrônicas de adsorção obtidas (Tabela 5.10) indica quais moléculas podem ser facilmente adsorvidas nos poros da MIL-140A. A ordem de seletividade para o método (DFT-D2) que apresentou melhor acurácia com os dados experimentais é apresentada a seguir, onde a seta indica o aumento da seletividade das moléculas na MIL-140A da direita para a esquerda.



Por meio das análises realizadas para compreensão das interações entre as moléculas adsorvidas e a MIL-140A e dos cálculos de energia de adsorção, foi possível avaliar a seletividade deste material bem como determinar as suas possíveis aplicações.

É interessante notar que o armazenamento dos gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são estratégicos, devido a relação destes com problemas de poluição e energéticos. De uma maneira geral, o CO<sub>2</sub> apresentou uma menor energia de adsorção, logo, maior seletividade do que o metano. Esta diferença na adsorção é devido à existência de grande momento quadrupolar para CO<sub>2</sub> capaz de induzir interações específicas, como orientação molecular e ligação de hidrogênio, que não existem para o CH<sub>4</sub> (BOURRELLY, 2005).

A área ocupada pela molécula de tiofeno na cavidade do poro potencializa as interações entre o tiofeno e a estrutura porosa gerando uma elevada estabilidade, o que justifica o valor de energia obtido no mínimo local ( $\Delta E^{\text{cal}} = -50,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). O sulfeto de enxofre também apresenta elevada estabilidade na cavidade porosa ( $\Delta E^{\text{cal}} = -32,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), o que indica que a MIL-140A pode ser utilizada em aplicações envolvendo a remoção de vestígios de compostos de enxofre. A energia de adsorção para o H<sub>2</sub>S na MIL-140A é similar a entalpia de adsorção relatada para as MOFs estáveis, tais como, MIL-125(Ti) (VAESEN, 2013; HAMON, 2011), MIL-47(V) (HAMON, 2011) e

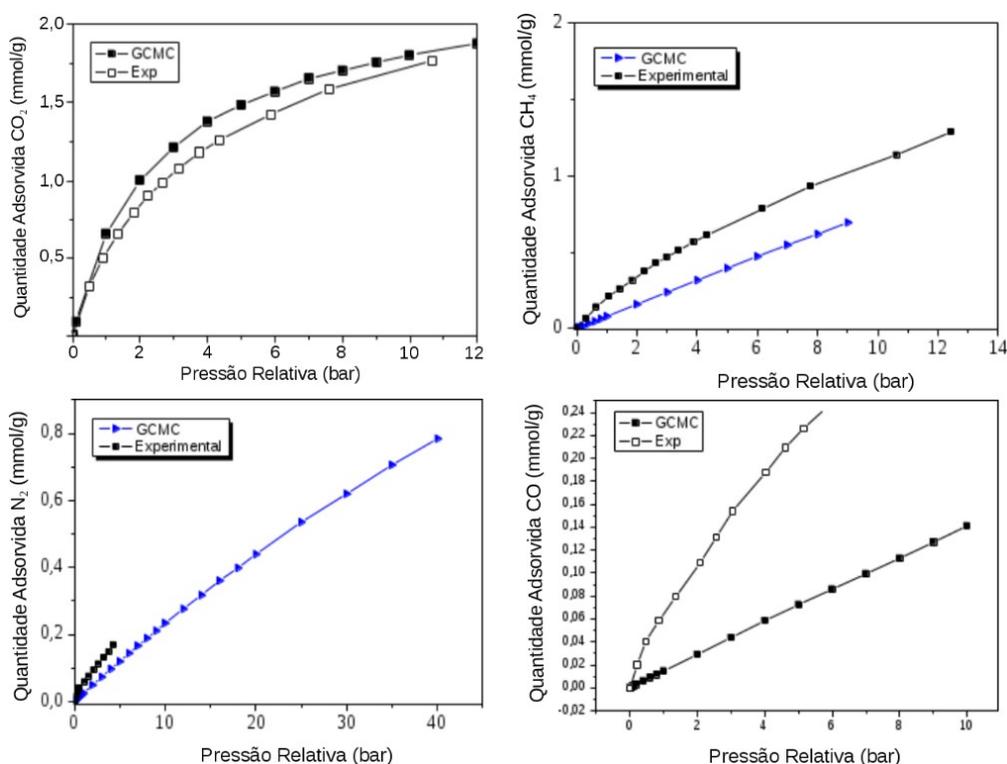
MIL-53(Cr) (HAMON, 2011). Isto sugere que a MIL-140A pode ser eficaz em aplicações envolvendo este poluente.

Ao tratar de aplicações envolvendo a purificação e reciclagem, acredita-se que a MIL-140A seja capaz de recuperar compostos como acetaldeído e ácido acético que, por serem doadores de elétrons, possuem alta afinidade com os sítios de coordenação metálicos, o que confere alta estabilidade no interior dos poros.

Apesar da MIL-140A possuir requisitos atrativos para a estocagem de gás hidrogênio, tais como, nanoporos permanentes de tamanho reduzido e grupo funcional  $\text{COO}^-$ , essa aplicação não é viável. A baixa energia encontrada ( $\Delta E^{\text{cal}} = -13,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) revela que a MIL-140A não é capaz de interagir e estabilizar a molécula de  $\text{H}_2$  em seus poros.

A Figura 5.12 mostra as isotermas de adsorção experimentais e simuladas utilizando o método *Grand canonical Monte Carlo* (GCMC).

Figura 5.12: Isotermas de Adsorção para as moléculas (a)  $\text{CO}_2$ , (b)  $\text{CH}_4$ , (c)  $\text{CO}$  e (d)  $\text{N}_2$  na MIL-140A.



Nota: Dados experimentais e simulados cedidos pelo Professor Guillaume Maurin.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Analisando as isotermas é possível observar que a adsorção de CO<sub>2</sub> na MIL-140A, descrita pela isoterma do tipo I, apresenta uma elevada taxa de adsorção em baixa pressão. Já, as moléculas de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e CO mostram um crescimento acentuado em baixas pressões e ausência de um patamar, característico da isoterma do tipo II. Nota-se que a MIL-140A é capaz de adsorver uma maior quantidade de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente do que os outros gases. Logo, essa análise comprova a relação de seletividade dada por meio das energias de adsorção obtidas com a simulação DFT.

#### 5.4 ANÁLISE DA ESTABILIDADE

Alguns dos materiais mais conhecidos não são suficientemente estáveis quando em contato com a umidade, embora este seja um pré-requisito indispensável nas operações industriais para facilitar o manuseio e reduzir os custos (BURTCH, 2014). Inicialmente foi realizada a adsorção de uma molécula de água na cavidade porosa da MIL-140A. Os parâmetros geométricos da molécula de água não apresentaram alterações significativas após a adsorção no sítio proposto da MIL-140A, como mostra a Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Parâmetros geométricos da molécula de água isolada e adsorvida. Os valores de distância e ângulos estão em Å e ° respectivamente

Molécula	Parâmetros Geométricos	Molécula Isolada	Molécula Adsorvida	vdW-DF / Erro (%)	Molécula Adsorvida	DFT-D2 / Erro (%)
H <sub>2</sub> O	H-O	0,97	0,97	0,2	0,98	1,0
	H-O-H	104,5	104,3	0,2	104,6	0,1

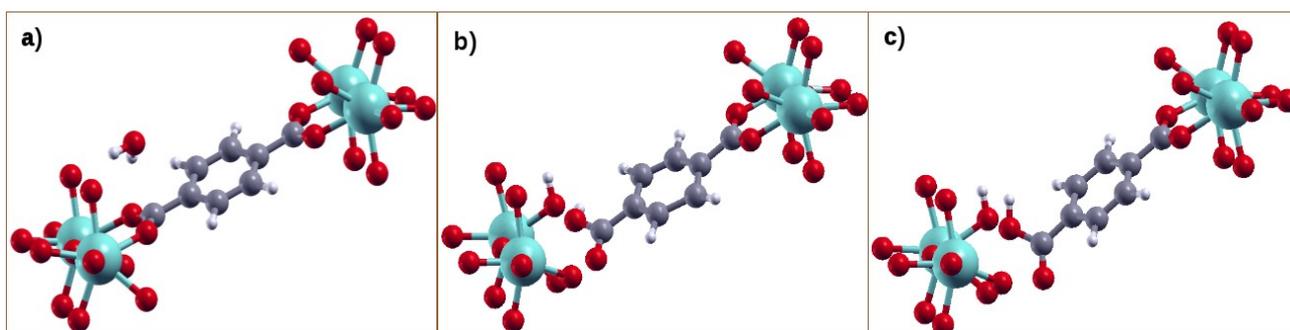
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A energia de adsorção DFT-D2 ( $-48,7 \text{ kJmol}^{-1}$ ) e vdW-DF ( $-41,7 \text{ kJmol}^{-1}$ ) apresenta valores próximos da entalpia de vaporização da  $\text{H}_2\text{O}$  ( $-44,0 \text{ kJmol}^{-1}$ ) (MARSH, 1987), o que é consistente com a ausência de fortes interações da molécula água com a superfície porosa da MOF e confirma o carácter relativamente hidrofóbico da MIL-140A, relatado experimentalmente para a série de MIL-140(Zr) (GUILERM, 2012).

A fim de explorar a estabilidade da MIL-140A na presença de moléculas de água em escala microscópica, foi realizado o cálculo do caminho de reação a fim de se obter as barreiras de energia eletrônica envolvidas na reação de hidrólise da MIL-140A.

O primeiro passo do processo se inicia a partir da adsorção não dissociativa da molécula de água. Portanto, foram verificados vários locais de adsorção da molécula de água nos sítios do MIL-140A, e então, foi escolhido o arranjo mais estável, como mostra o fragmento da MIL-140A na Figura 5.13a.

Figura 5.13: (a) Molécula de água adsorvida na MIL-140A:  $\text{H}_2\text{O}$  (b) Intermediário para a molécula de água dissociada (c) Molécula de água dissociada na MIL-140A :  $[\text{OH}]^-[\text{H}]^+$

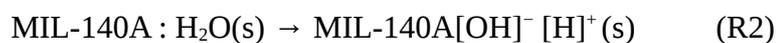


Fonte : ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A adsorção da água no poro da MIL-140A é representada de acordo com a reação elementar R1, a partir da molécula livre e da MIL-140A para formar a estrutura MIL-140A: $\text{H}_2\text{O}$ .

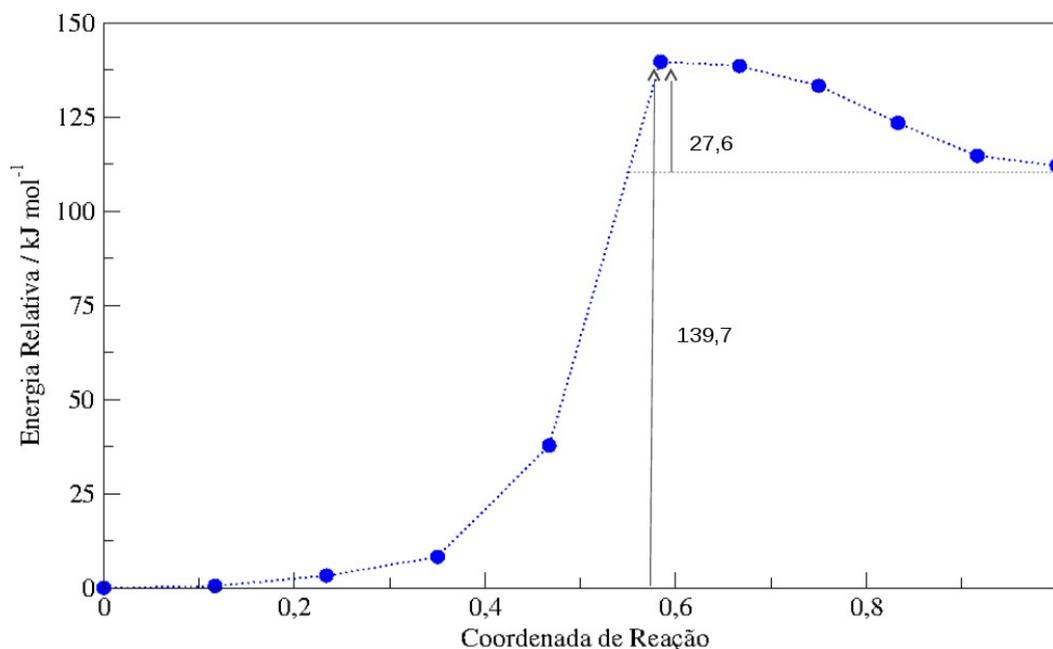


Após a molécula de água ser adsorvida na MIL-140A, o segundo passo do mecanismo proposto foi a dissociação molecular. Assim, a reação de hidrólise ocorre através da quimissorção da molécula de água, como ilustrado pelo estado de transição representado na Figura 5.13b. A dissociação da água é representada de acordo com a reação elementar R2, que favorece a quebra da ligação O-H a partir da estrutura MIL-140A:H<sub>2</sub>O calculada na reação de adsorção R1. Dessa forma, o próton migra para um átomo de oxigênio nas proximidades do ligante, produzindo os fragmentos Zr-OH e BDC-CO<sub>2</sub>H, de acordo com a Figura 5.13c.



Foram calculadas as barreiras de energia eletrônica para a reação elementar R2. O cálculo para o caminho de reação no processo de dissociação da água na MIL-140A mostra que o reagente adsorvido é energeticamente mais estável do que o produto dissociado MIL-140A:[OH]<sup>-</sup> [H]<sup>+</sup> (Figura 5.14). Com isso, o mecanismo apresenta uma barreira de energia de ativação muito elevada de 139,7 kJ mol<sup>-1</sup> (Figura 5.14), que enfatiza a robustez da MIL-140A. Em contrapartida, a reconstituição da molécula de água é favorecida, uma vez que esse processo inverso precisa transpor uma barreira de energia menor, de aproximadamente 27,6 kJ mol<sup>-1</sup>. Logo, a reação de hidrólise é reversível, o que sugere a regeneração da ligação na MIL-140A, mesmo em casos que a hidrólise desta MOF for viável.

Figura 5.14: Caminho de reação calculado para a formação do intermediário MIL-140A:[OH]<sup>-</sup>[H]<sup>+</sup> a partir da reação de hidrólise do MIL-140A. As barreiras reacionais são calculadas pela variação da energia eletrônica, de acordo com a reação elementar R2.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Assim, a análise das energias de adsorção e da estabilidade sugerem fortemente que a MIL-140A não só é estável sob vapor d'água, mas também na presença de sulfeto de enxofre. Visto que, a estabilidade frente ao H<sub>2</sub>S é um pré-requisito crucial para aplicações industriais, a MIL-140A apresenta melhores performances em contraste com outras MOFs contendo átomos de zircônio, que são completamente destruídas na presença de H<sub>2</sub>S (NICKERL, 2014). Além disso, a seletividade da MIL-140A para o dióxido de carbono aliada a sua resistência na presença de umidade frente a gases como, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, indica que este material pode ser aplicado na purificação de gases como, gás de combustão, gás de síntese e biogás (YANG, 2013b).

## 6 CONCLUSÕES

A crescente investigação envolvendo redes metalorgânicas tem confirmado a enorme versatilidade e potencialidade destes materiais. Neste trabalho foi possível estudar a adsorção das moléculas,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_4O_2$ ,  $C_2H_4O$  e  $C_4H_4S$  nas cavidades do material poroso MIL-140A, utilizando métodos computacionais, no intuito de prever a seletividade deste material para aplicações relacionadas à captura e armazenamento destas moléculas.

A simulação da difração de raios X, espectrometria de absorção na região do infravermelho e espectrometria de ressonância magnética nuclear do estado sólido realizadas para o modelo teórico da MIL-140A revelaram que o modelo estrutural está em excelente acordo com os dados experimentais.

Segundo a análise dos parâmetros geométricos foi possível verificar que não houve modificação estrutural das moléculas após a adsorção. Todavia, os ligantes que formam a superfície porosa sofrem uma pequena reorientação após a adsorção das moléculas,  $C_2H_4O_2$ ,  $C_2H_4O$  e  $C_4H_4S$ , sendo que essa distorção não é suficiente para alterar a estrutura do adsorvente. A análise de transferência de densidade de carga demonstrou uma transferência de densidade eletrônica muito baixa e localizada entre as moléculas  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $C_2H_4O_2$ ,  $C_2H_4O$  e  $C_4H_4S$  e as paredes do poro. Tal comportamento é um indicativo de que, no caso dessas moléculas a interação de adsorção é ditada por interações de longo alcance associadas às forças de van der Waals.

A relação obtida entre os valores simulados da energia de adsorção e as medidas experimentais de entalpia indicam que o método vdW-DF superestima estes valores, porém a correção DFT-D2 utilizando o funcional PBE demonstrou ser um método apropriado para descrever com precisão as interações da MIL-140A com as moléculas. Portanto, pode-se assumir que o método empregado neste trabalho se mostrou robusto para descrever a adsorção das outras moléculas ( $C_2H_4O_2$ ,  $C_4H_4S$ ,  $C_2H_4O$  e  $H_2S$ ) nos poros da MIL-140A.

A MIL-140A mostrou ser um adsorvente adequado e promissor para a maior parte das aplicações relatadas, devido a características, tais como, estrutura cristalina estável mesmo após a adsorção de moléculas e estabilidade na presença de umidade.

A elevada energia de adsorção para a estrutura contendo o acetaldeído adsorvido indica que a MIL-140A é eficiente para armazenar esta molécula. Portanto, pode-se sugerir a utilização desta MOF como peneira molecular captando acetaldeído que é ejetado no meio ambiente por

processos de combustão incompleta. Além disso, a energia de adsorção e a grande interação obtida na adsorção do ácido acético demonstra que a MIL-140A pode ser uma excelente plataforma para sínteses envolvendo este reagente. A possibilidade de adsorção das moléculas de tiofeno e sulfeto de hidrogênio devido aos valores de energia de adsorção na cavidade porosa deste material sugerem seu potencial de atuar juntamente com o processo de hidrorrefino na remoção de compostos sulfurados. E por fim, a relação entre as energias de adsorção de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> sugere que a MIL-140A não deve ser um bom adsorvente para estocar hidrogênio combustível na presença de ar atmosférico. Em contrapartida, como o gás metano apresenta uma maior energia de adsorção, logo, o armazenamento deste gás se torna viável.

De acordo com o cálculo das barreiras energéticas para a reação de dissociação da molécula de água, a barreira de reação no sentido da ruptura da estrutura é 139,7 kJ mol<sup>-1</sup>, mostrando que o processo não é favorecido cineticamente. Assim, acredita-se que a MIL-140A é um adsorvente em potencial para atuar em diversos processos industriais que envolvem moléculas de água, como por exemplo, a adsorção seletiva de CO<sub>2</sub> a partir de uma série de gases.

Assim, a abordagem computacional descrita neste trabalho se mostrou capaz de fornecer informações necessárias para elucidar a basicidade e acidez dos sítios disponíveis na cavidade porosa; determinar a posição preferencial das moléculas; compreender a interação adsorvente/adsorbato, prever a ordem de seletividade e avaliar a estabilidade na presença de umidade. Logo, a metodologia adotada pode ser utilizada na predição de aplicabilidades envolvendo o processo de adsorção de diferentes moléculas nas redes metalorgânicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAERTS, L.; SÉGUIN, E.; POELMAN, H.; THIBAUT-STARZYK, F.; JACOBS, P. A.; DE VOS, D. E. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>](BTC= Benzene-1, 3, 5-tricarboxylate). **Chemistry-a European Journal**, v. 12, n. 28, p. 7353-7363, 2006.

ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A. J.; COTTET, L.; MELLO, C. A. D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of colloid and interface science**, v. 332, n. 1, p. 46-53, 2009.

ALVIM, R. S.; BORGES Jr., ITAMAR; COSTA, D. G.; LEITÃO, A. A. Density-Functional Theory Simulation of the Dissociative Chemisorption of Water Molecules on the MgO(001) Surface. **J. Physical Chemistry C**. v. 116. p. 738-744, 2012.

ALVIM, Rafael da Silva. **Hidrólise de um Composto Organofosforado tipo-VX pela Quimissorção Dissociativa na Superfície de MgO(001), por Cálculos ab initio**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2013.

ARANOVICH, G.; DONOHUE, M. Analysis of adsorption isotherms: Lattice theory predictions, classification of isotherms for gas–solid equilibria, and similarities in gas and liquid adsorption behavior. **Journal of colloid and interface science**, v. 200, n. 2, p. 273-290, 1998.

ARAÚJO, B. D. S. A.; DE SOUZA, G. A.; SEPÚLVEDA, M. A.; DA HORA, H. D. R. M. Uma análise de desempenho versus importância em uma empresa de transporte e processamento de petróleo e gás natural. **Perspectivas OnLine** 2007-2010, v. 3, n. 12, 2014.

ARENAS, J. F.; MARCOS, J. I. Infrared and Raman spectra of phthalic, isophthalic and terephthalic acids. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.**, v. 35, p. 355-363, 1980.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Níveis eletrônicos em um potencial periódico: propriedades gerais. In: ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado Sólido**. ed. 1, São Paulo: Cengage Learning, 2011, capítulo 8, p. 141-163.

ATKINS, P.; Paula, J. **Físico-Química**, 8ª. Edição. Rio de Janeiro. LTC Editora. 2008

- BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: a Quantum Theory**, Oxford University Press, USA, 1990.
- BAE, Y. S.; SNURR, R. Q. Development and Evaluation of Porous Materials for Carbon Dioxide Separation and Capture. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 49, p. 11586–11596, 2011.
- BARTHELET, K.; MARROT, J.; RIOU, D.; FÉREY, G. A breathing hybrid organic–inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics. **Angewandte Chemie**, v. 114, n. 2, p. 291-294, 2002.
- BASTOS, V. D.; COSTA, L. M. D.; FAVERET, L. G. M. D. S. Desempenho recente da balança comercial e os limites ao crescimento da indústria química. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, p. 397–432, 2010.
- BATTEN, S. R.; NEVILLE, S. M.; TURNER, D. R. Coordination polymers: design, analysis and application. **Royal Society of Chemistry**, 2009.
- BATTEN, S. R. *et al.* Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers. **Pure Appl. Chem.**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- BENITO, P.; LABAJOS, F. M.; MAFRA, L.; ROCHA, J.; RIVES, V. Carboxylate-Intercalated Layered Double Hydroxides Aged Under Microwave-Hydrothermal Treatment. **J. Solid State Chemistry**, v. 182, p. 18-26, 2009.
- BOURRELLY, S.; LLEWELLYN, P. L.; SERRE, C.; MILLANGE, F.; LOISEAU, T.; FÉREY, G. Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 13519-13521, 2005.
- BURTCH, N. C.; JASUJA, H.; WALTON, K. S. Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**. v. 114, p. 10575-10612, 2014.
- CAPELLE, K. A Bird's Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, p. 1318-1343, 2006.
- CAVKA, J. H.; JAKOBSEN, S.; OLSBYE, U.; GUILLOU, N.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 13850–13851, 2008.
- COOPER, V. R.; KONG, L.; LANGRETH, D. C. Computing Dispersion Interactions in Density Functional Theory. **Physics Procedia.**, v. 3, p. 1417-1430, 2010.

CHEETHAM, A. K.; RAO, C. N. R.; FELLER, R. K. Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic–organic framework materials. **Chemical communications**, n. 46, p. 4780-4795, 2006.

COOPER, L.; HIDALGO, T.; GORMAN, M.; LOZANO-FERNÁNDEZ, T.; SIMÓN-VÁZQUEZ, R.; OLIVIER, C.; DAMASCENO-BORGES, D. A biocompatible porous Mg-gallate metal–organic framework as an antioxidant carrier. **Chemical Communications**, v. 51, n. 27, p. 5848-5851, 2015.

CORMA, A. Preparation and catalytic properties of new mesoporous materials. **Topics in Catalysis**, v. 4, n. 3-4, p. 249-260, 1997.

COSTA, Deyse Gomes da.. **Estudo Teórico de Hidróxidos Lamelares com Potencial Aplicação Tecnológica e Ambiental**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2011.

CZAJA, A. U.; TRUKHAN, N.; MÜLLER, U. Industrial applications of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1284-1293, 2009.

DAUDIN, A.; BRUNET, S.; PEROT, G.; RAYBAUD, P.; BOUCHY, C. Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 248, n. 1, p. 111-119, 2007.

DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRÖDER, E.; LANGRETH, D. C.; LUNDQVIST, B. I. Van der Waals density functional for general geometries. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 24, p. 246401–1, 2004.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in colloid and interface science**, v. 76, p. 137-152, 1998.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; GARCIA, H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 15, p. 5262-5284, 2012.

EDDAOUDI, M.; KIM, J.; ROSI, N.; VODAK, D.; WACHTER, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469-472, 2002

FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **Inter. J. Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 1, p. 9-20, 2008.

FERREIRA Jr, Ary Rodrigues. **Estudo Teórico da Adsorção de Siloxanos sobre Superfícies de  $\gamma$ -alumina**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2013.

FÉREY, G. Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... ecumenism in chemistry. **Chemistry of materials**, v. 13, n. 10, p. 3084-3098, 2001.

FÉREY, G. Hybrid porous solids: past, present, future. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 191-214, 2008.

FÉREY, G.; SERRE, C.; DEVIC, T.; MAURIN, G.; JOBIC, H.; LLEWELLYN, P. L. ; DE WEIRELD, G.; VIMONT, A.; DATURI, M.; CHANG, J.S. Why hybrid porous solids capture greenhouse gases? **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 550–562 , 2011.

FURUKAWA, H.; GÁNDARA, F.; ZHANG, Y. B.; JIANG, J.; QUEEN, W. L.; HUDSON, M. R.; YAGHI, O. M. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 11, p. 4369–81 , 2014.

GETMAN, R. B., BAE, Y. S., WILMER, C. E., & SNURR, R. Q. Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal–organic frameworks. **Chemical reviews**, v. 112, n. 2, p. 703-723, 2011.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.. Quantum ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. **J Phys. Condens. Mater.**, v. 21, p. 395502-395521, 2009.

GIL, V. M.S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. 1987

GOMEZ-LOR, B.; GUTIERREZ-PUEBLA, E.; IGLESIAS, M.; MONGE, M. A.; RUIZ-VALERO, C.; SNEJKO, N. Novel 2D and 3D indium metal-organic frameworks: Topology and catalytic properties. **Chemistry of materials**, v. 17, n. 10, p. 2568-2573, 2005.

GONÇALVES, R. S.; DE OLIVEIRA, A. B.; SINDRA, H. C.; ARCHANJO, B. S.; MENDOZA, M. E.; CARNEIRO, L. S.; ESTEVES, P. M. Heterogeneous Catalysis by Covalent Organic Frameworks (COF): Pd (OAc)<sub>2</sub>@COF-300 in Cross-Coupling Reactions. **ChemCatChem**, 2016.

GRAJCIAR, L.; WIERSUM, A. D.; LLEWELLYN, P. L.; CHANG, J. S.; NACHTIGALL, P. Understanding CO<sub>2</sub> Adsorption in CuBTC MOF: Comparing Combined DFT-ab initio Calculations with Microcalorimetry Experiments. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 36, p. 17925–17933 , 2011.

GRIMME, S.; Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, p. 1787-1799, 2006.

GUILLERM, V. ; RAGON, F. ; DAN-HARDI, M. ; DEVIC, T. ; VISHNUVARTHAN, M. ; CAMPO, B. ; VIMONT, A. ; CLET, G. ; YANG, Q. ; MAURIN, G. ; FÉREY, G. ; VITTADINI, A. ; GROSS, S. ; SERRE, CHRISTIAN.. A series of isoreticular, highly stable, porous zirconium oxide based metal-organic frameworks. **Angewandte Chemie**, v. 51, n. 37, p. 9267–9271 , 2012.

HAMON, L., LECLERC, H., GHOUFI, A., OLIVIERO, L., TRAVERT, A., LAVALLEY, J. C., DEVIC, T., SERRE, C., FEREY, G., WEIRELD, G., VIMONT, A., MAURIN, G. Molecular insight into the adsorption of H<sub>2</sub>S in the flexible MIL-53(Cr) and rigid MIL-47(V) MOFs: infrared

spectroscopy combined to molecular simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 2047-2056, 2011.

HAMON, L.; HEYMANS, N.; LLEWELLYN, P. L.; GUILLERM, V.; GHOUFI, A.; VAESEN, S.; PIRNGRUBER, G. D. Separation of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures in the mesoporous MIL-100 (Cr) MOF: experimental and modelling approaches. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 14, p. 4052-4059, 2012.

HARRIS, R. K.; HODGKINSON, P.; PICKARD, C. J.; YATES, J. R.; ZORIM, V.. Chemical Shift Computations on a Crystallographic Basis: Some Reflexions and Comments. **Mag. Reson. Chem.**, v.45, p. 174-186, 2007.

HARRIS, R. K.; KOWALEWSKI, J.; DE MENEZES, S. C. International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Molecular Structure and Spectroscopy. Parameters and symbols for use in nuclear magnetic resonance (IUPAC recommendations 1997). **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 145-149, 1998.

HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 329-339, 2015.

HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B.P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **J. Chem. Phys.**, v.113, n.22, p.9901-9904, 2000.

HENKELMAN, G.; JÓHANNESSEN, G.; JÓNSSON, H. Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. **Prog. Theor. Chem. Phys.**, v.5, p.269-302, 2002.

HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. **Comput. Mater. Sci.**, v. 36, p. 254-260, 2006.

HOCHBAUM, A. I.; YANG, P. P. Semiconductor nanowires for energy conversion. **Chemical reviews**, v. 110, n. 1, p. 527-546, 2009.

HOFFMANN, H. C.; DEBOWSKI, M.; MÜLLER, P.; PAASCH, S.; SENKOVSKA, I.; KASKEL, S.; BRUNNER, E. Solid-State NMR Spectroscopy of Metal-Organic Framework Compounds (MOFs). **Materials**. v. 5, p. 2537-2572, 2012.

HOHENBERG, P; KOHN, W.. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864-B871, 1964.

HORCAJADA, P; SERRE, C.; VALLET-REGÍ, M.; SEBBAN, M.; TAULELLE, F.; FÉREY, G. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 5974-5978, 2006.

IUPAC, **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"), 1997.

- JUAN-ALCAÑIZ, J.; RAMOS-FERNANDEZ, E. V.; LAFONT, U.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. Building MOF Bottles Around Phosphotungstic Acid Ships: One-pot Synthesis of Bi-functional Polyoxometalate-MIL-101 Catalysts. **Journal of Catalysis** v. 269, n. 1, p. 229–241, 2010.
- KANEKO, K.; MURATA, K. An analytical method of micropore filling of a supercritical gas. **Adsorption**, v. 3, n. 3, p. 197-208, 1997.
- KANG, M.; LUO, D.; DENG, Y.; LI, R.; LIN, Z. Solvothermal synthesis and characterization of new calcium carboxylates based on cluster-and rod-like building blocks. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 47, p. 52-55, 2014.
- KIM, J. H.; LEE, C. H.; KIM, W. S.; LEE, J. S.; KIM, J. T.; SUH, J. K.; LEE, J. M. Adsorption equilibria of water vapor on alumina, zeolite 13X, and a zeolite X/activated carbon composite. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 1, p. 137-141, 2003.
- KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. I. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 18, p. 2334-2375, 2004.
- KOHN, W.; SHAM, L. S. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
- KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Review of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.
- KOKALJ, A.. Xcrysden – a New Program for Displaying Crystalline Structure and Electron Densities. **J. Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, p. 176-179, 1999.
- KRÁLIK, B.; CHANG, E. K.; LOUIE, S. G. Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia. **Physical Review B**, 1998, 57, 7027.
- KUPPLER, R. J.; TIMMONS, D. J. ; FANG, Q.R.; LI, J.R.; MAKAL, T.A.; YOUNG, M. D.; YUAN, D.; ZHAO, D.; ZHUANG, W.; ZHOU, H.C. Potential Applications of Metal-organic Frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 3042-3066, 2009.
- LI, H.; SHENG, G.; TEPPEN, B. J.; JOHNSTON, C. T.; BOYD, S. Adsorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 67, n. 1, p. 122-131, 2003.
- LI, J. R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1477-1504, 2009.
- LI, J. R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H. C. Metal–organic frameworks for separations. **Chemical reviews**, v. 112, n. 2, p. 869-932, 2011.
- LI, S. L.; Xu, Q. Metal–organic frameworks as platforms for clean energy. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 6, p. 1656-1683, 2013.

LOZANO-CASTELLO, D.; CAZORLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D. F. Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size. **Carbon**, v. 40, n. 7, p. 989-1002, 2002.

MA, S., WANG; X. S., COLLIER; C. D., MANIS, E. S.; ZHOU, H. C. Ultramicroporous metal-organic framework based on 9, 10-anthracenedicarboxylate for selective gas adsorption. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 21, p. 8499-8501, 2007.

MA, S.; SUN, D.; SIMMONS, J. M.; COLLIER, C. D.; YUAN, D.; ZHOU, H. C. Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 3, p. 1012-1016, 2008.

MACRAE, C. F.; BRUNO, I. J.; CHISHOLM, J. A.; EDGINGTON, P. R.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; RODRIGUEZ-MONGE, L.; TAYLOR, R.; VAN DE STREEK, J.; WOOD, P. A. Mercury CSD 2.0-New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. **J. Appl. Crystallogr.** 2008, 41, 466-470.

MARSH, K.N.; MARSH, K.N. Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties Eds. 1987, 59-60, Oxford UK, Blackwell Scientific Publications.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B.. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**, v.25; p. 259-272; 2002.

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. 7048, p. 238-241 , 2005.

MILLWARD, A. R.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 51, p. 17998-17999, 2005.

MORI, W.; SATO, T.; OHMURA, T.; KATO, C. N.; TAKEI, T. Functional microporous materials of metal carboxylate: gas-occlusion properties and catalytic activities. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 8, p. 2555-2573, 2005.

MURRAY, L. J.; DINCĂ, M.; LONG, J. R. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. **Chemical Society reviews**, v. 38, n. 5, p. 1294-1314 , 2009.

MUELLER, U.; SCHUBERT, M.; TEICH, F.; PUETTER, H.; SCHIERLE-ARNDT, K.; PASTRE, J. Metal-organic frameworks—prospective industrial applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 7, p. 626-636, 2006.

NANGOI, I. M.; VAISS, V. S.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides. **Applied Clay Science**. 2015, 107, 131-137.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York, 1986.

NICKERL, G.; LEISTNER, M.; HELTEN, S.; BON, V.; SENKOVSKA, I.; KASKEL, S. Integration of accessible secondary metal sites into MOFs for H<sub>2</sub>S removal. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 4, p. 325-330, 2014.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

PALLISTER, P. J.; MOUDRAKOVSKI, I. L. RIPMEESTER, J. A.. Mg-25 ultra-high field solid state NMR spectroscopy and first principles calculations of magnesium compounds. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, p. 11487-11500, 2009.

PANICH, A. M.; SHAMES, A. I.; VIETH, H.-M.; OSAWA, E.; TAKAHASHI, M. AND VUL, A. YA. Nuclear Magnetic Resonance Study of Ultrananocrystalline Diamonds. **The European Physical Journal B**. v. 52, p. 397-402, 2006.

PAYNE, M. C; TETER, M. P; ALLAN, D. C; ARIAS, T. A; JOANNOPOULOS, J. D.. Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. **Rev. Mod. Phys.**, v. 64, p. 1045-1097, 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A.. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, p. 5048-5079, 1981.

PERDEW, J. P; WANG, Y.. Accurate and Simple Analytic Representation of the electron-Gas Correlation Energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, p. 13244-13249, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.. Generalize Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PHAN, A.; CZAJA, A. U.; GÁNDARA, F.; KNOBLER, C. B.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks of vanadium as catalysts for conversion of methane to acetic acid. **Inorganic Chemistry** v. 50, n. 16, p. 7388–7390 , 2011.

PICKARD, C. J., MAURI, F.. All-Electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts. **Phys. Rev. B**, v. 63, p. 245101, 2001.

POWELL, HM AND RAYNER, J. Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex. **Nature**, v. 163, p. 566–567, 1949.

PRAKASH, M.; JOBIC, H.; RAMSAHYE, N. A.; NOUAR, F.; DAMASCENO, D. B.; SERRE, C.; MAURIN, G. Diffusion of H<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub> and Their Mixtures in the Porous Zirconium Based Metal–Organic Framework MIL-140A (Zr): Combination of Quasi-Elastic Neutron Scattering Measurements and Molecular Dynamics Simulations. **J. Phys. Chem. C** 2015, 119, 23978-23989.

PORTARIA ANP, 2013. Disponível em:

<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml)> Acesso em: 17 maio. 2015.

QUADRELLI, R.; PETERSON, S. The energy–climate challenge: recent trends in CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5938-5952, 2007.

QIU, S.; XUE, M.; ZHU, G. Metal-Organic Framework Membranes: from Synthesis to Separation Application. **Chemical Society reviews**, v. 43, p. 6116–6140 , 2014.

RAMOS, A.L, D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes Metalorgânicas e suas Aplicações em Catálise. **Quim. Nova.** , v. 37, p. 123-133, 2014.

RAMSAHYE, N. A.; TRENS, P.; SHEPHERD, C.; GONZALEZ, P.; TRUNG, T. K., RAGON, F.; SERRE, C. The Effect of Pore Shape on Hydrocarbon Selectivity on UiO-66(Zr), Hkust-1 and Mil-125(Ti) Metal Organic Frameworks: Insights from Molecular Simulations and Chromatography. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 189, p. 222–231 , 2014.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. **Academic press**, 2013.

ROWSELL, J. L C; Y, O. M. Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. **Angewandte Chemie**, v. 44, n. 30, p. 4670–4679 , 2005.

SBRACCIA, CARLO; Forces, dynamics, and optimizations. Quantum-ESPRESSO HANDS -ON TUTORIAL, DEMOCRITOS – **Democritos Modeling Center for Research in Atomistic Simulation**, 2005.

SCHNEEMANN, A.; BON, V.; SCHWEDLER, I.; SENKOVSKA, I.; KASKEL, S.; FISCHER, R. A. Flexible metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6062-6096, 2014.

SIRCAR, S. Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 16, p. 5435-5448, 2006.

SEO, J. S.; WHANG, D.; LEE, H.; JUN, I. S.; OH, J., JEON; Y. J.; KIM, K. A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis. **Nature**, v. 404, n. 6781, p. 982-986, 2000.

SERRE, C.; MILLANGE, F.; THOUVENOT, C.; NOGUÈS, M.; MARSOLIER, G.; LOUËR, D.; FÉREY, G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII (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} x⊙ H<sub>2</sub>O y. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 45, p. 13519-13526, 2002.

SERRE, C.; HAOUAS, M.; TAULELLE, F.; FÉREY, G.; GROVES, J. A. ; LIGHTFOOT, P.; SLAWIN, A. M. Z.; WRIGHT, P. A.; STOCK, N. ; BEIN, T. Synthesis, structure and properties of related microporous N,N'-piperazinebismethylenephosphonates of aluminum and titanium. **Chemistry of Materials**, v. 18 n. 6 p. 1451-1457, 2006.

SERRE, C.; MELLOTT-DRAZNIIEKS, C.; SURBLÉ, S.; AUDEBRAND, N.; FILINCHUK, Y.; FÉREY, G. Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks. **Science**, v. 315, n. 5820, p. 1828-1831, 2007.

SILVA, Daniely de Godoy. **Determinação de Acetaldeído e Formaldeído em Água de Chuva e suas Correlações com Carbono Orgânico Dissolvido em Uma Região Canavieira**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2013.

STEWART, C.; HESSAMI, M. A. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration–the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 3, p. 403-420, 2005.

TANASE, S.; MITTELMEIJER-HAZELEGER, M. C.; ROTHENBERG, G.; MATHONIÈRE, C.; JUBERA, V.; SMITS, J. M. M.; DE GELDER, R. A facile building-block synthesis of multifunctional lanthanide MOFs. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 15544, 2011.

TAYLOR, R. E. Setting Up <sup>13</sup>C CP/MAS Experiments. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**. v. 22A, p. 37-49, 2004 a.

TAYLOR, R. E. <sup>13</sup>C CP/MAS: Application to Glycine Experiments. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**. v. 22A, p. 79-89, 2004b.

US DEPARTMENT OF ENERGY, 2014. Disponível em:  
<<https://www.hydrogen.energy.gov/production.html>> Acesso em: 10 jun. 2014.

VAISS, Viviane da Silva.. **Investigação dos mecanismos de reação de H<sub>2</sub>O, HF e sarin com hifróxidos lamelares por cálculos ab initio**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2011.

VALLET-REGÍ, M.; BALAS, F.; ARCOS, D. Mesoporous materials for drug delivery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 40, p. 7548-7558, 2007.

VALENZANO, L.; CIVALLERI, B.; CHAVAN, S.; BORDIGA, S.; NILSEN, M. H.; JAKOBSEN, S.; LILLERUD, P. K.; LAMBERTI, C. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory. **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 1700-1718, 2011.

VANDERBILT, D.. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. **Phys. Rev. B**, v. 41, p. 7892-7895, 1990.

VAESEN, S., GUILLERM, V., YANG, Q., WIERSUM, A. D., MARSZALEK, B., GIL, B., VIMONT, A., DATURI, M., DEVIC, T., LLEWELLYN, P. L., SERRE, C., MAURIN, G., WEIRELD, G. A robust amino-functionalized titanium (IV) based MOF for improved separation of acid gases. **Chemical Communications**, v. 49, p. 10082-10084, 2013.

VECCHIA, R.; O Meio Ambiente e as Energias Renováveis: instrumentos de liderança visionária para a sociedade sustentável., Ed. Manole, 2010.

VIEIRA, F. S.; REBOUÇAS, M. V.; DE ANDRADE, J. B. Determinação de Compostos Carbonilados e Carboxilados em Derivados de Petróleo. **Quim. Nova**, v. 35, n. 8, p. 1644–1656 , 2012.

VOGIATZIS, K. D.; MAVRANDONAKIS, A.; KLOPPER, W.; FROUDAKIS, G. E. Ab initio Study of the Interactions between CO<sub>2</sub> and N-Containing Organic Heterocycles. **ChemPhysChem**. v. 10, p. 374-383, 2009.

WEBER, I. T.; TERRA, I. A.; DE MELO, A. J.; LUCENA, M. A. D. M.; WANDERLEY, K. A.; PAIVA-SANTOS, C. D. O.; JÚNIOR, S. A. Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials. **Rsc Advances**, v. 2, n. 7, p. 3083-3087, 2012.

WRIGHT, P. A. Microporous framework solids. **Royal Society of Chemistry**, 2008.

YANG, Q.; WIERSUM, A. D.; LLEWELLYN, P. L.; GUILLERM, V.; SERRE, C.; MAURIN, G. Functionalizing Porous Zirconium Terephthalate UiO-66(Zr) for Natural Gas Upgrading: A Computational Exploration. **Chemical communications**, v. 47, n. 34, p. 9603–9605 , 2011.

YANG, Q.; LIU, D.; ZHONG, C.; LI, J. R. Development of computational methodologies for metal–organic frameworks and their application in gas separations. **Chemical reviews**, v. 113, n. 10, p. 8261-8323, 2013a.

YANG, Q.; VAESEN, S.; RAGON, F.; WIERSUM, A. D.; WU, D.; LAGO, A.; MAURIN, G. A Water Stable Metal-Organic Framework with Optimal Features for CO<sub>2</sub> Capture. **Angewandte Chemie**, v. 52, n. 39, p. 10316–10320 , 2013b.

YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401-10402, 1995.

ZHAO, D.; YUAN, D.; ZHOU, H.C. The Current Status of Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. **Energy & Environmental Science** v. 1, n. 2, p. 222 , 2008.

ZHAO, D.; TIMMONS, D. J.; YUAN, D.; ZHOU, H. C. Tuning the topology and functionality of metal– organic frameworks by ligand design. **Accounts of chemical research**, v. 44, n. 2, p. 123-133, 2010.

# Adsorption of Small Molecules in the Porous Zirconium-Based Metal Organic Framework MIL-140A (Zr): A Joint Computational-Experimental Approach

C. Vieira Soares,<sup>†</sup> D. Damasceno Borges,<sup>‡</sup> A. Wiersum,<sup>§</sup> C. Martineau,<sup>||,#</sup> F. Nouar,<sup>||</sup> P. L. Llewellyn,<sup>§</sup> N. A. Ramsahye,<sup>‡,⊥</sup> C. Serre,<sup>||</sup> G. Maurin,<sup>\*,‡</sup> and A. A. Leitão<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil

<sup>‡</sup>Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253, Université de Montpellier, ENSCM, Place E. Bataillon, Montpellier cedex 05, 34095, France

<sup>§</sup>Aix Marseille Université, CNRS, MADIREL, UMR 7246, 13397 Marseille, France

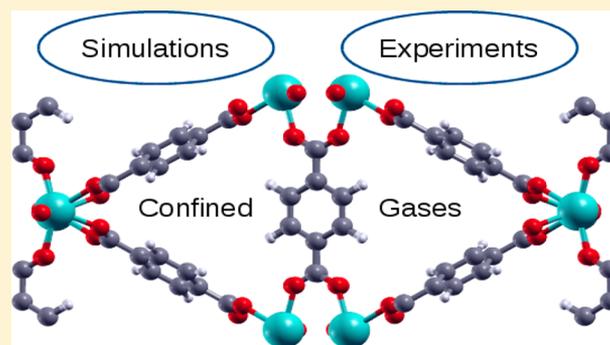
<sup>||</sup>Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, Université de Versailles St Quentin en Yvelines, 45 avenue des Etats-Unis, Versailles, 78035, France

<sup>⊥</sup>Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253, Université de Montpellier, ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, cedex 05, 34296, France

<sup>#</sup>CNRS, CEMHTI UPR3079, Université d'Orléans, F-45071 Orléans, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The adsorption of small molecules (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>) in a small pore zirconium terephthalate MOF was explored by combining quantum and force-field-based molecular simulations and experiments. The Density Functional Theory strategy was first validated by a very good agreement between the predicted and the experimental spectroscopic (infrared, NMR) and structural features of the selected MOF. These quantum calculations further predicted the preferential adsorption sites and the strength of the host/guest interactions for all confined molecules. These conclusions were favorably compared to force-field-based Monte Carlo simulations and microcalorimetry measurements. The water stability of this hybrid porous solid was equally explored as well as the interaction between the MOF and a well-known gas pollutant, that is, H<sub>2</sub>S.



## I. INTRODUCTION

The family of Metal–Organic Frameworks (MOFs) has attracted a great attention since the past few years due to the wide spectrum of porous architectures that can be prepared and their promising performances for a number of societally relevant applications.<sup>1,2</sup> In particular these hybrid materials offer the opportunity to separate certain gases throughout the tuning of their pore size openings, the degree of confinement for guests and/or the strength of the host/guest interactions. In this context, there is a growing interest for small pore MOFs with openings of 3.0–3.5 Å. This subclass of MOFs are particularly promising to selectively capture CO<sub>2</sub> from binary gas mixtures with molecules of larger kinetic diameters such as N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> via molecular sieving.<sup>3–8</sup> Another typical example is the gate opening of the cage-like Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8, which is at the origin of the kinetic separation of various paraffin/olefin gas mixtures,<sup>9</sup> a process of great interest to the oil refinery industry. ZIF-8 is also attractive for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation based on the difference in molecular

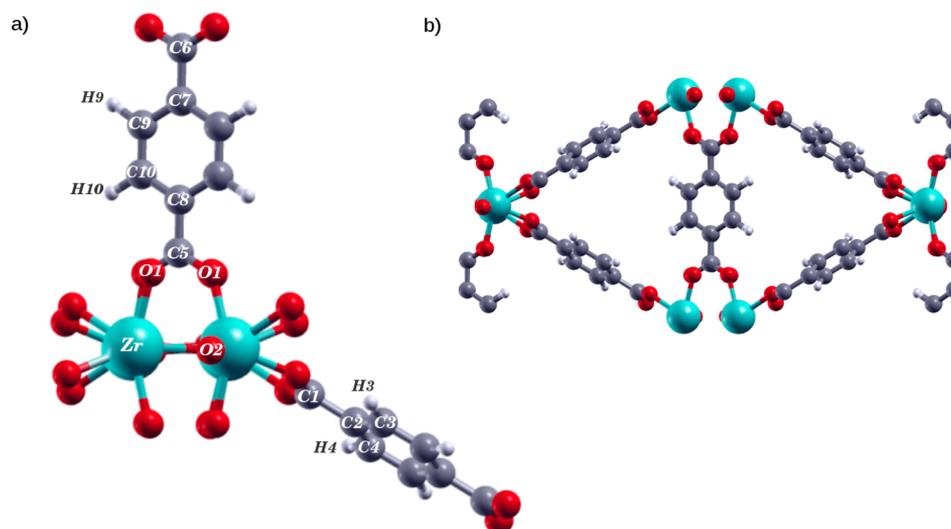
diffusivity through its pore system.<sup>10,11</sup> Other series of small pore MOFs have been shown to selectively adsorb challenging aromatic molecules via an entropy driven mechanism. Such a separation is controlled by both the pore size and shape of the MOF, favoring a more efficient packing of certain molecules over others. A typical example is the selective capture of certain biosourced phenolics in the Zr-based MIL-140s.<sup>12</sup> It was established that modeling the complex adsorption/separation behaviors of these small-pore MOFs requires a special computational effort integrating advanced quantum and force-field-based tools, thus going beyond the conventional molecular simulation approaches generally applied to assess the adsorption properties of medium-to-large pore type MOFs.<sup>7,8,13</sup>

This study focuses on MIL-140A(Zr), a MOF containing triangular-shaped pore channels,<sup>14</sup> and has a chemical formula

**Received:** February 10, 2016

**Revised:** March 17, 2016

**Published:** March 18, 2016



**Figure 1.** View of the structure of MIL-140A(Zr) along the *ab* plane (a) and definition of the crystallographic atom types (b): Zr (light blue), O (red), C (gray), and H (white).

of  $[\text{ZrO}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)]$ . The framework is formed by zirconium oxide chains units linked by terephthalate linkers leading to a pore diameter of 3.2 Å (Figure 1). Beyond its high hydrothermal and mechanical stability,<sup>4–16</sup> this Zr-based MOF and its derivatives have shown promise for CO<sub>2</sub> capture.<sup>17,18</sup> Some of us recently revealed that this material could potentially be used for the separation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on the basis of the difference in diffusion.<sup>19</sup> Here, a joint experimental-computational strategy is deployed to explore the adsorption properties of this MOF with respect to small molecules. Quantum- and force-field-based molecular simulations are conducted in tandem with microcalorimetry measurements to gain insight into the adsorption mechanism and the strength of the host/guest interactions at the microscopic scale. The strategy employed for the quantum-calculations is first validated by a comparison between the experimental and the simulated structure and spectroscopic features (infrared, NMR) of the MIL-140A(Zr). Finally, quantum calculations are performed to analyze the stability of this MOF under moisture.

## II. MATERIALS AND METHODS

**Materials.** The sample was prepared using adapted synthetic and activation conditions for large scale production: A mixture of terephthalic acid (0.12 mol, 20 g), zirconium chloride (0.06 mol, 14 g), and acetic acid (0.6 mol) in 400 mL DMF was heated to reflux for 5 h, the product was then filtrated and washed with hot DMF until complete removal of free acid. Finally, the product was washed with methanol to replace DMF molecules within the pores. The X-ray powder diffraction patterns, the TGA profile, the IR spectrum, and the BET area are in excellent agreement with the data reported in the original paper<sup>14</sup> (see SI).

**NMR Spectroscopy.** The solid-state NMR spectra of MIL-140A(Zr) were recorded on an Avance Bruker 500 NMR spectrometer ( $B_0 = 11.7$  T, corresponding to Larmor frequencies of 500.1, and 125.7 MHz for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C, respectively). The sample, was packed in a 4 mm outer diameter rotor, and spun at MAS rate of 10 kHz. The <sup>1</sup>H → <sup>13</sup>C cross-polarization (CPMAS) NMR spectrum was acquired using an initial <sup>1</sup>H 90° pulse length of 2.9 μs, and a contact time of 3 ms. The <sup>1</sup>H radiofrequency pulse was ramped (100–80%)

during the polarization transfer. <sup>1</sup>H step small-phase incremental alternation (SPINAL-64)<sup>20</sup> decoupling was applied during the signal acquisition (~70 kHz RF field). The recycle delay was 5 s, and 512 transients were accumulated. The CP-HETCOR spectrum was recorded using the same CP conditions. A total of 112  $t_1$  slices with 32 transients each were accumulated. The <sup>1</sup>H NMR spectrum was recorded using a 90°–180°–90° Hahn-echo sequence. The 90° pulse length was 2.9 μs, and the interpulse delay was synchronized with one rotor period. A total of 16 transients were recorded. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts were referenced to proton and carbon signals in TMS. The spectra were analyzed using the DMfit software.<sup>21</sup>

**Microcalorimetry Measurements.** The microcalorimetry experiments for N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO were carried out at 303 K using a home-built manometric adsorption apparatus coupled with a Tian–Calvet type microcalorimeter.<sup>22,23</sup> This apparatus allows the simultaneous measurement of the isotherm and corresponding differential enthalpies of adsorption, with an error of ±1 kJ mol<sup>-1</sup>, which can be considered in the enthalpy determination. Around 0.3 g of sample was used for these experiments, which was outgassed to 16 h under secondary vacuum for 16 h prior to adsorption. The gases used for the adsorption were obtained from Air Liquide with a purity of 99.998% purity or even better.

**Ab Initio Calculations.** The calculations were performed using the codes available in the Quantum-Espresso package,<sup>24</sup> which implements the Density Functional Theory (DFT)<sup>25,26</sup> at generalized gradient approximation (GGA)<sup>27</sup> under periodic boundary conditions using plane wave functions as basis set.<sup>28</sup> Vanderbilt<sup>29</sup> ultrasoft pseudopotentials were used to describe the ion cores of atoms. The Kohn–Sham states were expanded in a plane-wave basis set with kinetic cutoff energy of 60 Ry (480 Ry for the density) and the  $\Gamma$ -point was used to sample the first Brillouin zone for the investigated system. A crystal model of MIL-140A(Zr) experimentally resolved in a previous study<sup>14</sup> (SG C21/c and cell parameters:  $a = 24.53$  Å,  $b = 11.24$  Å,  $c = 7.87$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 98^\circ$ ) was fully optimized (both cell parameters and atomic positions relaxed) using the PBE<sup>30</sup> functional until all of the force components were smaller than

0.001 Ry/Bohr and the convergence criterion was  $10^{-4}$  Ry for total energy.

Vibrational calculations were further carried out to characterize the DFT-optimized structures, either as minimal or transition states, and to simulate the resulting infrared spectra. The vibrational modes were obtained from phonon calculations, which were based on the harmonic approximation by density functional perturbation theory (DFPT)<sup>31,32</sup> at the  $\Gamma$ -point, and the convergence threshold was set to  $10^{-16}$ . The infrared spectrum for the DFT-optimized structure was calculated using a Lorentzian distribution curve with a full width at half-maximum of  $15\text{ cm}^{-1}$ .

The simulation of the NMR parameters was performed with the Gauge Including Projector Augmented Wave (GIPAW) approach.<sup>33–36</sup> The GIPAW calculations yield the absolute NMR shielding  $\sigma(r)$  and the traceless electric field gradient (EFG) tensor for each nucleus. The isotropic chemical shieldings ( $\sigma$ ) were compared to the experimental isotropic chemical shifts by using the standard expression:  $\delta_{\text{iso}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}$ , where  $\sigma_{\text{iso}}$  is the isotropic chemical shieldings of the target atom and  $\sigma_{\text{ref}}$  is the isotropic shielding calculated on the reference material with well-defined structure and known chemical shift. In this work, we considered the reference isotropic chemical shift for  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  of 168.07 and 30.23 ppm, respectively.

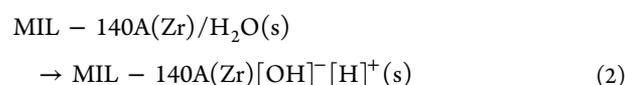
The guest-loaded MIL-140A(Zr) structures (guests:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{H}_2\text{S}$ ) containing 1 molecule per unit cell were geometry optimized using the PBE<sup>30</sup> functional and the dispersion correction treated with the DFT-D2 method,<sup>37–40</sup> that is, with a conventional  $s_6$  value of 0.75. At equilibrium structures, the adsorption energies were calculated according to

$$\Delta E = E_{(\text{MIL-140A(Zr)/guest})} - [E_{(\text{MIL-140A(Zr)})} + E_{(\text{guest})}] \quad (1)$$

where  $E_{\text{MIL-140A(Zr)/guest}}$ ,  $E_{\text{MIL-140A(Zr)}}$ , and  $E_{(\text{guest})}$  is the total energy of the guest-loaded MOF, the empty MOF, and the molecule in its gas-phase geometry, respectively.

Five different initial positions and orientations of the confined molecule were considered for each guest and it was shown that in each case, all these configurations converged toward the same optimized structure. This observation ensured that the  $E_{\text{MIL-140A(Zr)/Guest}}$  does not depend on the initial choice of configuration.

The minimum energy path (MEP) was constructed in order to obtain the transition state, the reaction barrier and the main structural modifications involved in the process of dissociation of the water molecule in MIL-140A(Zr) according to the model reaction as schematized in eq 2. The calculation of the MEP connecting different minimum geometries is based on the nudged elastic band (NEB) method that is known to accurately describe the MEP between the initial and the final states of a reaction and thus to evaluate the transition state and the energy barrier.<sup>41,42</sup> A total of 11 images were used to compute each MEP, their geometries were optimized to establish the minimum-energy path on the potential surface of the system until energy variations were less than  $0.05\text{ eV/\AA}$ .



**Monte Carlo Simulations.** Monte Carlo simulations were further carried out at 303 K to predict the adsorption enthalpy

at low coverage ( $\Delta H$ ) for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{CO}$  in the DFT-optimized MIL-140A(Zr) structure with a simulation box consisting of 24 ( $2 \times 3 \times 4$ ) unit cells. Following our previous study,<sup>19</sup> each atom of the MOF framework was treated as a charged Lennard-Jones (LJ) interacting site with LJ parameters taken from Universal Force Field (UFF)<sup>43</sup> and DREIDING<sup>44</sup> force field for the description of all atoms of the inorganic and the organic nodes respectively and the partial charges computed using a Mulliken partitioning scheme. Regarding the guest molecules, while  $\text{CH}_4$  was described by the TraPPE uncharged single LJ interacting site model,<sup>45</sup>  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  were represented by the conventional three-charged sites LJ EMP2<sup>46</sup> and TraPPE<sup>45</sup> models, respectively.  $\text{CO}$  was equally described by three-charged sites LJ, as previously reported by Straub et al.,<sup>47</sup> respectively.  $\text{H}_2$  was treated as a single LJ site with parameters taken from Frost et al.<sup>48</sup> The LJ cross parameters corresponding to the interactions between the guest and the MOF framework were obtained using the Lorentz–Berthelot mixing rules. For each state point,  $5 \times 10^7$  Monte Carlo steps have been used for both equilibration and production runs and the adsorption enthalpy at low coverage ( $\Delta H$ ) for each gas was calculated through configurational-bias Monte Carlo simulations performed in the NVT ensemble using the revised Widom's test particle insertion method.<sup>49</sup> The Radial Distribution Functions (RDF) for the guest/MOF pairs were obtained by averaging over the  $5 \times 10^7$  Monte Carlo production steps. In complement to this, the adsorption enthalpy at low coverage as well as the structural analysis were simulated for both  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  in MIL-140A(Zr). To that purpose,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  were microscopically represented by the TIP4P/2005<sup>50</sup> model and that described by Kamath et al.,<sup>51</sup> respectively.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### Structural, Spectroscopic, and Electronic Analysis of MIL-140A(Zr).

Tables 1 and 2 show that the cell parameters

**Table 1.** Comparison between the Experimental and the DFT-Optimized Cell Parameters of the MIL-140A(Zr)

	experimental	simulated	relative error (%)
$\alpha$ (deg)	90.00	90.00	
$\beta$ (deg)	97.71	98.00	0.30
$\gamma$ (deg)	90.00	90.00	
$a$ (Å)	24.53	24.62	0.37
$b$ (Å)	11.24	11.26	0.18
$c$ (Å)	7.87	7.90	0.38
volume (Å <sup>3</sup> )	2170	2172	0.092

and the main geometric features of the DFT-optimized structure are in very good agreement with those corresponding to the model experimentally refined in ref 14, within an error bar of less than 1%.

The calculated infrared spectrum (see SI) is also consistent with that collected experimentally and shows two main bands centered at 1527 and  $1391\text{ cm}^{-1}$  (Table 3) corresponding to the asymmetric and symmetric stretching modes of the carboxylate group, respectively. At lower wavelength, these calculations evidenced that C–H and Zr–O bending modes are coupled leading to the presence of signals at 730, 724, 717, 682, 622, 554, and  $474\text{ cm}^{-1}$ . We assigned the peak at  $730\text{ cm}^{-1}$  and the bands at 554 and  $474\text{ cm}^{-1}$  to the vibration of the phenyl ring and the stretching of  $\mu_3\text{-O}$ . As can be seen in Table 3, both

**Table 2.** Comparison between the Experimental and the DFT-Optimized Main Geometric Features of the MIL-140A(Zr)

	experimental	simulated	relative error (%)
Zr–O1	2.23	2.22	0.4
Zr–O2	2.03	2.05	1.0
C1–C3	1.49	1.50	0.7
C3–C2	1.40	1.40	
C3–H3	1.10	1.090	0.91
O1–Zr–O1	152.5	152.4	0.06
O2–Zr–O2	148.8	148.5	0.20
O1–C5–O1	125.1	125.3	0.16
C1–C2–C3	119.9	120.2	0.25
C2–C3–H3	121.0	120.7	0.25

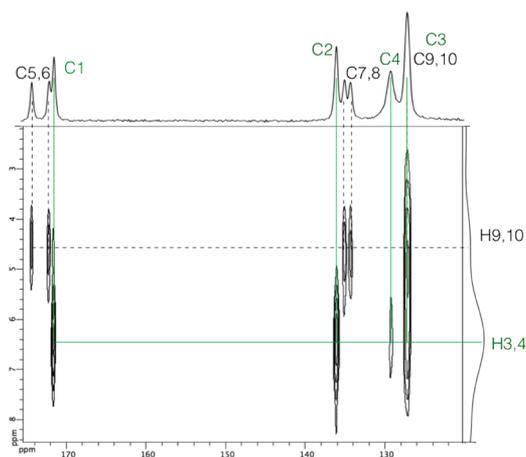
**Table 3.** Wavelength of the Main Absorption Modes of MIL-140A(Zr) (in  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup>

assignments	MIL-140A(Zr) <sub>exp</sub>	MIL-140A(Zr) <sub>sim</sub>	UiO(66)-Zr <sub>exp</sub> <sup>52</sup>	terephthalate ion <sub>exp</sub> <sup>53</sup>
$\nu_{\text{asymmetric}}$ (OCO)	1539	1527	1607	1575
$\nu_{\text{symmetric}}$ (OCO)	1394	1391	1408	1380
$\gamma$ (C–H)	742	730	711	
$\nu$ ( $\mu_3$ -O)	564	554	673	

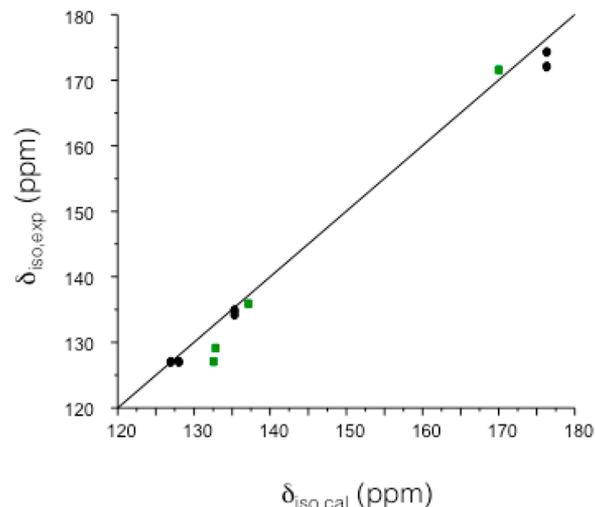
<sup>a</sup>Comparison with the data experimentally reported for UiO(66)-Zr and the terephthalate ion.

the values of the vibrational frequency and their assignments are in excellent agreement with those previously reported for the Zr-analogue UiO-66(Zr)53 and terephthalate ion.<sup>53</sup>

In order to fully validate the simulated structural model, we further performed a joint experimental and theoretical NMR study. The <sup>13</sup>C CPMAS NMR spectrum of MIL-140A(Zr) reported in SI contains the resonances of the two inequivalent linkers of the crystal structure. To distinguish the two sets of resonances we used the correlations observed on the <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C CP-HETCOR 2D NMR spectrum as shown in Figure 2: C1,2,3 and C4 are only correlated to H3 and H4, whose resonances overlap, thus, correspond to one linker (see the labels of the atoms in Figure 1b). On the other hand, C5,6,7,8,9 and C10 are correlated to H9 and H10, hence, belong to the second, less-symmetrical linker.

**Figure 2.** <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C CP-HETCOR NMR spectrum of MIL-140A(Zr), on which the resonances are assigned: C1,2,3,4 (green), C5,6,7,8,9,10 (black), H3,4 (green), H9,10 (black).

This partial assignment was taken into account for the comparison with the DFT-calculated <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H isotropic chemical shifts. Figure 3 reveals that the calculations reproduce

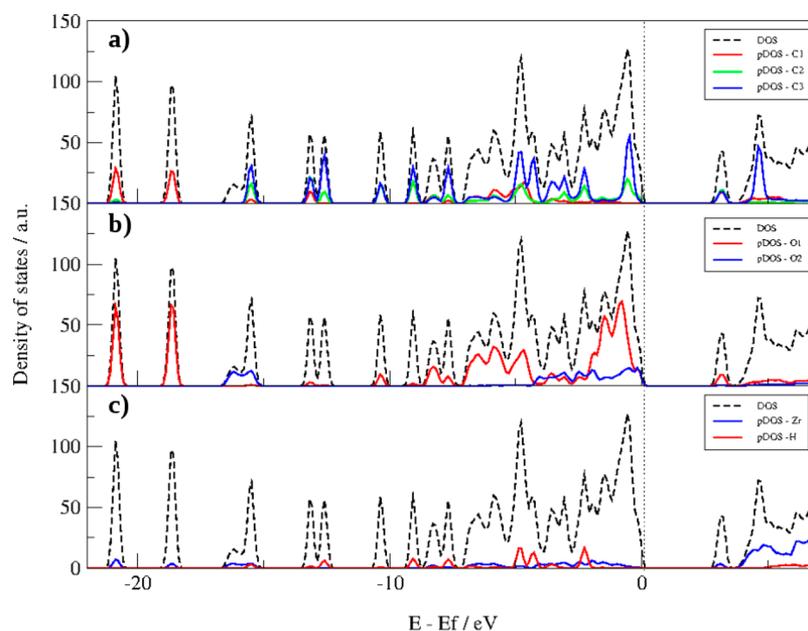
**Figure 3.** Comparison between experimental ( $\delta_{\text{iso,exp}}$ ) and calculated ( $\delta_{\text{iso,cal}}$ ) <sup>13</sup>C isotropic chemical shifts of MIL-140A(Zr) for the two linkers: C1,2,3,4 (green) and C5,6,7,8,9,10 (black). The thick line has a slope of 1.

well the relative chemical shift order, both for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C, between the two linkers and are satisfactorily close to the observed values. Referring to our previous NMR/DFT studies on the UiO-66(Zr) analogues<sup>54–56</sup> and other Al-based MOFs,<sup>57–59</sup> this good accordance fully validates the proposed structural model.

The total density of states (DOS) and the projected density of states (pDOS) were further calculated to examine the relative basicity and acidity of the available sites in MIL-140A(Zr). The top energy of valence band was considered as the Fermi level and set to 0.0 eV, as usually for semiconductor structures. Figure 4a shows that the C2 and C3 carbons, that is, the  $\pi$ -system of the phenyl rings mainly contribute to the total electron density near the Fermi level. One can also notice that there is a higher electron density of the oxygen atoms of the carboxylate (red line) than of the  $\mu_3$ -O groups (blue line; Figure 4b). This suggests a more basic character of the carboxylate oxygens. Figure 4c further shows that Zr (blue line) has a high density of states in the conduction band nearest the Fermi level, showing the tendency of the material to receive electronic density.

The total DOS (dashed line) emphasizes that the energy gap between the top of the valence band and the bottom of the conduction band is 2.83 eV. Table 4 shows that this value is similar to that previously reported for the diverse forms of ZrO<sub>2</sub> while significantly lower than that observed for the Zr-analogue UiO-66(Zr). It is well-known that the ab initio functionals underestimate the gap values by around 50%. The value for UiO-66 was calculated using B3LYP hybrid functional and cannot be directly compared to our value to MIL-140A or with the presented calculated values for ZrO<sub>2</sub> phases.

**Preferential Distribution of the Guest Molecules: Strength of the MIL-140A(Zr)/Guest Interactions.** Despite the relatively small size of the pores, the DFT-optimized structures of the guest-loaded MIL-140A(Zr) first evidenced that the geometry of the confined molecules is only slightly



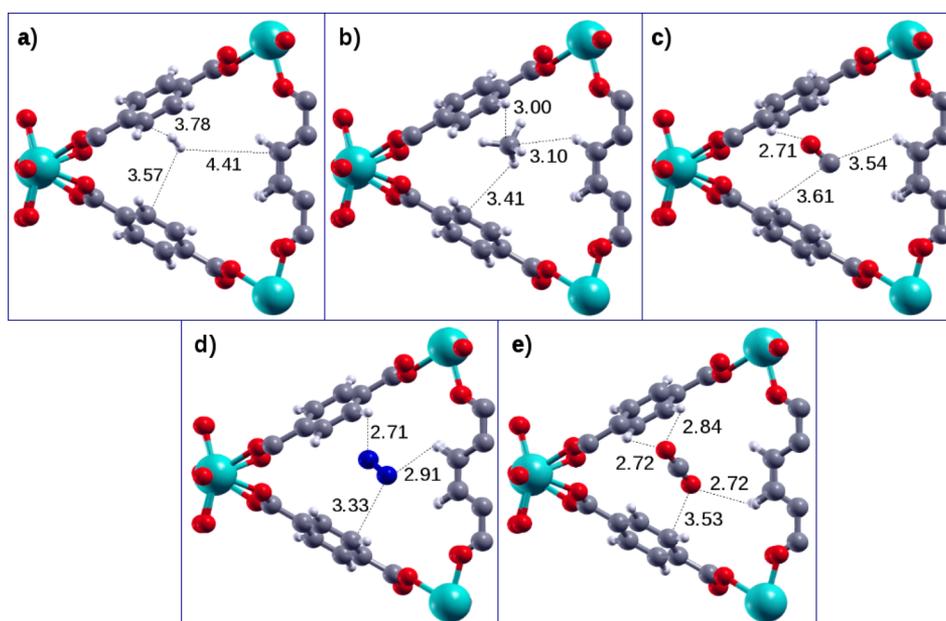
**Figure 4.** Density of states (DOS) and projected DOS (pDOS) for MIL-140A(Zr). The total DOS is represented by the black dashed line and colored lines indicate the projected density of states (pDOS). The Fermi level was chosen as the top of the valence band (a) pDOS of carbons atoms, (b) pDOS of oxygens atoms, (c) and pDOS of zirconium and hydrogen atoms.

**Table 4. Comparison between the Band Gaps (eV) Calculated for MIL-140A(Zr) and the Values Previously Reported for UiO-66(Zr) and Different Forms of ZrO<sub>2</sub>**

system	simulated	experimental
MIL-140A(Zr)	2.83	
UiO-66(Zr)	4.56 <sup>52</sup>	
ZrO <sub>2</sub> cubic	3.25 <sup>60</sup>	6.10 <sup>61</sup>
ZrO <sub>2</sub> monoclinic	3.12 <sup>60</sup>	5.83 <sup>61</sup>
ZrO <sub>2</sub> tetragonal	4.10 <sup>60</sup>	5.78 <sup>61</sup>

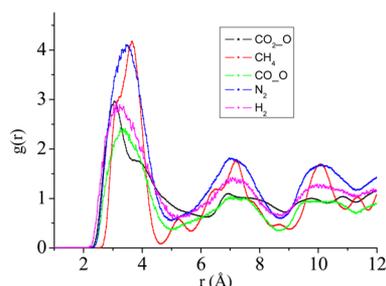
affected compared to the scenario in the pure gas phase. Typically, we have shown that the O–C–O and H–S–H

angles of the confined CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S molecules deviate by less than 1° compared to the gas phases, that is, 179.3° versus 180° and 91.5° versus 92.3°, respectively (see SI). In addition, these calculations showed that MIL-140A(Zr) does not undergo any significant reorientation of the organic linkers and of the inorganic nodes upon guest adsorption. This point has also been illustrated by a previous molecular dynamics study of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> diffusion in this MOF. This work used a flexible force field for the framework, and showed that the diffusion of both species is one-dimensional along the channel, and that there is no significant guest assisted orientational changes of the organic linkers.<sup>19</sup>



**Figure 5.** DFT-optimized geometries for (a) H<sub>2</sub>, (b) CH<sub>4</sub>, (c) CO, (d) N<sub>2</sub>, and (e) CO<sub>2</sub> in MIL-140A(Zr).

Analysis of the preferential positions for the gases indicates the presence of relatively moderate van der Waals interactions between all molecules and the pore wall. The optimized structures reported in Figure 5 illustrate that these guests are preferentially located at the vicinity of the organic linker, with characteristic host/guest interacting distances ranging between 2.70 and 3.60 Å. This observation is fully consistent with the conclusions drawn from the analysis of the configurations generated by Monte Carlo simulations at low pressure (see SI). Indeed, the radial distribution functions for the corresponding guest/MIL-140A(Zr) pairs averaged over all Monte Carlo configurations, which are reported in Figure 6, confirm that all molecules are mainly present at the vicinity of the phenyl rings of the MOF, only weakly interacting with this area of the pore surface.



**Figure 6.** Radial distribution functions between all the guest molecules and the hydrogen atom of the aromatic ring of MIL-140A(Zr).

For such relative weak interactions, it is expected that the contribution of the zero point energy ( $\Delta E_{ZPE}$ ) and the thermal energy contribution ( $\Delta E_{TE}$ ) are very small in comparison to the vdW contributions. Thus, the vibrational energies can be neglected and  $\Delta H$  can be approximated to  $\Delta E_{DFT}$ . A very good agreement between  $\Delta E_{DFT}$  and the experimental adsorption enthalpy determined by microcalorimetry for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ , and  $\text{CH}_4$  (see Table 5) confirms this assumption. One can

**Table 5. Adsorption Energies Obtained by DFT-D2 Calculations for the Whole Series of Molecules in MIL-140A(Zr): Comparison with the Adsorption Enthalpy Extracted at Low Coverage by Microcalorimetry and Monte Carlo Simulations**

	binding energy DFT-D2	adsorption enthalpy MC	adsorption enthalpy microcalorimetry
$\text{CO}_2$	-28.7	-28.2	-30
$\text{CH}_4$	-27.5	-20.2	-25
$\text{H}_2\text{O}$	-48.7	-39.6	
$\text{H}_2\text{S}$	-32.1	-29.3	
$\text{CO}$	-20.0	-16.9	-21.0
$\text{H}_2$	-13.9	-8.0	
$\text{N}_2$	-22.4	-16.0	-18.0

notice that the experimental and calculated adsorption enthalpy for  $\text{CO}_2$  are consistent with the isosteric heat of adsorption recently reported by Liang et al.<sup>18</sup> This accordance also emphasizes that the PBE functional integrating the DFT-D2 correction is valuable to accurately describe the MIL-140A(Zr)/guest interactions. Table 5 further shows that these whole data are fairly reproduced by the adsorption enthalpy calculated at low coverage by Monte Carlo simulations. One can notice

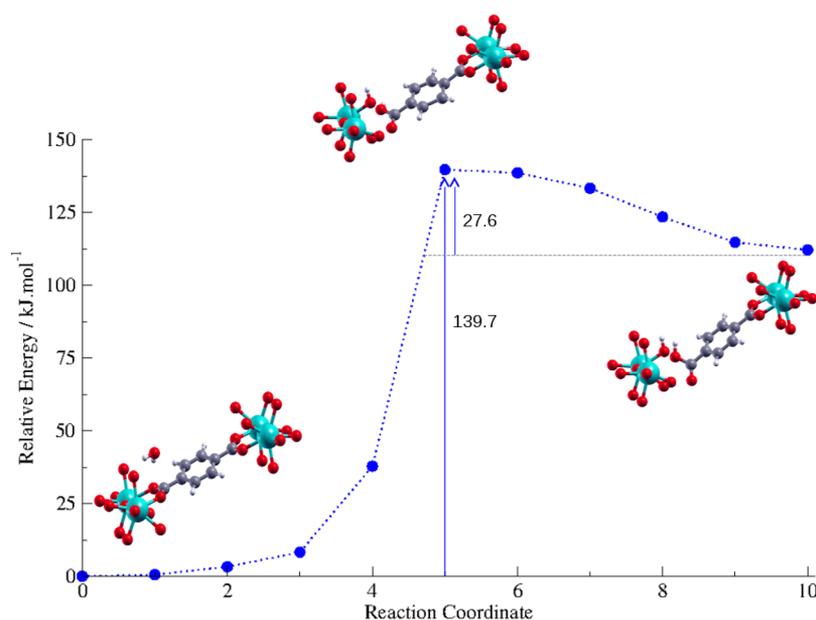
that these simulated moderate energy values are similar to those previously reported for other small pore MOFs.<sup>6–8</sup>

**Water Adsorption and Stability Analysis.** Both DFT adsorption energy ( $-48.7$  kJ/mol) and Monte Carlo adsorption enthalpy ( $-39.7$  kJ/mol) for  $\text{H}_2\text{O}$  confined in MIL-140A(Zr) are low and within the same range of value than the  $\text{H}_2\text{O}$  vaporization enthalpy ( $-44.0$  kJ/mol).<sup>62</sup> This observation is consistent with the absence of strong anchoring sites for this guest molecule at the MOF surface, and this confirms the relatively hydrophobic character of MIL-140A(Zr) as it was already experimentally reported for the series of MIL-140(Zr)s.<sup>12,14</sup> In order to further explore the water stability of MIL-140A(Zr) at the microscopic scale, we investigated the plausible hydrolysis reaction schematized as eq 2. Figure 7 reports the most stable arrangement of water in interactions with the pore wall. The hydrolysis reaction thus occurs via a molecular dissociative chemisorption, as illustrated by the transition state. Thus, the proton migrates to a nearby oxygen atom of the carboxylate giving rise to fragments  $\text{Zr}-\text{OH}$  and  $\text{BDC}-\text{CO}_2\text{H}$ . The analysis of density of states (DOS) and projected DOS (pDOS) in Figure 4b shows that the higher electron density near the Fermi level is on the oxygen atoms of the carboxylate (red line) than of the  $\mu_3\text{-O}$  groups (blue line). Thus, the water molecules interact preferentially with O atoms of carboxylates group once they are the most basic sites in structure. This mechanism implies a very high activation energy barrier of 139.7 kJ/mol (see Figure 7) that emphasizes the robustness of the MOF structure as also experimentally evidenced. Further, Figure 7 shows that the hydrolysis is reversible and implies a much lower energy barrier (27.6 kJ/mol) that suggests an easy bond regeneration of MIL-140A(Zr)<sup>14</sup> even if the hydrolysis of this MOF would be feasible.

Finally, the adsorption of  $\text{H}_2\text{S}$  was also investigated in MIL-140A(Zr). Both DFT and Monte Carlo simulations evidenced a relatively weak interaction between  $\text{H}_2\text{S}$  and this MOF, leading to an adsorption enthalpy of  $-32.1$  and  $-29.3$  kJ/mol, respectively. These values are similar to the adsorption enthalpies we previously reported for  $\text{H}_2\text{S}$  stable MOFs, such as MIL-125(Ti),<sup>63,64</sup> MIL-47(V),<sup>64</sup> and MIL-53(Cr).<sup>64</sup> This strongly suggests MIL-140A(Zr) to be robust against this pollutant.

## IV. CONCLUSION

In summary, a quantum-based molecular simulations tools has been undertaken to assess the adsorption of a series of model molecules in the Zr-based MIL-140A(Zr). It was shown that the resulting preferential adsorption sites and the host/guest energetics for all confined molecules are in good agreement with force-field-based Monte Carlo simulations and microcalorimetry measurements. This emphasized that the use of the PBE functional integrating the DFT-D2 correction is valuable to accurately describe these systems of interest which imply only weak interactions with the absence of specific anchoring sites for the guest molecules. These quantum calculations were further employed to confirm the very good water stability of this MOF since the activation barrier associated with the dissociative chemisorption of water was revealed to be very high.



**Figure 7.** Reaction path calculated for the dissociative chemisorption of 1 water molecule per unit cell of MIL-140A(Zr). The energies are expressed in kJ/mol.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01428.

X-ray diffraction pattern, thermogravimetric analysis, nitrogen adsorption isotherm for the synthesized MIL-140A(Zr),  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR spectrum, simulated  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts for crystalline references, correlation between experimental isotropic chemical shift  $\delta_{\text{iso}}$  and calculated isotropic chemical shielding for  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  nuclei and simulated and experimental infrared spectra. Details of DFT and GCMC simulations: preferential adsorption sites, some relevant geometrical parameters for isolated and adsorbed molecule and mean-value of the torsion angle for the phenyl rings of MIL-14A(Zr). The full citation including all authors of refs 3 and 6 are also provided (PDF).

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail: alexandre.leitao@ufff.edu.br. Tel.: +55 32 2102 3310.

\*E-mail: guillaume.maurin@univ-montp2.fr. Tel.: +33 4 67 14 33 07.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Community Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) under Grant Agreement No. 608490 (Project  $\text{M}^4\text{CO}_2$ ) and a Bilateral Project COFECUB-CAPES 778-13. Alexandre Vimont from LCS Caen is acknowledged for the infrared measurements. G.M. thanks the Institut Universitaire de France for its support. A.A.L. and C.V.S. thank FAPEMIG (PPM 00749/15) for financial support and to CENAPAD-SP for its computational facilities.

## ■ REFERENCES

- (1) Zhou, H. C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–674.
- (2) Zhou, H. C.; Kitagawa, S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415–5418.
- (3) Nugent, P.; Belmabkhout, Y.; Burd, S. D.; Cairns, A. J.; Luebke, R.; Forrest, K.; Pham, T.; Ma, S.; Space, B.; Wojtas, B.; et al. Porous Materials with Optimal Adsorption Thermodynamics and Kinetics for  $\text{CO}_2$  Separation. *Nature* **2013**, *495*, 80–84.
- (4) Xue, D. X.; Belmabkhout, Y.; Shekhan, O.; Jiang, H.; Adil, K.; Cairns, A. J.; Eddaoudi, M. Tunable Rare Earth fcu-MOF Platform: Access to Adsorption Kinetics Driven Gas/Vapor Separations via Pore Size Contraction. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5034–5040.
- (5) Assen, A. H.; Belmabkhout, Y.; Adil, K.; Bhatt, P. M.; Xue, D. X.; Jiang, H.; Eddaoudi, M. UltraTuning of the Rare-Earth fcu-MOF Aperture Size for Selective Molecular Exclusion of Branched Paraffins. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14353–14358.
- (6) Llewellyn, P. L.; Garcia-Rates, M.; Gaberová, L.; Miller, S. R.; Devic, T.; Lavalley, J. C.; Bourrelly, S.; Bloch, E.; Filinchuk, Y.; Wright, P. A.; et al. Structural Origin of Unusual  $\text{CO}_2$  Adsorption Behavior of a Small-Pore Aluminum Bisphosphonate MOF. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4208–4216.
- (7) Pillai, R. S.; Benoit, V.; Orsi, A.; Llewellyn, P. L.; Wright, P. A.; Maurin, G. Highly Selective  $\text{CO}_2$  Capture by Small Pore Scandium-Based Metal–Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 23592–23598.
- (8) Benoit, V.; Pillai, R. S.; Orsi, A.; Normand, P.; Jobic, H.; Nouar, F.; Billefont, P.; Bloch, E.; Bourrelly, S.; Devic, T. MIL-91 (Ti): A Small Pore Metal–Organic Framework Which Fulfills Several Criteria: An Upscaled Green Synthesis; Excellent Water Stability; High  $\text{CO}_2$  Selectivity and Fast  $\text{CO}_2$  Transport. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1383–1389.
- (9) Böhme, U.; Barth, B.; Paula, C.; Kuhnt, A.; Schwieger, W.; Mundstock, A.; Caro, J.; Hartmann, M. Ethene/Ethane and Propene/Propane Separation via the Olefin And Paraffin Selective Metal–Organic Framework Adsorbents CPO-27 and ZIF-8. *Langmuir* **2013**, *29*, 8592–8600.
- (10) Pantatosaki, E.; Jobic, H.; Kolokolov, D. I.; Karmakar, S.; Biniwale, R.; Papadopoulos, G. K. Probing The Hydrogen Equilibrium and Kinetics In Zeolite Imidazolate Frameworks via Molecular Dynamics and Quasi-Elastic Neutron Scattering Experiments. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034706/1–034706/10.

- (11) Zhang, L.; Wu, G.; Jiang, J. Adsorption and Diffusion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effect of Structural Flexibility. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8788–8794.
- (12) Van de Voorde, B.; Damasceno, B. D.; Vermoortele, F.; Wouters, R.; Bozbiyik, B.; Denayer, J.; Taulelle, F.; Martineau, C.; Serre, C.; Maurin, G.; De Vos, D. Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3159–3166.
- (13) Damasceno, B. D.; Prakash, M.; Ramsahye, N. A.; Llewellyn, P. L.; Surlblé, S.; Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G. Computational Exploration of the Gas Adsorption on the Iron Tetracarboxylate Metal–Organic Framework MIL-102. *Mol. Simul.* **2015**, *41*, 1357–1370.
- (14) Guillerm, V.; Ragon, F.; Dan-Hardi, M.; Devic, T.; Vishnuvarthan, M.; Campo, B.; Vimont, A.; Clet, G.; Yang, Q.; Maurin, G. A Series of Isorecticular; Highly Stable; Porous Zirconium Oxide Based Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9267–9271.
- (15) Liang, W.; D'Alessandro, D. M. Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of Zirconium Oxide Based Metal–Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3706–3708.
- (16) Bennett, T. D.; Todorova, T. K.; Baxter, E. F.; Reid, D. G.; Gervais, C.; Bueken, B.; Van de Voorde, B.; De Vos, D.; Keen, A. D.; Mellot-Draznieks, C. Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3159–3166.
- (17) Pirngruber, G. D.; Hamon, L.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Lenoir, E.; Guillerm, V.; Serre, C.; Devic, T. A Method for Screening The Potential of MOFs as CO<sub>2</sub> Adsorbents in Pressure Swing Adsorption Processes. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 762–776.
- (18) Liang, W.; Babarao, R.; Church, T. L.; D'Alessandro, D. M. Tuning the Cavities of Zirconium-Based MIL-140 Frameworks to Modulate CO<sub>2</sub> Adsorption. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11286–11289.
- (19) Prakash, M.; Jobic, H.; Ramsahye, N. A.; Nouar, F.; Damasceno, D. B.; Serre, C.; Maurin, G. Diffusion of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and Their Mixtures in the Porous Zirconium Based Metal–Organic Framework MIL-140A (Zr): Combination of Quasi-Elastic Neutron Scattering Measurements and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 23978–23989.
- (20) Fung, B. M.; Khitrin, A. K.; Ermolaev, K. An Improved Broadband Decoupling Sequence for Liquid Crystals and Solids. *J. Magn. Reson.* **2000**, *142*, 97–101.
- (21) Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.
- (22) Llewellyn, P. L.; Maurin, G. Gas Adsorption Microcalorimetry and Modelling to Characterise Zeolites and Related Materials. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 283–302.
- (23) Ghoufi, A.; Gaberova, L.; Rouquerol, J.; Vincent, D.; Llewellyn, P. L.; Maurin, G. Coadsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and Their Binary Mixture in Nay; A Combination of Molecular Simulation With Gravimetry-Manometry Measurements and Microcalorimetry. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 117–128.
- (24) Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R. Quantum ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502–395521.
- (25) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- (26) Kohn, W.; Sham, L. S. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (27) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *45*, 13244–13249.
- (28) Makov, G.; Payne, M. C. Periodic Boundary Conditions in ab initio Calculations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1995**, *51*, 4014–4022.
- (29) Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1990**, *41*, 7892–7895.
- (30) Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045–1097.
- (31) Baroni, S.; Giannozzi, P.; Testa, A. Green's-Function Approach to Linear Response in Solids. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 1861–1864.
- (32) Baroni, S.; Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. Phonons and Related Crystal Properties from Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 515–562.
- (33) Pickard, C. J.; Mauri, F. All-Electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63*, 245101–24126.
- (34) Yates, J. R.; Pickard, C. J.; Mauri, F. Calculation of NMR Chemical Shifts for Extended Systems Using Ultrasoft Pseudopotentials. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 024401.
- (35) Ferreira, A. R., Jr; Küçükbenli, E.; Letão, A. A.; Gironcoli, S. Ab initio <sup>27</sup>Al NMR Chemical Shifts and Quadrupolar Parameters for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phases and their Precursors. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 235119/1–235119/9.
- (36) Nangoi, I. M.; Vaiss, V. S.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. Theoretical Studies of the Interaction of Terephthalate Anion in MgAl-Layered Double Hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *107*, 131–137.
- (37) Grimme, S. Semiempirical GGA-type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- (38) Cooper, V. R.; Kong, L.; Langreth, D. C. Computing Dispersion Interactions in Density Functional Theory. *Phys. Procedia* **2010**, *3*, 1417–1430.
- (39) Valenzano, L.; Civalleri, B.; Sillar, K.; Sauer, J. Heats of Adsorption of CO and CO<sub>2</sub> in Metal–Organic Frameworks: Quantum Mechanical Study of CPO-27-M (M= Mg, Ni, Zn). *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21777–21784.
- (40) Rana, M. K.; Koh, H. S.; Hwang, J.; Siegel, D. J. Comparing van der Waals Density Functionals for CO<sub>2</sub> Adsorption in Metal Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16957–16968.
- (41) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
- (42) Henkelman, G.; Jónhannesson, G.; Jónsson, H. Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *Theor. Chem. Phys.* **2002**, *5*, 269–302.
- (43) Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard Iii, W. A.; Skiff, W. M. UFF; A Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- (44) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. A Dreiding: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909.
- (45) Martin, M. G.; Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. I. United-Atom Description of N-Alkanes. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2569–2577.
- (46) Harris, J. G.; Yung, K. H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by A Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12021–12024.
- (47) Straub, J. E.; Karplus, M. Molecular Dynamics Study of the Photodissociation of Carbon Monoxide From Myoglobin: Ligand Dynamics In the First 10 ps. *Chem. Phys.* **1991**, *158*, 221–248.
- (48) Frost, H.; Düren, T.; Snurr, R. Q. Effects of Surface Area; Free Volume; and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal–Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9565–9570.
- (49) Vlucht, T. J. H.; Garcia-Perez, E.; Dubbeldam, D.; Ban, S.; Calero, S. Computing the Heat of Adsorption Using Molecular Simulations: The Effect of Strong Coulombic Interactions. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1107–1118.

(50) Abascal, J. L.; Vega, C. A General Purpose Model for the Condensed Phases of Water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234505.

(51) Kamath, G.; Lubna, N.; Potoff, J. J. Effect of Partial Charge Parametrization on the Fluid Phase Behavior of Hydrogen Sulfide. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 124505.

(52) Valenzano, L.; Civalieri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, P. K.; Lamberti, C. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700–1718.

(53) Arenas, J. F.; Marcos, J. I. Infrared and Raman Spectra of Phtalic; Isophtalic and Terephtalic Acids. *Spectrochim. Acta, Part A* **1979**, *35*, 355–363.

(54) Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Horcajada, P.; Paula da Cunha, D.; Guillerm, V.; Costa, S. E.; Taulelle, F.; Martineau, C. Structure and Dynamics of the Functionalized MOF Type UiO-66 (Zr): NMR and Dielectric Relaxation Spectroscopies Coupled with DFT Calculations. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2168–2177.

(55) Yang, Q.; Vaesen, S.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Wu, D.; Lago, A.; Devic, T.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Llewellyn, P. L.; Jobic, H. A Water Stable Metal–Organic Framework With Optimal Features for CO<sub>2</sub> Capture. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10506–10510.

(56) Ragon, F.; Campo, B.; Yang, Q.; Martineau, C.; Wiersum, A. D.; Lago, A.; Guillerm, V.; Jarod, E.; Vishnuvarthan, M.; Taulelle, F. UiO-66 (Zr) MOFs and Their Evolution After Intra-Framework Cross-Linking: Structural Features and Sorption Properties. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3294–3309.

(57) Alvarez, E.; Guillou, N.; Martineau, C.; Bueken, B.; Van de Voorde, B.; Le Guillouzer, C.; Fabry, P.; Nouar, P.; Taulelle, F.; De Vos, S. The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3735–3739.

(58) Cadiau, A.; Lee, J. S.; Damasceno, B. D.; Fabry, P.; Devic, T.; Wharmby, M. T.; Martineau, C.; Foucher, D.; Taulelle, F.; Jun, C. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4775–4780.

(59) Reinsch, H.; Pillai, R. S.; Siegel, R.; Senker, J.; Lieb, A.; Maurin, G.; Stock, N. Structure and Properties of Al-MIL-53-ADP: A Breathing MOF Based on the Aliphatic Linker Molecule Adipic Acid. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4179.

(60) Králik, B.; Chang, E. K.; Louie, S. G. Structural Properties and Quasiparticle Band Structure of Zirconia. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *57*, 7027.

(61) French, R. H.; Glass, S. J.; Ohuchi, F. S.; Xu, Y. N.; Ching, W. Y. Experimental and Theoretical Determination of the Electronic Structure and Optical Properties of Three Phases of ZrO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 5133–5142.

(62) Marsh, K. N.; Marsh, K. N. *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, U.K., 1987.

(63) Vaesen, S.; Guillerm, V.; Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Marszalek, B.; Gil, B.; Vimont, A.; Daturi, M.; Devic, T.; Llewellyn, P. L. A Robust Amino-Functionalized Titanium (IV) Based MOF for Improved Separation of Acid Gases. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10082–10084.

(64) Hamon, L.; Leclerc, H.; Ghoufi, A.; Oliviero, L.; Travert, A.; Lavalley, J. C.; Devic, T.; Serre, C.; Ferey, G.; Weireld, G. Molecular Insight Into the Adsorption of H<sub>2</sub>S in the Flexible MIL-53 (Cr) and Rigid MIL-47 (V) MOFs: Infrared Spectroscopy Combined to Molecular Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2047–2056.

Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para a MIL-140A

Formula	MIL-140 A
Formula (dried solid)	Zr <sub>8</sub> O <sub>40</sub> C <sub>64</sub> H <sub>32</sub>
Molar weight (g.mol <sup>-1</sup> )	2170.71
Calculated density (g.cm <sup>-3</sup> ) (dried solid)	1.74
Symmetry	Monoclinic
Space group	C 2/c (n°15)
a (Å)	24.424(1)
b (Å)	11.1795(1)
c (Å)	7.802(1)
β (°)	103.86(3)
V (Å <sup>3</sup> )	2068.8(4)
Z	8
Wavelength λ (Cu K <sub>α</sub> )	1.54059, 1.54439
χ=K <sub>α2</sub> /K <sub>α1</sub>	0.5
Temperature (K)	296
Angular range 2θ (°)	4 - 80
Number of reflections	772
Number of independent atoms	20
Number of intensity parameters	38
Number of profile parameters	13
N of distance and angle constraints	46
R <sub>p</sub>	11.4
R <sub>WP</sub>	15.0
R <sub>Bragg</sub>	7.35
Overall thermal parameters	3.1(1)

data\_MIL140

```
_audit_creation_method 'Created with CONVERT.DLL (www.crystalimpact.com)'
_audit_creation_date 2012-06-04
_audit_update_record 2012-06-04
_chemical_formula_sum 'Zr8 O36 C64'
_chemical_formula_weight 2074.474
_cell_length_a 24.4243(10)
_cell_length_b 11.1795(10)
_cell_length_c 7.8022(10)
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 103.861(2)
_cell_angle_gamma 90.000
_cell_volume 2068.4(3)
_symmetry_int_tables_number 15
_symmetry_space_group_name_H-M 'C 1 2/c 1'
_symmetry_space_group_name_Hall '-C_2yc
```

```
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 x, y, z
2 -x, y, 0.500-z
3 -x, -y, -z
```

4 x, -y, 0.500+z  
 5 0.500+x, 0.500+y, z  
 6 0.500-x, 0.500+y, 0.500-z  
 7 0.500-x, 0.500-y, -z  
 8 0.500+x, 0.500-y, 0.500+z

loop\_  
 \_atom\_type\_symbol  
 \_atom\_type\_oxidation\_number  
 \_atom\_type\_radius\_bond  
 Zr ? 1.200  
 O ? 0.660  
 C ? 0.860

loop\_  
 \_atom\_site\_label  
 \_atom\_site\_type\_symbol  
 \_atom\_site\_fract\_x  
 \_atom\_site\_fract\_y  
 \_atom\_site\_fract\_z  
 \_atom\_site\_occupancy  
 \_atom\_site\_symmetry\_multiplicity  
 \_atom\_site\_Wyckoff\_symbol  
 \_atom\_site\_attached\_hydrogens  
 \_atom\_site\_calc\_flag  
 \_atom\_site\_thermal\_displace\_type  
 \_atom\_site\_u\_iso\_or\_equiv

Zr	Zr	-0.0555	-1.0170	-0.6665	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
O1	O	-0.0432	-0.8136	-0.7221	0.500	8	f	?	d	Uiso	0.08000
O2	O	-0.1148	-1.0865	-0.5151	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
O4	O	-0.0302	-0.9793	-0.3944	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
O5	O	-0.0363	-0.2004	-0.6580	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
O7	O	-0.1360	-0.9296	-0.7537	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
C1	C	-0.1510	-1.0995	-0.4120	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
C2	C	-0.1981	-1.1724	-0.4768	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
C3	C	-0.2141	-1.2394	-0.6246	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
C4	C	-0.2387	-1.1822	-0.3591	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
C5	C	0.0000	-0.7512	-0.7500	1.000	4	e	?	d	Uiso	0.08000
C6	C	0.0000	-0.2166	-0.7500	1.000	4	e	?	d	Uiso	0.08000
C7	C	0.0000	-0.3460	-0.7500	1.000	4	e	?	d	Uiso	0.08000
C8	C	0.0000	-0.6032	-0.7500	1.000	4	e	?	d	Uiso	0.08000
C9	C	0.0465	-0.4109	-0.7815	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000
C10	C	0.0435	-0.5407	-0.7981	1.000	8	f	?	d	Uiso	0.08000