

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Amanda Cota Marques

Avaliação da estrutura e adsorção de espécies sulfuradas no sistema  
 $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$

Juiz de Fora

2024

Amanda Cota Marques

Avaliação da estrutura e adsorção de espécies sulfuradas no sistema  
 $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Marques, Amanda Cota.

Avaliação da estrutura e adsorção de espécies sulfuradas no sistema  
 $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  / Amanda Cota Marques. – 2024.

88 f. : il.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto  
de Ciências Exatas. Programa de Pós-graduação em Química, 2024.

1. MOF. 2. Teoria do Funcional da Densidade. 3. Adsorção. I. Leitão,  
Alexandre Amaral, orient. II. Título.

**Amanda Cota Marques**

**Avaliação da estrutura e adsorção de espécies sulfuradas no sistema  $\text{CuCl}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$**

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

Aprovada em 20 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão** - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu**

Universidade Federal de Minas Gerais

**Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade**

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 09/01/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Usuário Externo**, em 20/02/2024, às 10:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Fernandes Souza Andrade, Professor(a)**, em 20/02/2024, às 10:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Amaral Leitao, Professor(a)**, em 20/02/2024, às 10:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1657156** e o código CRC **32AFA08**.

---

Dedico este trabalho aos meus pais, Clara e José Anibal.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Clara e José Anibal, que desde sempre me ensinaram a ter coragem e ir atrás do que acredito. Pelo apoio e amor incondicional durante essa caminhada iniciada muitos anos atrás. Agradeço por sempre acreditarem em mim e serem meus maiores incentivadores. Agradeço à minha irmã Fernanda, que mesmo muito distante, sempre me motivou. À minha querida avó Neuza por ter me acolhido em sua casa e me ajudado diversas vezes quando me mudei para Juiz de Fora. Agradeço ao meu namorado Kennedy pelo apoio, carinho e companheirismo durante toda essa trajetória.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre A. Leitão por ter me aceito como orientanda, por ter confiado em mim e ter me dado a oportunidade de aprender. Por todo o incentivo e conselhos, sempre se preocupando com a formação de seus alunos. Sobretudo, pelo profissionalismo e pelo exemplo de chefe de grupo e professor, sempre empolgado quando o assunto é discutir ciência.

À todas as pessoas que conheci através do GFQSI, principalmente à Ana, Bruna, Isabelle, Márcio e Monize pela amizade e discussões enriquecedoras. Vocês estiveram sempre presentes no meu dia-a-dia e de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico e pessoal. Agradeço especialmente à Carla, por compartilhar seu conhecimento e por todos os conselhos. Por estar sempre disposta e nunca ter medido esforços para me ajudar.

Agradeço a todos os meus amigos e colegas do curso de Química pelo incentivo, amizade e companheirismo vividos durante todos esses anos.

Meus agradecimentos à Universidade Federal de Juiz de Fora pela formação e pelo espaço cedido para a realização do trabalho. A todos os professores e funcionários do departamento de Química da UFJF que contribuíram para a minha formação e dedicaram um pouco do seu tempo para me ensinar.

Agradeço à CAPES pela bolsa de estudos e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

A todos que fizeram parte, direta ou indiretamente, desta fase da minha vida.

Muito obrigada a todos.

## RESUMO

Cálculos de primeiros princípios em condições de contorno periódicas baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) foram realizados para investigar a adsorção de água, etanol, dióxido de carbono e de compostos sulfurados ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{EtSH}$ ,  $\text{Et-S-Met}$ ,  $\text{DMDS}$ ,  $\text{Et-S-S-Et}$ ) no sistema  $\text{CuCl}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$ . Primeiramente, a posição preferencial de um fragmento de cloreto de cobre na estrutura da MOF  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  foi avaliada, onde o modelo selecionado para a estrutura dopada com o fragmento mostrou boa concordância com parâmetros experimentais da MOF. Cálculos de estrutura eletrônica (diferença de densidade de carga, cargas de Bader, pDOS, estrutura de bandas) foram realizados a fim de avaliar propriedades do material e auxiliar na escolha de sítios para a adsorção das moléculas nas cavidades da estrutura. Para os cálculos, foi utilizado o funcional PBE-GGA e a correção de Grimme DFT-D3. Essa variável é uma ferramenta essencial para a descrição de interações de dispersão, como é o caso de moléculas adsorvidas em materiais porosos. O átomo de cobre apresenta elétrons  $d$  fortemente correlacionados, e por isso, um estudo metodológico da incorporação da correção de Hubbard também foi implementado. A investigação das propriedades estruturais e eletrônicas evidenciaram que o uso da correção não alterou de forma significativa os resultados dos cálculos, e portanto, a correção de Hubbard não foi utilizada no estudo das interações adsorvato-adsorvente. As energias de adsorção das moléculas na MOF  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  e no sistema  $\text{CuCl}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$  foram calculadas considerando-se as moléculas no estado gasoso. Foi possível determinar a ordem de seletividade para os dois materiais baseando-se nos valores das energias, onde foi observada uma melhora considerável das energias de adsorção de todas as moléculas estudadas com a presença do fragmento de cloreto de cobre na MOF. Os resultados indicam que tanto a  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  quanto o sistema  $\text{CuCl}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$  podem ser utilizados como potenciais adsorventes seletivos dos compostos sulfurados  $\text{DMDS}$ ,  $\text{Et-S-S-Et}$ , e  $\text{Et-S-Met}$  na presença de  $\text{CO}_2$  e vapor d'água, sendo que a estrutura dopada com o fragmento de cloreto de cobre apresentou energias de adsorção mais favoráveis.

Palavras-chave: MOF; adsorção; teoria do funcional da densidade.

## ABSTRACT

First principles calculations on periodic boundary conditions based on Density Functional Theory (DFT) were performed to investigate the adsorption of water, ethanol, carbon dioxide and sulfur compounds ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{EtSH}$ ,  $\text{Met-S -Et}$ ,  $\text{DMDS}$ ,  $\text{Et-S-S-Et}$ ) in the  $\text{CuCl}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$  system. Firstly, the preferential position of a copper chloride fragment in the structure of the  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  MOF was evaluated, where the model selected for the structure doped with the fragment showed good agreement with experimental parameters of the MOF. Electronic structure calculations (charge density difference, Bader charges, pDOS, band structure) were performed in order to evaluate the material properties and assist in choosing sites for the adsorption of molecules in the structure cavities. For the calculations, the GGA-PBE functional and the Grimme DFT-D3 correction were used. This last variable is an essential tool for describing dispersion interactions, as is the case of molecules adsorbed on porous materials. The copper atom has strongly correlated  $d$  electrons, and therefore, a methodological study of incorporating the Hubbard correction was also implemented. The investigation of structural and electronic properties showed that the use of the correction did not significantly alter the results of the calculations, and as a result, the Hubbard correction was not used in the study of adsorbate-adsorbent interactions. The adsorption energies of the molecules in the  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  MOF and in the  $\text{CuCl}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$  system were calculated considering the molecules in the gaseous state. It was possible to determine the order of selectivity for the two materials based on the calculated adsorption energies, where a considerable improvement in the adsorption energies of all molecules studied was observed with the presence of the copper chloride fragment in the MOF. The results indicate that both  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  and the  $\text{CuCl}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$  system can be used as potential selective adsorbents for the sulfur compounds  $\text{DMDS}$ ,  $\text{Et-S-S-Et}$ , and  $\text{Met-S-Et}$  in the presence of  $\text{CO}_2$  and water vapor, with the structure doped with the copper chloride fragment showing more favorable adsorption energies.

Keywords: MOF; adsorption; density functional theory.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Principais fontes de emissão de SO <sub>2</sub> . . . . .	15
Figura 2	– Representação estrutural de diversas SBUs. . . . .	18
Figura 3	– Evolução do número total de trabalhos relacionados às MOFs. . . . .	19
Figura 4	– Representação das estruturas de algumas MOFs estáveis conhecidas . . . . .	21
Figura 5	– Estrutura da MOF UiO-66(Zr) . . . . .	22
Figura 6	– Estrutura da MOF UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> e interações com os compostos sulfurados BT e TH. . . . .	24
Figura 7	– Representação do sistema Cu <sup>2+</sup> @MOF-303. . . . .	25
Figura 8	– Representação da teoria de átomos em moléculas (AIM) de Bader . . . . .	43
Figura 9	– Posições estudadas para o fragmento de CuCl <sub>2</sub> na UiO-66(Zr) e o sítio mais estável obtido (A). . . . .	46
Figura 10	– Fragmento de CuCl <sub>2</sub> posicionado próximo a SBU, com apenas dois ligantes BDC representados. . . . .	48
Figura 11	– Diferença de densidade de carga para o sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr) após inserção do CuCl <sub>2</sub> . . . . .	51
Figura 12	– Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) do sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr), com e sem o parâmetro de Hubbard, para a) espécies do ligante, b) espécies da SBU, e c) fragmento de CuCl <sub>2</sub> . . . . .	53
Figura 13	– Densidade de estados projetada (pDOS) para os átomos de cobre (orbital <i>d</i> ) e cloro (orbitais <i>p</i> ) no sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr). . . . .	54
Figura 14	– Caminho de pontos <b>k</b> ao longo da zona de Brillouin para a célula romboédrica. . . . .	55
Figura 15	– Estrutura de bandas para o sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr). . . . .	56
Figura 16	– a) Principais distâncias entre H <sub>2</sub> S e o sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	59
Figura 17	– a) Principais distâncias entre H <sub>2</sub> O e o sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	60
Figura 18	– a) Principais distâncias entre COS e o sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	61
Figura 19	– a) Principais distâncias entre CO <sub>2</sub> e o sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	62
Figura 20	– a) Principais distâncias entre EtSH e o sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	63
Figura 21	– a) Principais distâncias entre EtOH e o sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	64
Figura 22	– a) Principais distâncias entre Et-S-S-Et e o sistema CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	65

Figura 23	– a) Principais distâncias entre Et-S-Met e o sistema $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	66
Figura 24	– a) Principais distâncias entre DMDS e o sistema $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	67
Figura 25	– a) Principais distâncias entre $\text{H}_2\text{S}$ e a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	77
Figura 26	– a) Principais distâncias entre $\text{H}_2\text{O}$ e a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	77
Figura 27	– a) Principais distâncias entre $\text{COS}$ e a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	78
Figura 28	– a) Principais distâncias entre $\text{CO}_2$ e a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	78
Figura 29	– a) Principais distâncias entre EtSH e a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	79
Figura 30	– a) Principais distâncias entre EtOH e a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	79
Figura 31	– a) Principais distâncias entre Et-S-S-Et e a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	80
Figura 32	– a) Principais distâncias entre Et-S-Met e a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	80
Figura 33	– a) Principais distâncias entre DMDS e a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção. . . . .	81
Figura 34	– Densidade de estados projetada para a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ . . . . .	82
Figura 35	– Estrutura de bandas para a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ . . . . .	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Energia relativa do sistema $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ para cada sítio do fragmento de $\text{CuCl}_2$ . . . . .	47
Tabela 2	– Distâncias R (Å) entre os átomos rotulados de acordo com a Figura 10. . . . .	49
Tabela 3	– Parâmetros de rede experimental e simulados para $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ , com e sem o parâmetro de Hubbard (U). . . . .	50
Tabela 4	– Cargas de Bader para átomos de interesse das MOFs $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ . . . . .	51
Tabela 5	– Energias de adsorção ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para a MOF $\text{UiO-66}(\text{Zr})$ e $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ . . . . .	58
Tabela 6	– Carga de Bader do átomo de cobre para cada sistema molécula/ $\text{CuCl}_2@ \text{MOF}$ . . . . .	68
Tabela 7	– Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: $\text{H}_2\text{S}$ . . . . .	83
Tabela 8	– Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	83
Tabela 9	– Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: $\text{COS}$ . . . . .	84
Tabela 10	– Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: $\text{CO}_2$ . . . . .	84
Tabela 11	– Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: $\text{EtSH}$ . . . . .	85
Tabela 12	– Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: $\text{EtOH}$ . . . . .	85
Tabela 13	– Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: $\text{Et-S-S-Et}$ . . . . .	86
Tabela 14	– Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: $\text{Et-S-Met}$ . . . . .	87
Tabela 15	– Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: $\text{DMDS}$ . . . . .	87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADS	Dessulfurização Adsortiva
AIM	<i>Atoms in Molecules</i>
CSV	Compostos Sulfurados Voláteis
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFT-D3	Correção de dispersão D3 de Grimme
DOS	Densidade de Estados
GFQSI	Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
GGA+U	Aproximação do Gradiente Generalizado com Correção de Hubbard
HDS	Hidrodessulfurização
LDA	Aproximação da Densidade Local
MOFs	Redes Metalorgânicas
PAW	<i>Projected Augmented-Wave</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
pDOS	Densidade de Estados Projetada
SBU	Unidade Secundária de Construção
U	Parâmetro de Hubbard

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	O PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO	16
1.2	REDES METALORGÂNICAS	17
1.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE REDES METALORGÂNICAS	23
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>27</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>28</b>
3.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	29
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	30
<b>3.2.1</b>	<b>Equações de Kohn-Sham</b>	<b>31</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Potencial de troca e correlação</b>	<b>32</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Tratamento semi-empírico das forças de dispersão (DFT-D3)</b>	<b>33</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Cálculo com spin polarizado</b>	<b>34</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Correção de Hubbard (DFT+U)</b>	<b>35</b>
3.3	TEOREMA DA FORÇA (HELLMANN-FEYNMAN)	35
3.4	SÓLIDOS PERIÓDICOS	36
3.5	TEOREMA DE BLOCH	38
3.6	APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL	39
<b>3.6.1</b>	<b>Método PAW (Projector Augmented-Wave method)</b>	<b>39</b>
3.7	CÁLCULOS DE PÓS PROCESSAMENTO	41
<b>3.7.1</b>	<b>Densidade de estados e densidade de estados projetada</b>	<b>41</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Diferença de densidade de carga</b>	<b>42</b>
<b>3.7.3</b>	<b>Análise de Bader</b>	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>46</b>
5.1	ANÁLISE ESTRUTURAL	46
5.2	ANÁLISE ELETRÔNICA	50
5.3	INVESTIGAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS	56
<b>5.3.1</b>	<b>Molécula de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S)</b>	<b>59</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Molécula de água (H<sub>2</sub>O)</b>	<b>60</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Molécula de sulfeto de carbonila (COS)</b>	<b>61</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Molécula de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)</b>	<b>62</b>
<b>5.3.5</b>	<b>Molécula de etanotiol (EtSH)</b>	<b>62</b>
<b>5.3.6</b>	<b>Molécula de etanol (EtOH)</b>	<b>63</b>
<b>5.3.7</b>	<b>Molécula de dissulfeto de dietila (Et-S-S-Et)</b>	<b>64</b>
<b>5.3.8</b>	<b>Molécula de etil metil sulfeto (Et-S-Met)</b>	<b>65</b>
<b>5.3.9</b>	<b>Molécula de dimetil dissulfeto (DMDS)</b>	<b>66</b>

5.3.10	Cargas de Bader . . . . .	68
6	CONCLUSÕES . . . . .	70
	REFERÊNCIAS . . . . .	72
	ANEXO A – Principais distâncias e diferença de densidade de carga do processo de adsorção das moléculas na MOF UiO-66(Zr) .	77
	ANEXO B – Densidade de estados e estrutura de bandas para a MOF UiO-66(Zr) . . . . .	82
	ANEXO C – Variação nas cargas de Bader para cada interação molécula-sistema . . . . .	83
	ANEXO D – Atividades complementares . . . . .	88

## 1 INTRODUÇÃO

No curso da atividade industrial humana, a atmosfera vem sendo continuamente poluída por contaminantes gasosos. Dentre estes contaminantes, os compostos sulfurados têm grande relevância.<sup>1</sup> Compostos sulfurados voláteis (CSV) desempenham um papel importante na química ácido-base da atmosfera e na formação e crescimento de partículas aerossol. Estes compostos podem ter origem em processos naturais ou em atividades antrópicas. As fontes naturais contribuem com uma grande fração da carga de enxofre na atmosfera. Sistemas aquáticos marinhos, por exemplo, respondem por 98% de todas as emissões atmosféricas naturais de CSV.<sup>2</sup> Porém, a presença de compostos sulfurados voláteis em certos ambientes merece atenção devido ao baixo limiar de odor e à alta toxicidade que apresentam, pois ao contrário das emissões naturais, emissões antrópicas contribuem para concentrações locais desses compostos.

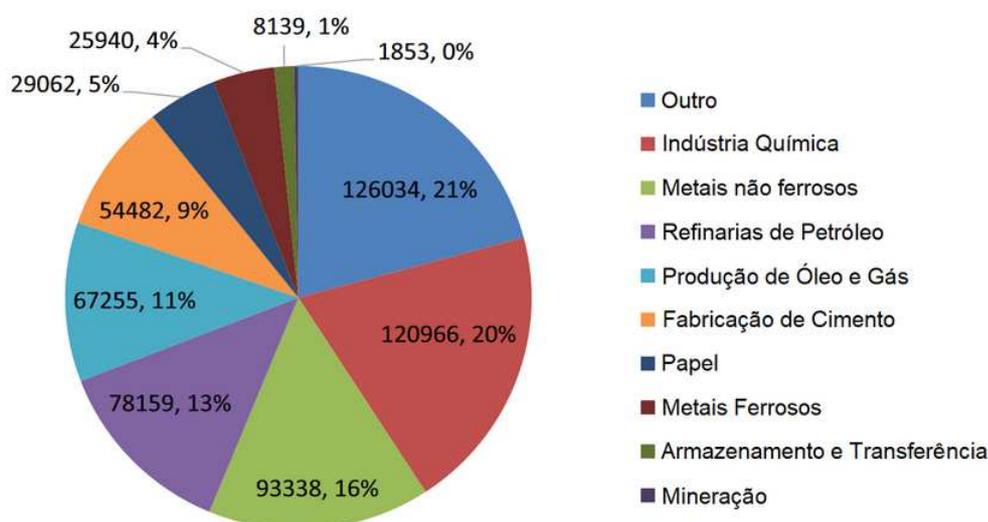
Nas últimas décadas, o nível de desenvolvimento econômico e social de um país tem sido medido com relação à disponibilidade, acessibilidade e utilização de energia. O petróleo, atualmente, é a principal fonte de energia e corresponde a mais de um terço da demanda global.<sup>3</sup> O seu consumo vem gradualmente aumentando em vários países em desenvolvimento, não apenas devido ao crescimento no setor de transporte, mas também ao rápido aquecimento do setor industrial. Combustíveis utilizados em meios de transporte contêm quantidades notáveis de compostos sulfurados orgânicos como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), e tiofeno (TH).

A queima de combustíveis derivados de petróleo nos motores de combustão de veículos de transporte liberam quantidades significativas de óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) na atmosfera. A poluição por  $\text{SO}_x$  causa diminuição da camada de ozônio, chuva ácida, e reduz a fertilidade do solo.<sup>3</sup> Além disso, compostos contendo enxofre também podem gerar prejuízos econômicos, como a desativação de catalisadores e danificação de tubulações e equipamentos utilizados nas refinarias de petróleo.<sup>4</sup> Na figura 1 é possível observar as contribuições das principais fontes de emissão de  $\text{SO}_2$ .<sup>5</sup>

Os compostos reduzidos de enxofre, como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  e  $\text{CS}_2$  são liberados na atmosfera através de processos biogeoquímicos (atividades vulcânicas, redução assimilatória e dissimilatória de sulfato) e antropogênicos, como resultado da exploração de petróleo e gás natural, refinação do petróleo, queima de biomassa, fabricação de celulose, combustão de carvão e hulha, produção de ácido sulfúrico, fundição de minérios contendo enxofre, entre outros.<sup>1</sup> Além disso, uma quantidade significativa destes compostos é liberada no meio ambiente durante a operação de usinas termelétricas, na metalurgia de materiais ferrosos e não ferrosos, produção de cimento, e na queima de combustíveis fósseis.<sup>6,7</sup>

A maioria dos compostos reduzidos de enxofre são foto-oxidados na atmosfera e

Figura 1 – Principais fontes de emissão de SO<sub>2</sub> nos Estados Unidos em 2011, em toneladas.



Fonte: Adaptado de Jain *et al.* (2016).<sup>5</sup>

transferidos para outras regiões. Por exemplo, o sulfeto de carbonila (COS) é o gás sulfurado mais abundante na toposfera remota, e tem como fonte a foto-oxidação atmosférica do CS<sub>2</sub>. A maioria dos compostos reduzidos de enxofre são tóxicos e dependendo de suas concentrações podem causar danos ao meio ambiente e à população local.<sup>6</sup>

A emissão natural de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) acontece principalmente através da redução dissimilatória de sulfato, que ocorre em qualquer ambiente orgânico anaeróbico do planeta. Dentro das atividades antrópicas, o sulfeto de hidrogênio é considerado o principal odorante em estações de tratamento de águas residuais, levando até mesmo a efeitos psicossomáticos na saúde humana.<sup>8</sup> O H<sub>2</sub>S pode ser gerado através da redução do sulfato em águas residuais e na degradação da matéria orgânica, e tradicionalmente tem sido utilizado como parâmetro para avaliar emissões de CSV.<sup>9</sup> Locais de criação de animais e instalações de compostagem de larga escala também são conhecidos por causar problemas relacionados a odores indesejáveis, como um resultado da atividade microbiana anaeróbica associada a liberação de compostos contendo enxofre.<sup>8</sup>

A emissão de gases sulfurados odorosos também está associada ao despejo de lixo em aterros sanitários, sendo o sulfeto de hidrogênio e amônia os principais responsáveis pelo odor desagradável nesses locais. No entanto, outros compostos orgânicos sulfurados também são odorantes significativos. Geralmente, o lixo despejado no local fica exposto ao ar por tempo suficiente para que os gases sejam difundidos na atmosfera antes que possam ser propriamente soterrados.<sup>10</sup> Rios poluídos também são uma fonte agravante de odores indesejáveis em áreas urbanas, onde resíduos industriais e domésticos muitas vezes

são despejados nos rios sem tratamento prévio adequado.<sup>2</sup>

Emissões atmosféricas podem atingir não somente as áreas onde essas emissões ocorrem, mas também afetar a qualidade do ar em escala regional e global. A qualidade do ar geralmente é definida como uma medida da poluição atmosférica com relação ao seu potencial de infligir dano ao meio ambiente ou afetar adversamente a saúde humana.<sup>5</sup> A qualidade do ar pode ser considerada mais vulnerável do que a qualidade da água e de outros compartimentos ambientais, no sentido de que o ar, em termos práticos, não pode ser reprocessado em um só local e ser redistribuído para reuso.<sup>5</sup> Por isso, a contaminação do ar deve sempre ser controlada em sua fonte, para que assim os efeitos negativos nas comunidades próximas, na flora e na fauna local sejam reduzidos.

## 1.1 O PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO

Com a crescente preocupação acerca da poluição do meio ambiente por compostos sulfurados e seu conseqüente impacto à saúde humana, várias técnicas de dessulfurização de gases efluentes vem sendo desenvolvidas com o intuito de controlar essas contaminações.<sup>11</sup> Atualmente, a técnica mais utilizada para a remoção de compostos contendo enxofre é a hidrodessulfurização (HDS). Entretanto, ainda existem alguns problemas com a técnica. O processo de HDS exige alta temperatura ( $>300$  °C) e alta pressão ( $>4$  MPa), tem baixa eficiência na remoção de sulfetos aromáticos, e requer um consumo substancial de  $H_2$ .<sup>12,13</sup> Portanto, é altamente desejável que sejam desenvolvidas estratégias alternativas com a mesma finalidade.

Alguns países têm definido um limite na quantidade de enxofre permitido em combustíveis com o intuito de mitigar os efeitos dos compostos sulfurados no meio ambiente. As regulamentações são constantemente atualizadas devido à crescente demanda por energia ocasionada pela rápida urbanização e globalização industrial. Regulações recentes pela Norma de Emissões Europeia (Euro VI) buscam zerar o enxofre em combustíveis utilizados em meios de transporte.<sup>14</sup> Com cada vez mais países gradualmente adotando essa nova política, as refinarias estão sendo levadas a investir em novas formas de suprir essa demanda.

Dentre as técnicas alternativas encontram-se a dessulfurização oxidativa, dessulfurização adsortiva e a dessulfurização extrativa. A dessulfurização adsortiva (ADS) tem gerado interesse considerável devido ao seu baixo custo, operação simples e remoção dos compostos sulfurados em condições moderadas.<sup>13</sup>

Na última década, vários materiais porosos têm sido explorados para aplicação em ADS, incluindo materiais baseados em zeólitos, óxidos metálicos, sílica mesoporosa, materiais carbônicos e redes metalorgânicas (MOFs).<sup>12</sup> A principal limitação de zeólitos e materiais baseados em óxidos se encontra no tamanho dos poros nessas estruturas, que são geralmente pequenos.<sup>15</sup>

A família das MOFs tem o potencial para ultrapassar outros adsorventes em termos de capacidade de adsorção e seletividade por apresentarem grande área superficial, geometrias de poro variadas e ajustáveis, e fácil funcionalização.<sup>12</sup> Porém, as MOFs têm uma desvantagem com relação aos outros adsorventes: a maioria das MOFs possui baixa estabilidade. A descoberta de novas MOFs com maior estabilidade se tornou o foco de pesquisas na área de aplicação desses materiais.

## 1.2 REDES METALORGÂNICAS

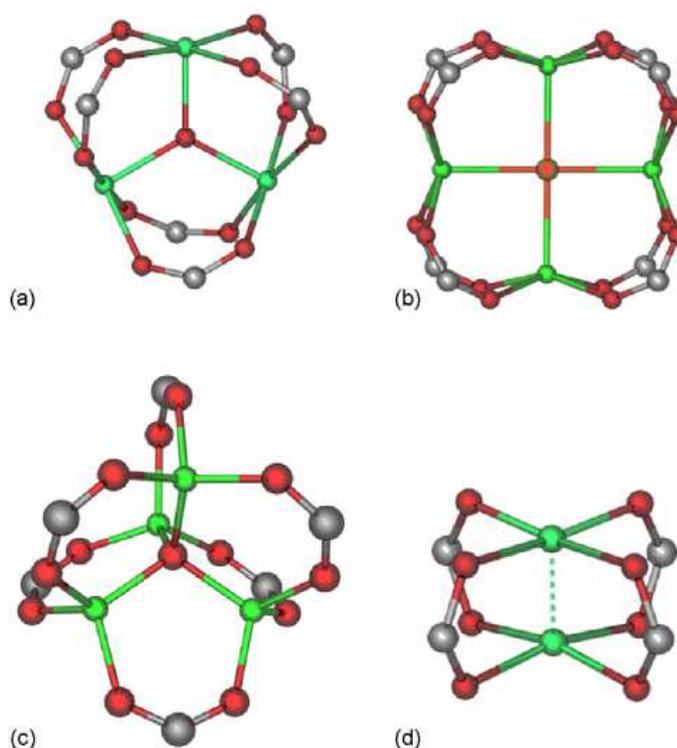
Materiais porosos são muito utilizados em aplicações como captura e armazenamento de gases, métodos de separação baseados em adsorção, catálise, armazenamento e entrega controlada de drogas, dentre outras. Tradicionalmente, os materiais porosos eram materiais orgânicos, ou materiais inorgânicos. Um dos materiais porosos orgânicos mais conhecidos é o carbono ativado. Geralmente preparado pela pirólise de materiais ricos em carbono, possui grande área de superfície e grande capacidade de adsorção, mas não possui uma estrutura ordenada. Apesar da falta de organização estrutural, materiais porosos constituídos de carbono são amplamente utilizados em diversas aplicações práticas, incluindo separação de gases e purificação de água.<sup>16</sup>

Materiais porosos inorgânicos, como os zeólitos, possuem estruturas altamente ordenadas. A síntese geralmente requer um suporte (orgânico ou inorgânico), e durante o processo, interações fortes entre a rede inorgânica e o suporte são formadas. Como consequência, a remoção do suporte pode resultar no colapso da rede. Redes inorgânicas apresentam uma desvantagem quanto à falta de diversidade, já que os elementos utilizados raramente variam de Al, Si (eventualmente dopados com metais de transição) e calcogênios. Apesar disso, as redes inorgânicas têm sido muito utilizadas em processos de separação e catálise.<sup>17</sup>

Buscando aproveitar as propriedades de ambos materiais porosos (orgânicos e inorgânicos), materiais híbridos porosos, conhecidos como redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *Metal-Organic Frameworks*) podem ser construídos. As MOFs resultam de uma reação entre espécies orgânicas e inorgânicas formando redes tridimensionais onde o esqueleto contém ambas as espécies orgânicas e inorgânicas conectadas apenas através de ligações químicas. Conceitualmente, materiais porosos clássicos e híbridos são bastante similares. De fato, o esqueleto tridimensional das estruturas de ambos pode ser descrito pela associação a uma unidade de construção secundária (SBU, do inglês *Secondary Building Unit*). Entretanto, enquanto a SBU de um material inorgânico possui apenas partes inorgânicas (espécies tetraédricas como  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$  associadas a cátions metálicos com coordenação igual a quatro, cinco ou seis), na SBU híbrida, as espécies aniônicas são substituídas por ligantes orgânicos, criando um contraste entre os tipos de ligações dentro da rede. Através da SBU, é possível descrever um sólido utilizando-se

unidades de construção, e dessa forma, através de operações de rotação e/ou translação e compartilhamento de vértices, construir a estrutura completa do sólido.<sup>17</sup> Recentemente, provou-se que a geometria da SBU depende não só da estrutura do ligante e o tipo de metal utilizado, mas também da razão entre metal e ligante, o solvente, e a fonte de ânions utilizadas para balancear a carga do íon metálico.<sup>18</sup> Na figura 2 estão representadas as estruturas de algumas SBUs.

Figura 2 – Representação estrutural de diversas SBUs, incluindo a) trigonal planar b) quadrada planar c) tetraédrica, e d) tetragonal.

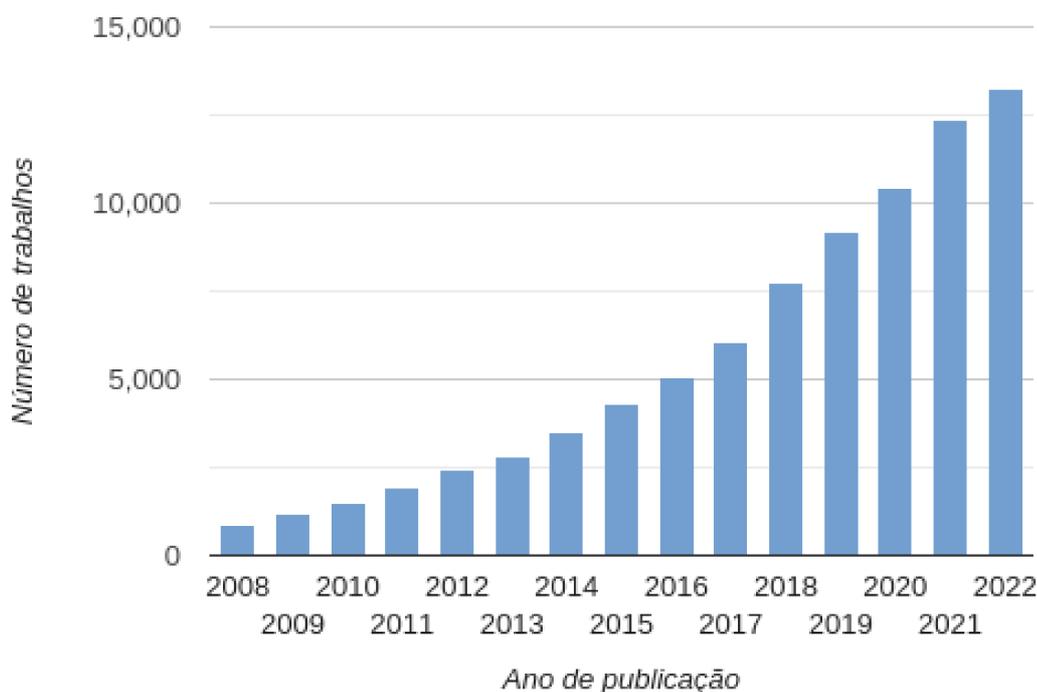


Fonte: Kuppler (2009).<sup>18</sup>

Existem outros termos para se referir às MOFs, como redes porosas de coordenação, polímeros porosos de coordenação, dentre outros. Todavia, todos os termos se referem ao mesmo tipo geral de materiais. A diferença na nomenclatura vai depender do tipo da rede e dos pesquisadores que a construíram.<sup>18</sup> O termo redes metalorgânicas surgiu inicialmente em 1995 através do trabalho de Yaghi e Li, onde foi relatada a síntese de uma nova rede polimérica formada pela coordenação de íons Cu(II) e moléculas de 4,4'-bipiridina, resultando no material cristalino  $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.25}$ .<sup>19</sup> O objetivo do trabalho consistia em sintetizar um novo material sólido e microporoso que possuísse as propriedades de adsorção, troca iônica e catálise comparáveis àquelas de zeólitos. Desde então, inúmeros trabalhos foram publicados sobre a síntese, estabilidade e aplicações de novas MOFs. A

Figura 3 mostra uma pesquisa feita na base de dados *Web of Science*, indicando o número de trabalhos publicados no período de 2008-2022 com a palavra-chave "*metal-organic framework*". No total, são mais de 100 mil trabalhos envolvendo MOFs. Além do grande volume de trabalhos, observa-se um aumento do número de publicações com o passar dos anos, indicando a relevância do tema.

Figura 3 – Evolução do número total de trabalhos relacionados às MOFs, no período 2008-2022.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Nota: Dados coletados da base de dados Web of Science, para a palavra-chave "*metal-organic framework*", em 06/12/23.

As MOFs são sólidos cristalinos e porosos onde a estrutura é definida por nós ou *clusters* de íons metálicos mantidos na rede por ligantes orgânicos. A direcionalidade da ligação de coordenação metal-ligante é responsável por criar espaços vazios na rede, e a estabilidade da estrutura vai depender da força das ligações de coordenação. Ao contrário de zeólitos, as MOFs podem apresentar praticamente todos os cátions em sua parte inorgânica (ao menos aqueles di, tri, ou tetravalentes). Levando em consideração o número gigantesco de espécies previamente isoladas na química de coordenação, o número de possibilidades na criação de novas MOFs é gigantesco. Esse número aumenta drasticamente considerando-se a possibilidade de utilizar ligantes orgânicos modificados.<sup>17</sup>

As MOFs geralmente são sintetizadas utilizando-se técnicas hidrotérmicas ou solvotérmicas onde os cristais crescem lentamente a partir de uma solução aquecida do

metal precursor. O solvente utilizado na síntese das MOFs permanece nas cavidades da rede, e dessa forma, um procedimento de ativação (geralmente o aquecimento) é necessário para remoção do solvente da estrutura de forma que os poros fiquem disponíveis. Se o solvente está coordenado aos átomos metálicos, a remoção do solvente faz com que os átomos metálicos se tornem acessíveis. Essas MOFs geralmente são conhecidas como MOFs com sítios metálicos insaturados (ou sítios de coordenação livres). A presença destes sítios insaturados desempenham um papel importante no reconhecimento molecular por facilitar processos de captura e transporte de moléculas de forma altamente seletiva. Entretanto, poucas MOFs com sítios insaturados foram descritas para aplicações práticas devido à dificuldade de síntese desses materiais e baixa estabilidade.<sup>20</sup>

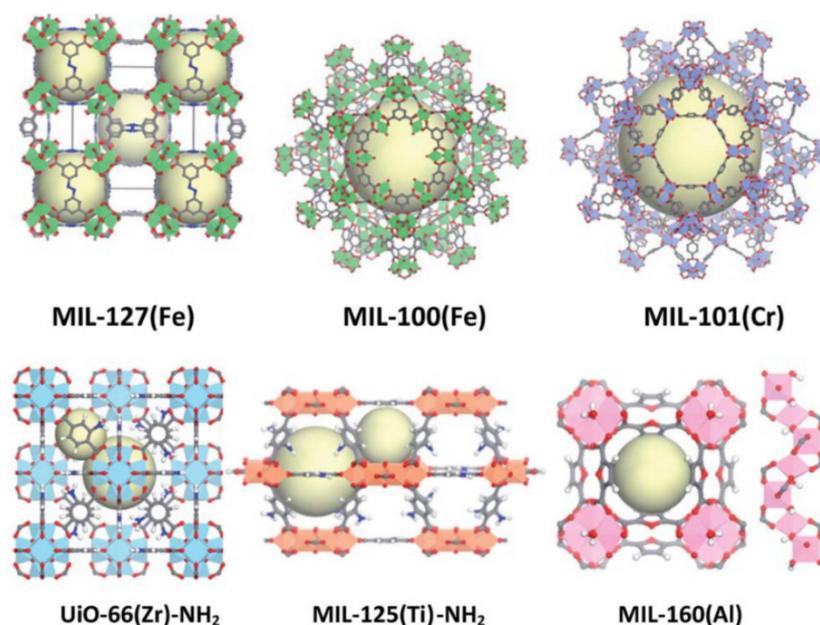
A área mais avançada de aplicação das MOFs atualmente está relacionada com a captura e armazenamento de gases. A literatura a respeito desse tema envolvendo MOFs é vasta. Identificar os sítios de adsorção de gases nas MOFs e suas interações com as moléculas é fundamental para alcançar a performance máxima de adsorção desses materiais. Determinar se os sítios de adsorção se encontram particularmente nos *clusters* metálicos ou nos ligantes orgânicos, o número de sítios de adsorção e o local preciso destes, são pontos importantes para adquirir informação a nível molecular para a construção e desenvolvimento de novas MOFs para aplicação na captura de gases.

Recentemente, as MOFs têm sido reportadas pela capacidade de adsorver quantidades significativas de enxofre. Em 2008, Cychosz e colaboradores estudaram as características de adsorção de cinco diferentes MOFs para benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) em óleo e identificaram que algumas MOFs apresentaram capacidade de adsorção que excedem a de zeólitos.<sup>21</sup> Estudos extensivos vêm sendo feitos com foco na aplicação de MOFs como materiais para captura e estocagem de compostos orgânicos voláteis e outros gases tóxicos e poluentes.<sup>22</sup> Na síntese de novas MOFs, a estrutura dos ligantes orgânicos pode ser controlada, ao passo que prever a formação da base de construção inorgânica e como os ligantes orgânicos vão se coordenar à unidade inorgânica é uma tarefa mais desafiadora. No entanto, quando a síntese de uma unidade inorgânica é bem estabelecida, é possível reproduzir essa unidade com novos ligantes. A estabilidade da rede é controlada principalmente pelo bloco de construção inorgânico e a força da ligação química entre o bloco inorgânico e o ligante.<sup>15</sup>

O princípio de ácidos e bases de Pearson muitas vezes é corroborado por estudos envolvendo a síntese de MOFs mais estáveis. Ligantes baseados em carboxilatos podem ser considerados bases duras e formam MOFs estáveis juntamente com íons metálicos como  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ .<sup>23</sup> Férey e colaboradores estabeleceram o trabalho inicial com MOFs baseadas em  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  com a série MIL (MIL - *Matériaux Institut Lavoisier*), incluindo as conhecidas MIL-53, MIL-100 e MIL-101.<sup>24,25,26</sup> MOFs de  $Zr^{4+}$  foram inicialmente sintetizadas em 2008 e também vêm recebendo atenção considerável pela excepcional estabilidade em água e até mesmo em condições ácidas. Dentre as MOFs

de zircônio mais conhecidas estão a UiO-66, UiO-67, e UiO-68.<sup>15</sup> MOFs estáveis também podem ser construídas a partir de ligantes azolatos macios (como imidazolatos, pirazolatos, triazolatos e tetrazolatos) e íons metálicos como  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , e  $Ag^{+}$ . Long e colaboradores desenvolveram MOFs baseadas em ligantes pirazolatos que demonstraram boa estabilidade em ambientes alcalinos.<sup>27</sup> A figura 4 apresenta algumas MOFs estáveis bastante conhecidas e estudadas.<sup>28</sup>

Figura 4 – Representação das estruturas de algumas MOFs estáveis conhecidas. As esferas amarelas indicam os volumes das cavidades porosas.



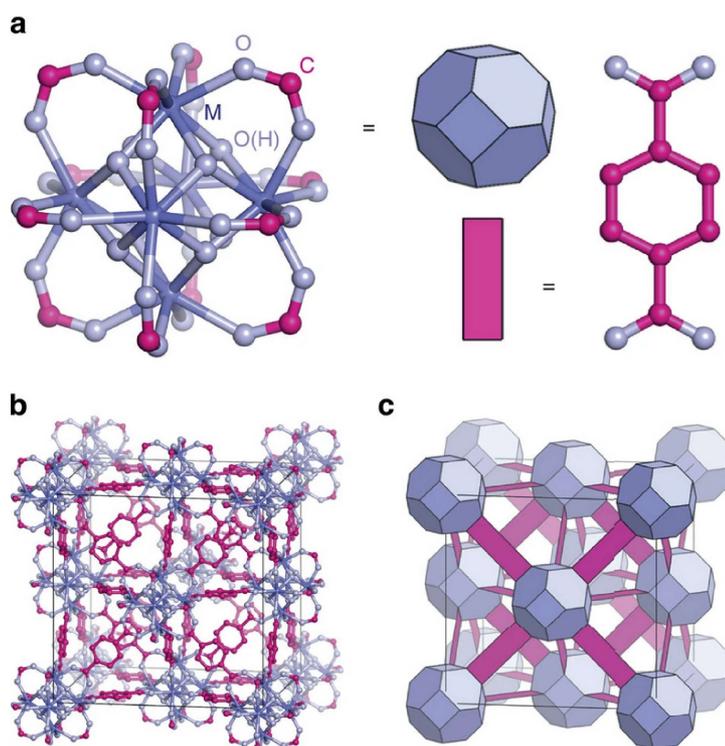
Fonte: Adaptado de Permyakova *et al.* (2017).<sup>28</sup>

Dentre todos os tipos de MOFs, as MOFs de zircônio são candidatas promissoras para aplicações práticas, apresentando ótima estabilidade e memoráveis propriedades de adsorção.<sup>29</sup> A UiO-66(Zr), uma MOF de zircônio reportada originalmente pelo grupo de Lillerud, foi inicialmente sintetizada na Universidade de Oslo, à qual recebe o nome.<sup>15</sup> A UiO-66(Zr) possui o óxido de zircônio como grupo metálico e ácido tereftálico, ou ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC), como ligante orgânico. Comparada a outras MOFs, a UiO-66(Zr) tem boa estabilidade química e térmica até 500 °C, e é resistente a água, ácidos e bases.<sup>29</sup> A grande estabilidade termodinâmica da UiO-66(Zr) é aparentemente atribuída à forte ligação entre Zr-O. Ademais, as ligações C-C nos ligantes quebram antes da ligação de coordenação. Durante um experimento de termogravimetria seguido de espectroscopia de massas, na temperatura de ruptura da rede (em 540 °C), o benzeno foi o fragmento observado na fase gasosa. O ponto mais fraco da estrutura é portanto a ligação entre os anéis de benzeno e o grupo carboxílico, e não a conexão entre o ligante e

o bloco inorgânico.<sup>15</sup> O bloco de óxido de zircônio demonstrou propriedades catalíticas sem precedentes. A UiO-66(Zr) pode ser sintetizada em laboratório com uma simples síntese solvotérmica de pote único, e é bastante reprodutível em termos de propriedades de adsorção.<sup>30</sup>

O bloco inorgânico responsável pela estabilidade excepcional dessas estruturas consiste de um centro mais interno de  $Zr_6O_4(OH)_4$  no qual as faces triangulares do  $Zr_6$ -octaédrico são alternativamente cobertos por grupos  $\mu_3$ -O e  $\mu_3$ -OH. Todas as arestas do poliedro estão conectadas em pontes por carboxilatos ( $-CO_2$ ) originados de ácidos dicarboxílicos formando o *cluster* de  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ , onde o zircônio tem número de coordenação oito. O resultado é um *cluster* com o formato de uma estrela Maltesa.<sup>15</sup> A alta simetria contribui para a beleza dessas estruturas. Uma representação da estrutura da UiO-66(Zr) adaptada do trabalho de Cliffe e colaboradores pode ser vista na Figura 5.<sup>31</sup>

Figura 5 – Estrutura da MOF UiO-66(Zr).



Fonte: Adaptado de Cliffe *et al.* (2014).<sup>31</sup>

Nota: (a) Unidade de construção fundamental do *cluster* metálico octaédrico da UiO-66(Zr), com os cátions metálicos (M) conectados por ligantes carboxilatos. (b) Os ligantes de tereftalato conectam as unidades de forma com que os *clusters* adotem um arranjo de cubo de face centrada. (c) Representação simplificada da mesma estrutura de rede.

Em sua forma mais estável, chamada forma desidroxilada, o cristal é um cubo de

face centrada contendo simetria  $fm-3m$  com parâmetro de rede de 20,7 Å. Possui um poro tetraédrico com diâmetro de 7,5 Å, um poro octaédrico de 12 Å, e uma abertura de poro de 6 Å.<sup>30</sup> A desidroxilação do *cluster* começa a 250 °C e se completa a 300 °C. Dois dos quatro grupos  $\mu_3$ -OH saem juntos com o hidrogênio dos grupos  $\mu_3$ -OH restantes, resultando em um *cluster* de zircônio  $Zr_6O_6$ , com número de coordenação sete. Esse fenômeno é completamente reversível.<sup>15</sup>

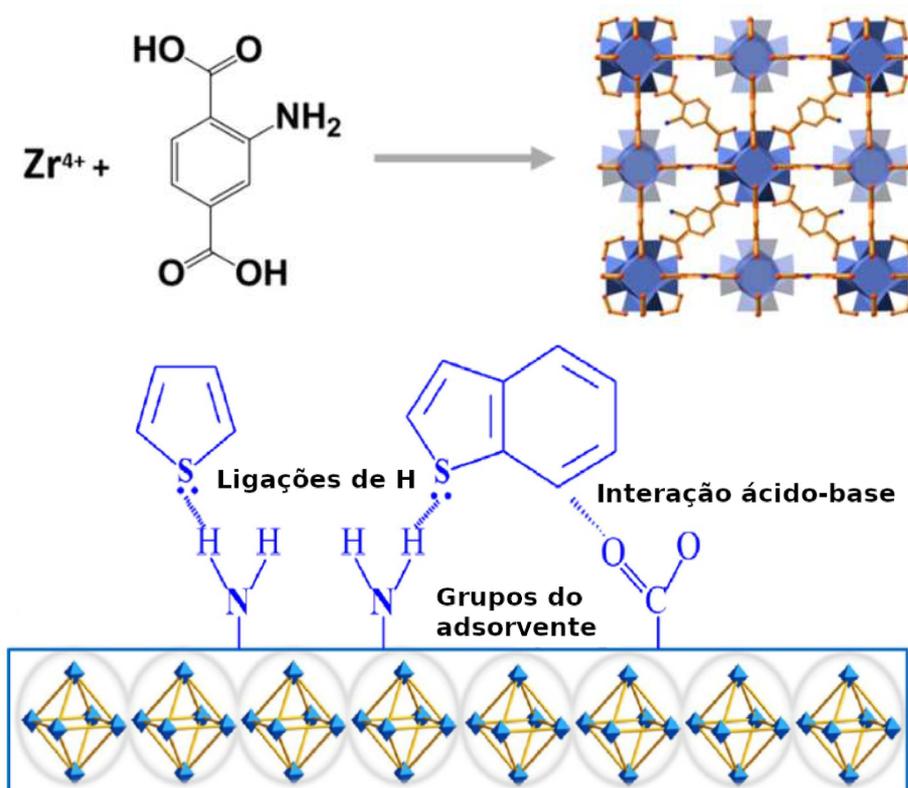
### 1.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE REDES METALORGÂNICAS

Estudos demonstram que a capacidade adsortiva de MOFs pode ser melhorada através de modificações químicas como a adição de metais e grupos funcionais à estrutura. Os possíveis sítios ativos nas MOFs podem incluir *clusters* com sítios de coordenação livres, ligantes funcionalizados, ou espécies acomodadas nos poros.

A principal razão para a modificação das estruturas é enriquecer as interações químicas entre a MOF e pequenas moléculas. As modificações na estrutura são capazes de melhorar a eficiência das MOFs, mas por outro lado, também podem ter efeitos cruciais nas propriedades estruturais como cristalinidade, porosidade, flexibilidade, estabilidade, e topologia da rede devido à indução de modificações estruturais e diferentes tipos de interações secundárias.<sup>32</sup>

Uma das estratégias mais conhecidas de funcionalização da MOF UiO-66(Zr) é a substituição do ligante ácido 1,4-benzenodicarboxílico pelo ligante substituído ácido 2-amino-1,4-benzenodicarboxílico.<sup>33</sup> A Figura 6 mostra a MOF UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub> e como a adição do grupo NH<sub>2</sub> à estrutura aumenta as interações da MOF com os compostos sulfurados BT e TH, com formação de ligações de hidrogênio entre os compostos e a estrutura do adsorvente, que antes interagiu apenas através do grupo carboxílico do ligante orgânico.<sup>3,34</sup>

Figura 6 – Estrutura da MOF UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub> e interações com os compostos sulfurados BT e TH..

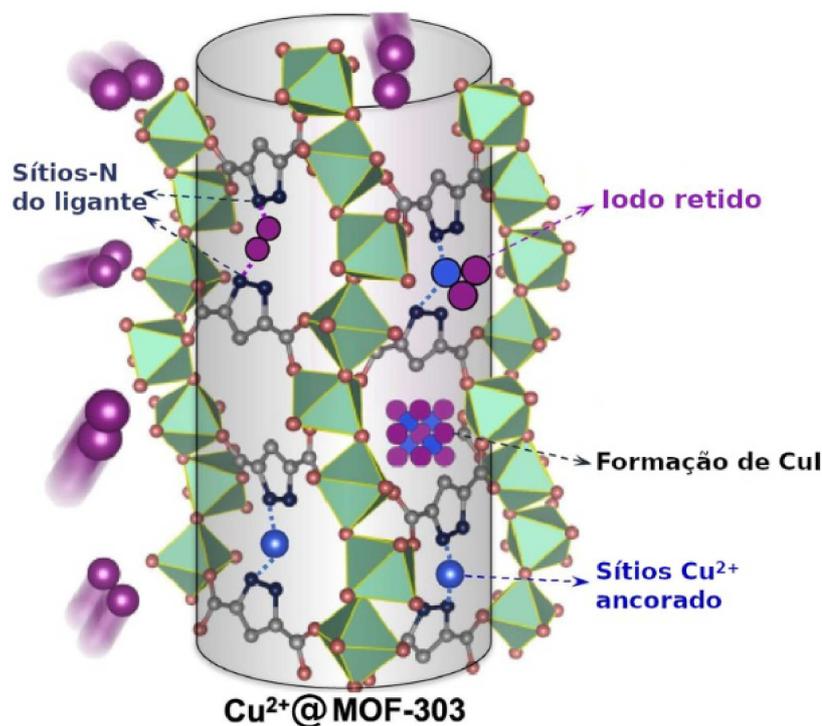


Fonte: Adaptado de Hussain *et al.* (2021) e Saha *et al.* (2021).<sup>3,34</sup>

Ademais, a capacidade adsortiva das MOFs pode ser melhorada através de modificações como a adição de metais e grupos funcionais à estrutura. O trabalho de Li *et al.* mostra que os sítios não coordenados de nitrogênio dos ligantes da MOF-303 podem agir como quelantes dos íons Cu<sup>+</sup> adicionados à estrutura, aumentando drasticamente a adsorção de iodo (Figura 7).<sup>35</sup>

Outros estudos foram relatados a respeito da encapsulação de sais e óxidos nas matrizes de redes metalorgânicas. Permyakova *et al.* foram capazes de produzir uma série de compósitos baseados em MOFs dopadas com CaCl<sub>2</sub> com potencial aplicação na área de armazenamento de energia.<sup>28</sup> Garzón-Tovar *et al.* também reportaram MOFs com sais confinados, onde os sais LiCl e CaCl<sub>2</sub> foram encapsulados nas cavidades das MOFs UiO-66 e UiO-66-NH<sub>2</sub>, respectivamente.<sup>36</sup> Compósitos com sais confinados em MOFs podem ser finamente ajustados dependendo do volume de poro e das condições de síntese, onde a natureza da MOF e dos sais adicionados pode ser variada.

Figura 7 – Representação do sistema  $\text{Cu}^{2+}@$ MOF-303.



Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2023).<sup>35</sup>

Centros metálicos em MOFs desempenham um papel importante em suas propriedades com relação à adsorção de gases. Apesar do grande número de trabalhos teóricos e experimentais envolvendo adsorção de vários gases em MOFs funcionalizadas com metais terem sido desenvolvidos, o estudo do mecanismo de interação de MOFs com grupos metálicos inseridos à sua estrutura ainda é escasso.<sup>37</sup> Somente a adsorção física por forças de van der Waals não é capaz de controlar a seletividade de compostos sulfurados. A interação por complexação- $\pi$  é mais forte do que a interação de van der Waals e aumenta a seletividade do adsorvente por esses compostos. Esse tipo de interação envolve a transferência de elétrons de um orbital  $\pi$  do composto sulfurado para um orbital  $s$  vazio do metal presente no adsorvente, ou pela doação de elétrons de orbitais- $d$  do metal para orbitais  $\pi$  anti-ligantes do enxofre.<sup>3</sup>

Adsorventes com metais como Cu, Ag, Pd, e Pt são bastante eficazes em adsorver compostos como TH, BT, e BDT via complexação- $\pi$ . O processo de ADS também pode ocorrer via ligação metal-enxofre direta. Esse tipo de mecanismo geralmente ocorre em adsorventes contendo metais incorporados, onde há a formação de uma ligação  $\sigma$  direta entre metal e enxofre através da doação de um par isolado de elétrons do enxofre para o metal. Um mecanismo envolvendo interações ácido-base também pode ocorrer, onde

compostos com enxofre podem interagir com sítios ácidos do suporte. Nesse caso, sítios metálicos (Fe, Cr, Al, Cu, Co, Zn, Ag, etc.) dos adsorventes podem agir como sítios ácidos de Lewis e se ligar a átomos de enxofre básicos de compostos sulfurados orgânicos.<sup>3</sup>

A presença de sítios metálicos disponíveis, sítios ácidos/básicos, e funcionalidade do poro são fatores importantes para a maximização da capacidade de adsorção de compostos sulfurados por MOFs. Dentre as MOFs dopadas com metais, MOFs dopadas com cobre se mostraram fortes candidatas para desulfurização adsortiva, visto que a adsorção de compostos sulfurados normalmente envolve interações de complexação- $\pi$ , interação direta metal-enxofre, e interação ácido/básica.<sup>3</sup> Além disso, o  $\text{Cu}^{2+}$  é um ácido de Lewis com propriedades intermediárias de acordo com a classificação de ácidos e bases de Pearson.<sup>38</sup> Essa é uma característica importante buscando-se aplicações práticas para captura de compostos sulfurados, já que o  $\text{Cu}^{2+}$  é uma espécie capaz de interagir com o enxofre, ao passo que as interações podem ser desfeitas mediante certas condições. Dessa forma, as MOFs podem ser reutilizadas após a captura dos compostos, ao mesmo tempo que estes também podem ser utilizados para outras finalidades.

Este trabalho pretende investigar as propriedades da MOF UiO-66(Zr) dopada com  $\text{CuCl}_2$  e realizar simulações de uma série de compostos sulfurados no sistema  $\text{CuCl}_2@$ UiO-66(Zr), verificando a capacidade de adsorção da MOF dopada através da energia de adsorção, assim como as interações presentes.

## 2 OBJETIVO

Investigar a estrutura do sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  e avaliar interações com diversas moléculas em fase gasosa através de cálculos *ab initio* fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT) utilizando condições de contorno periódicas.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (a) avaliar sítios de dopagem do fragmento de  $\text{CuCl}_2$  em diferentes regiões das cavidades da MOF  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  e realizar otimizações de geometria buscando obter, através da energia eletrônica total, os sítios de menor energia;
- (b) calcular propriedades eletrônicas do novo material, tais como diferença de densidade de carga, cargas de Bader, densidade de estados e densidade de estados projetada (DOS, e pDOS, respectivamente), e estrutura de bandas. Devido aos elétrons *d* fortemente correlacionados do  $\text{Cu}(\text{II})$ , efetuar um estudo metodológico da incorporação da correção de Hubbard (GGA+U) e da polarização de spin para o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ ;
- (c) avaliar a estabilidade da formação de intermediários através da adsorção de moléculas em fase gasosa no sistema, tais como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{EtOH}$ , e os compostos sulfurados  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{EtSH}$ ,  $\text{Et-S-Met}$ ,  $\text{DMDS}$  e  $\text{Et-S-S-Et}$ .

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A química teórica tem sido capaz de auxiliar trabalhos experimentais na previsão e interpretação de propriedades físicas e químicas através de cálculos de estrutura eletrônica. Para isso, são realizados cálculos computacionais que geralmente utilizam a solução inicial da equação de Schrödinger. Pode-se dizer que a equação de Schrödinger é a equação fundamental da mecânica quântica. A solução dessa equação é uma função de onda capaz de fornecer uma descrição completa de qualquer sistema quântico.

Partindo da função de onda clássica em uma dimensão:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (3.1)$$

A equação (3.1) pode ser resolvida pelo método de separação de variáveis, e a função  $u(x, t)$  pode ser escrita como o produto de uma função  $\psi(x)$  e um harmônico senoidal, que é uma função do tempo ( $t$ ). A parte temporal pode ser representada como  $\cos \omega t$ , e escrevemos  $u(x, t)$  como:

$$u(x, t) = \psi(x) \cos \omega t \quad (3.2)$$

onde o termo  $\psi(x)$  é a parte espacial da amplitude.

Substituindo a equação (3.2) na equação (3.1) obtém-se uma equação para a amplitude:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad (3.3)$$

Como  $\omega = 2\pi\nu$  e  $\nu\lambda = v$ , a equação (3.3) fica:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x) = 0 \quad (3.4)$$

Introduzindo a ideia do comportamento ondulatório da matéria, tem-se:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{[2m(E - V(x))]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.5)$$

Na equação (3.5),  $E$  corresponde à energia total da partícula, que é a soma dos termos de energia cinética e potencial:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (3.6)$$

onde o termo  $p$  é o momento angular e  $V(x)$  é a energia potencial.

De acordo com a equação (3.6) pode-se escrever o momento,  $p$ , como sendo:

$$p = [2m(E - V(x))]^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Substituindo essas considerações na equação (3.4), obtém-se:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0 \quad (3.8)$$

onde  $\hbar$  é igual a  $h/2\pi$ .

A equação (3.8) é a equação de Schrödinger, uma equação diferencial cuja solução  $\psi(x)$  descreve uma partícula de massa  $m$  que se move em um campo potencial descrito por  $V(x)$ . A equação descrita em (3.8) não contém a variável temporal e é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo. Portanto, as funções de onda obtidas como solução são chamadas funções de onda de estado estacionário. Muitos problemas de interesse químico podem ser resolvidos utilizando-se apenas funções estacionárias.

A equação (3.8) também pode ser reescrita da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (3.9)$$

Para as três dimensões, tem-se:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \psi(r) = E \psi(r) \quad (3.10)$$

onde o operador Laplaciano  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ .

Para sistemas simples, como o átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger possui solução exata. Para o caso de problemas de muitos corpos, não é possível uma solução analítica da equação, e portanto, deve-se fazer o uso de aproximações. Uma delas é a aproximação de Born-Oppenheimer, que será descrita a seguir.

### 3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Quando estamos estudando um sólido, temos um sistema de muitos corpos que é composto de vários núcleos e elétrons. As propriedades deste sólido são consequências das interações repulsivas entre núcleos e entre elétrons e atrativas entre núcleos e elétrons, e podem ser estabelecidas utilizando-se a mecânica quântica. O operador Hamiltoniano de um sistema contendo  $I$  elétrons e  $J$  núcleos é representado como

$$\widehat{H} = -\sum_{i=1}^I \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^J \frac{\hbar^2}{2m_j^n} \nabla_j^{2n} - \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^I \sum_{j=i+1}^I \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^J \sum_{\mu=j+1}^J \frac{Z_j Z_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_\mu|} \quad (3.11)$$

onde os dois primeiros termos representam a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, e os três últimos termos descrevem a interação coulombiana elétron-núcleo, elétron-elétron, e núcleo-núcleo, respectivamente.

Uma solução analítica da equação (3.11) só é possível para sistemas hidrogenóides, onde temos apenas um núcleo e um elétron. A solução para a situação onde temos  $I$  elétrons interagindo com  $J$  núcleos, que também interagem entre si, é inexistente. Para se obter uma solução para esse problema, faz-se necessária a utilização de aproximações.

Born e Oppenheimer mostraram que uma aproximação que relaciona o posicionamento entre os núcleos e os elétrons em uma molécula pode ser muito bem aplicada.<sup>39</sup> A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em considerar que em uma molécula, os núcleos estão essencialmente estacionários. Suas posições estão fixadas no espaço, quando comparadas às posições dos elétrons. Essa aproximação torna significativo o conceito de geometria molecular, pois uma das consequências nos mostra que as moléculas possuem forma. Uma molécula tem uma forma porque diferentemente dos elétrons, os núcleos são relativamente estacionários, já que são muito mais pesados. Outra consequência da aproximação de Born-Oppenheimer é a simplificação da equação de Schrödinger para moléculas, pois dessa forma pode-se focar apenas na parte eletrônica do Hamiltoniano, já que o movimento de elétrons e núcleos passa a ser desacoplado.

O Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como:

$$\widehat{H}(\mathbf{R}_j, \mathbf{r}_i) = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{ext} \quad (3.12)$$

Na equação (3.12) a coordenada  $\mathbf{R}_j$  não é mais uma variável do operador Hamiltoniano e passa a ser um parâmetro, já que o movimento entre as partículas é desacoplado, ou seja, os elétrons se movimentam por um campo elétrico constante. O termo  $\widehat{T}_e$  representa a energia cinética eletrônica, o termo  $\widehat{V}_{e-e}$  representa a interação coulombiana elétron-elétron, e  $\widehat{V}_{ext}$  representa o potencial externo fixo gerado pelos núcleos atômicos, pelo qual os elétrons se movem.

Portanto, a aproximação de Born-Oppenheimer permite que o problema quântico de muitos corpos seja drasticamente simplificado. Finalmente, a equação de Schrödinger pode ser escrita da seguinte forma:

$$\widehat{H}(\mathbf{R}_j, \mathbf{r}_i) |\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)\rangle = E(\mathbf{R}_j) |\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)\rangle \quad (3.13)$$

## 3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A aproximação de Born-Oppenheimer simplifica o problema de muitos corpos, mas não fornece uma solução exata do Hamiltoniano eletrônico para sistemas polieletrônicos. A presença do termo de interação elétron-elétron torna necessário o uso de uma nova

aproximação, com a ideia de tratar problemas com elétrons acoplados. Esse trabalho utiliza da teoria do funcional da densidade, DFT (*Density Functional Theory*), com essa finalidade. A DFT é uma excelente ferramenta no tratamento de sistemas com um número grande de átomos utilizando-se formulações de cálculos de primeiros princípios.

Ao contrário de métodos de primeiros princípios que se baseiam nas funções de onda, a DFT se baseia na função de densidade eletrônica. Isso se torna uma vantagem, já que essa função de densidade eletrônica depende apenas da posição, ou seja, depende exclusivamente das variáveis  $x$ ,  $y$  e  $z$  ( $\mathbf{r}$ ), como visto na equação (3.14):

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.14)$$

Em 1964, Hohenberg e Kohn<sup>40</sup> propuseram dois simples teoremas que permitiram a implementação da DFT, com os seguintes enunciados:

**Teorema 1:** *O potencial externo,  $V_{ext}(\mathbf{r})$  é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , onde essa densidade pode ser utilizada para descrever qualquer informação de um sistema.*

**Teorema 2:** *A densidade de um elétron no estado fundamental verdadeiro corresponde a densidade eletrônica que minimiza a energia total do funcional.*

### 3.2.1 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg e Kohn são exatos, mas não são diretamente aplicáveis em cálculos reais. As equações de Kohn-Sham tornaram a DFT uma ferramenta aplicável.<sup>41,42</sup> Kohn e Sham converteram o problema complicado de elétrons que interagem entre si em um potencial externo efetivo  $V_{ext}$  em um problema de elétrons que não interagem entre si em  $V_{ext}$ . Essa abordagem não trabalha exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas sim trás em perspectiva um tipo especial de funções de onda: os orbitais de partícula única.

A equação de Kohn-Sham é definida pelo potencial externo efetivo local no qual as partículas não interagentes se movem, chamado de potencial de Kohn-Sham, geralmente denotado por  $V_{eff}(\mathbf{r})$ . Se as partículas no sistema são férmions não interagentes, a função de onda de Kohn-Sham é um único determinante de Slater construído a partir de um conjunto de orbitais que são as soluções de menor energia de:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

A equação (3.15) é uma típica representação das equações de Kohn-Sham, onde  $\epsilon_i$  é a energia do orbital correspondente ao orbital de Kohn-Sham  $\phi_i$ . A energia total do sistema é expressa como um funcional da densidade eletrônica como

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (3.16)$$

onde  $T_s$  é energia cinética de Kohn-Sham,  $V_{ext}$  é o potencial externo,  $E_H$  é a energia de Hartree, e  $E_{xc}$  é a energia de troca e correlação. As equações de Kohn-Sham são obtidas variando-se a expressão da energia total com respeito a um conjunto de orbitais, fornecendo o potencial de Kohn-Sham:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.17)$$

onde o último termo é o potencial de troca e correlação. Esse termo, e a expressão correspondente a energia, são os únicos fatores desconhecidos na abordagem de Kohn-Sham na DFT. Portanto, aproximações foram desenvolvidas para estimar  $E_{xc}$ , sendo a aproximação do gradiente generalizado (GGA) e a aproximação de densidade local (LDA) as mais utilizadas.

### 3.2.2 Potencial de troca e correlação

A aproximação da densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) é uma das primeiras e mais utilizadas aproximações para as interações de troca e correlação. A LDA assume que a energia de troca e correlação de um sistema é igual a de um gás homogêneo de elétrons com densidade  $n(\mathbf{r})$ . A expressão exata da energia de troca e correlação desse gás de elétron homogêneo é descrita como

$$E_{xc}^{LDA}(n) = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

onde  $\epsilon_{xc}^{hom}$  é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo de densidade  $n$ . A aproximação LDA é, em princípio, adequada para um sistema onde a densidade eletrônica varia pouco espacialmente, mas é bastante útil para descrever uma grande variedade de materiais. Entretanto, falha significativamente na descrição de muitas propriedades de compostos com elétrons em orbitais  $d$  e  $f$ . As energias de ligação são particularmente superestimadas.

A aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalised Gradient Approximation*) é uma aproximação mais elaborada para a interação de troca e correlação, que leva em consideração a característica não uniforme da densidade eletrônica ao substituir  $\epsilon_{xc}^{hom}$  por um funcional semi-local da densidade eletrônica e a magnitude de seu gradiente:

$$E_{xc}^{GGA}(n) = \int f[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

onde  $f$  é uma função analítica que pode ser parametrizada de diversas formas. As mais comuns são as parametrizações de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e Perdew-Wang (PW91).<sup>43,44</sup>

Para a maioria dos materiais, a aproximação GGA melhora a superestimação da energia de ligação na LDA. Entretanto, ambas aproximações são conhecidas por subestimar o *gap* de banda de semicondutores e por descrever de forma inadequada a estrutura de bandas de materiais fortemente correlacionados. As falhas da DFT (LDA e GGA) são geralmente atribuídas ao uso de potenciais locais para tratar o potencial de troca, ou ao tratamento inadequado das correlações eletrônicas em problemas com muitos corpos.

### 3.2.3 Tratamento semi-empírico das forças de dispersão (DFT-D3)

A descrição precisa de interações de dispersão é um dos desafios da DFT. Funcionais de troca e correlação, como o GGA utilizado nesse trabalho, são inadequados na descrição das interações eletrônicas de longo alcance. Os funcionais padrões da DFT falham nessa descrição devido à incapacidade de contabilizar os efeitos de correlação eletrônica não locais.

Muitas abordagens vem sendo desenvolvidas para contabilizar as forças de dispersão na DFT. Dentre os métodos mais utilizados estão os métodos de Grimme, DFT-D2 e DFT-D3.<sup>45,46</sup> A ideia por trás dos métodos desenvolvidos por Grimme consiste em adicionar a contribuição da dispersão na energia total. Portanto, a energia total fica:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT-GGA} + E_{disp} \quad (3.20)$$

O método DFT-D3 é uma versão refinada da DFT-D2, onde a maior diferença do seu predecessor é de que os coeficientes de dispersão são dependentes do sistema, e fazem uso de funções de *damping* diferentes. As regiões de curto-alcance onde existem sobreposições de nuvens eletrônicas são majoritariamente governadas pelo funcional de troca e correlação, e para evitar dupla contagem nessa região, a contribuição da DFT-D3 precisa ser amortecida (*damped*).

A correção de dispersão é dada por um potencial semi-empírico que em condições de contorno periódicas possui um somatório adicional que performa nos vetores de translação  $\mathbf{T}$  da célula unitária do sistema. Portanto, a correção de dispersão  $E_{disp}$  tem a forma:

$$E_{disp}^{DFT-D3} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8} \sum_{\mathbf{T}} s_n \frac{C_n^{AB}}{(\mathbf{R}_{AB}^n + \mathbf{T})} f_{damp,n}^{DFT-D3}(\mathbf{R}_{AB}) \quad (3.21)$$

Observando a equação (3.21) percebe-se que ela depende de dois termos multipolares. O primeiro termo é referente ao termo de sexta-ordem com coeficientes de dispersão isotrópicos  $C_6^{AB}$  para cada par atômico, e o segundo termo é o de oitava-ordem, com

coeficientes  $C_8^{AB}$ . Esse termo começa a decair para zero em distâncias interatômicas menores e foi feito para levar em conta os efeitos de médio alcance. As funções de *damping*  $f_{damp,n}^{DFT-D3}$  tem a forma:

$$f_{damp,6}^{DFT-D3}(\mathbf{R}_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(\mathbf{R}_{AB}/(s_{r,6}R_0^{AB}))^{-\alpha_6}} \quad (3.22)$$

$$f_{damp,8}^{DFT-D3}(\mathbf{R}_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(\mathbf{R}_{AB}/(R_0^{AB}))^{(-\alpha_6+2)}} \quad (3.23)$$

### 3.2.4 Cálculo com spin polarizado

Cálculos de spin polarizado na DFT foram inicialmente idealizados em 1972 e são bastante úteis para descrever propriedades magnéticas de elétrons itinerantes em materiais no estado sólido.<sup>47,48</sup> Esses cálculos, além de serem uma base teórica quantitativa para determinação de momentos magnéticos de spin, também podem ser usados para entender alguns mecanismos básicos que levam à ocorrência do magnetismo em alguns materiais.

A tendência ao magnetismo é determinada pela competição entre efeitos de troca e energia cinética. Considerando-se que o alinhamento paralelo dos spins eletrônicos levam a um aumento da energia de troca, o alinhamento também causa uma perda de energia cinética. Ao contrário dos átomos, que normalmente são magnéticos, a maioria dos sistemas no estado sólido não são magnéticos, já que o ganho em energia de troca é dominado pela perda de energia cinética, que é ocasionada pela deslocalização dos elétrons de valência no sólido. Porém, o magnetismo pode ocorrer se os elétrons são suficientemente localizados no material.

Em termos dos orbitais de spin *up* e spin *down*,  $\phi_i^+(\mathbf{r})$  e  $\phi_i^-(\mathbf{r})$ , as densidades de spin,  $n_i^+(\mathbf{r})$  e  $n_i^-(\mathbf{r})$ , podem ser representadas da seguinte forma:

$$n^\pm(\mathbf{r}) = \sum |\phi_i^\pm(\mathbf{r})|^2 \quad (3.24)$$

e as equações de Kohn-Sham (3.15) para os orbitais podem ser escritas como

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^\pm(\mathbf{r}) \right) \phi_i^\pm(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\pm \phi_i^\pm(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

com um potencial efetivo

$$V_{eff}^\pm(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}'} + V_{ext}^\pm(\mathbf{r}) + V_{xc}^\pm(\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

Em um campo magnético  $H$  aplicado externamente, o potencial externo  $V_{ext}^\pm$  contém um termo  $-(\pm\mu_B H)$ , onde o sinal negativo significa que a maioria (spin *up*: +) dos elétrons são favorecidos energeticamente quando comparados com a minoria (spin *down*: -) dos

elétrons. O potencial de troca e correlação  $V_{xc}^\pm$ , é definido pela derivada funcional da energia de troca correlação como

$$V_{xc}^\pm(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_i^+(\mathbf{r}), n_i^-(\mathbf{r})]}{\delta n_i^\pm(\mathbf{r})} \quad (3.27)$$

e pode ter diferentes valores para as direções de spin mesmo sem um campo magnético externo.

Os termos  $V_{xc}^\pm$  e  $E_{xc}$  não são conhecidos e precisam ser aproximados. Dentre as aproximações mais utilizadas estão a aproximação de densidade local de spin (LSDA), que depende localmente das densidades de spin, e a aproximação do gradiente generalizado (GGA), que também depende dos gradientes das densidades de spin.

### 3.2.5 Correção de Hubbard (DFT+U)

A aproximação DFT+U foi desenvolvida por Anisimov inspirada no modelo de Hubbard, para melhorar a precisão da DFT na descrição de sistemas com elétrons fortemente correlacionados.<sup>49,50</sup> A aproximação DFT+U trabalha da mesma forma que o funcional de troca e correlação utilizado na DFT, e somente para os estados eletrônicos fortemente correlacionados (orbitais  $d$  e  $f$ ), o modelo de Hubbard é implementado para uma modelagem mais precisa.

A energia total do sistema ( $E_{DFT+U}$ ), portanto, é uma soma da energia do funcional de troca e correlação da DFT para todos os estados, mais a energia de Hubbard que descreve os estados correlacionados. Por conta da adição do termo de Hubbard, tem-se um erro na contagem dos estados correlacionados, que passam a ser duplamente computados. Logo, um termo ( $E_{dc}$ ) que descreve as interações eletrônicas em um tipo de campo médio deve ser deduzido da energia total. Dessa forma, a expressão da energia total fica:

$$E_{DFT} + U[\rho(\mathbf{r})] = E_{DFT}[\rho(\mathbf{r})] + E_U(n_m^{l\sigma}) - E_{dc}[n^{l\sigma}] \quad (3.28)$$

Portanto, pode-se entender a aproximação DFT+U como sendo uma substituição da aproximação de campo médio das interações eletrônicas contidas no funcional de troca e correlação.

## 3.3 TEOREMA DA FORÇA (HELLMANN-FEYNMAN)

A ideia geral para o teorema foi formulada inicialmente por Ehrenfest, que percebeu sua importância para o princípio de correspondência da mecânica quântica e clássica.<sup>51</sup> Ele estabeleceu a importante relação mostrando que a expressão para a força era igual ao valor esperado para o operador correspondente à aceleração. As equações foram posteriormente reformuladas na forma do princípio variacional para aplicação em moléculas. Feynman

derivou o teorema da força e a apontou explicitamente que a força do núcleo é dada estritamente em termos de densidade de carga, independente de energia cinética, troca e correlação eletrônica.<sup>52</sup>

A força que descreve a posição de um núcleo  $R_I$  pode ser escrita como

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.29)$$

Da equação geral para a energia total, a derivada pode ser escrita utilizando-se a perturbação de primeira-ordem

$$-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle - \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_I} \left| \hat{H} | \psi \right. \right\rangle - \langle \psi | \hat{H} \left| \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_I} \right\rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.30)$$

Os dois termos da equação (3.30) somem devido ao fato da solução da energia para o estado fundamental estar nos extremos com relação as variações da função de onda. Então, a força depende apenas da densidade  $n$  dos elétrons e do núcleo,

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\int d^3r n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.31)$$

Onde  $n(\mathbf{r})$  é a densidade não perturbada e os outros núcleos são mantidos fixos.

Para o caso de potenciais não locais, como os pseudopotenciais, a força não pode ser expressa apenas em termos da densidade eletrônica. A equação original ainda é válida, e equações importantes podem ser derivadas dela, como

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.32)$$

O teorema depende dos estados eletrônicos estarem no seu mínimo variacional, e portanto precisa existir um contínuo de teoremas de força que correspondam à adição de qualquer variação linear de  $\psi$  e  $n$ . No caso dos elétrons de caroço, é mais preciso computacionalmente mover a densidade eletrônica da região do caroço juntamente com o núcleo ao invés de manter a densidade fixa.

### 3.4 SÓLIDOS PERIÓDICOS

Um cristal é um estado da matéria ordenado no qual as posições dos núcleos e suas propriedades são repetidas periodicamente no espaço. Um sólido pode ser completamente descrito especificando-se as posições do núcleo em uma célula primitiva unitária, onde as regras que a descrevem são constituídas de translações. O conjunto de pontos que descreve a rede no espaço forneça uma rede de Bravais.<sup>53</sup>

A rede de Bravais consiste de todos os pontos com vetores de posição  $\mathbf{R}$  da forma

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.33)$$

Onde os vetores  $\mathbf{a}_i$  de uma rede de Bravais são chamados vetores primitivos, e são estes que geram a rede.

Considerando uma função  $f(\mathbf{r})$ , como a densidade de elétrons

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}) \quad (3.34)$$

A função periódica pode ser representada por transformadas de Fourier em termos das componentes de Fourier em vetores de onda  $\mathbf{k}$  definidos no espaço recíproco, onde  $\mathbf{k}$  é restrito a um conjunto de valores que satisfazem  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{\text{inteiro}}{N_i}$  para cada vetor  $\mathbf{a}_i$ .<sup>53</sup>

A transformada de Fourier para funções periódicas pode ser escrita como

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_{cel}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \frac{1}{V_{cel}} \times \int_{V_{cel}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.35)$$

A soma de todos os pontos da rede desaparecem exceto para aqueles que satisfazem  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} = 2\pi \times \text{inteiro}$  para todas as translações. O conjunto de componentes  $\mathbf{k}$  que satisfazem essa condição constituem a rede recíproca.

Definindo vetores  $\mathbf{b}_i$  que são recíprocos às translações primitivas, temos

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.36)$$

e os únicos componentes diferentes de zero serão aqueles em que  $\mathbf{k} = \mathbf{G}$ , onde os vetores  $\mathbf{G}$  são pontos da rede no espaço recíproco definidos por

$$\mathbf{G}(m_1, m_2, \dots) = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + \dots \quad (3.37)$$

Para cada  $\mathbf{G}$ , a transformada de Fourier da função periódica pode ser escrita como

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{V_{cel}} \int_{V_{cel}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.38)$$

Há uma relação explícita entre  $\mathbf{a}_i$  e  $\mathbf{b}_i$ , que em três dimensões é

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \end{aligned} \quad (3.39)$$

No denominador das três equações temos um termo que é uma representação vetorial do volume da célula unitária no espaço real. Dessa forma, quanto maior o volume da célula unitária no espaço real, menor será o volume da célula no espaço recíproco.<sup>53</sup>

O volume de uma célula primitiva da rede recíproca pode ser encontrado da mesma forma que para uma rede de Bravais no espaço real. Esse é o volume da primeira zona de Brillouin. A primeira zona de Brillouin constitui uma região no espaço recíproco que está mais próxima do centro da origem do que qualquer outro ponto. Uma vez calculadas as propriedades de uma função de onda nessa região, conseguimos calcular a função de onda para todo o espaço. Isso é uma consequência das propriedades periódicas e do teorema de Bloch. Para que a estratégia funcione, deve-se escolher especialmente um conjunto de pontos e utilizar das propriedades de simetria da 1ª zona de Brillouin para que esses pontos sejam capazes de representar exatamente todo o espaço. O método mais utilizado para gerar os pontos é o método Monkhorst-Pack. Esse método gera automaticamente pontos igualmente espaçados dentro da 1ª zona de Brillouin.

### 3.5 TEOREMA DE BLOCH

Em 1929, Felix Bloch formulou um teorema relatando que soluções para a equação de Schrödinger em um potencial periódico apresentam a forma de uma onda plana modulada por uma função de mesma periodicidade da rede.<sup>54</sup>

Considerando os autoestados de um operador definido para um cristal periódico, esse operador deve ser invariante a qualquer translação da rede. Um exemplo é o operador Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , para a equação de Schrödinger para partículas independentes

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.40)$$

O operador Hamiltoniano é invariante às operações de translação porque o potencial tem a periodicidade do cristal. Podemos definir operadores de translação  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  queagem sobre uma função deslocando seus argumentos,

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.41)$$

Sendo  $\hat{H}$  invariante às translações, o operador comuta com o operador de translação,  $\hat{H}\hat{T}_{\mathbf{R}} = \hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{H}$ , e como os operadores comutam, os autoestados de  $\hat{H}$  podem ser escolhidos para serem os autovalores de todos os  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  simultaneamente. Os autoestados do operador de translação podem ser facilmente determinados e os estados podem ser classificados pelos seus autovalores, levando ao teorema de Bloch

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (3.42)$$

onde os autoestados dos operadores de translação variam de uma célula para outra no cristal com o fator de fase  $i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$ .

### 3.6 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

A ideia geral por trás da aproximação do pseudopotencial está em substituir interações complicadas entre partículas de um sistema que são descritas pelo Hamiltoniano exato, por um operador pseudopotencial, de forma que o pseudo-Hamiltoniano resultante seja o mais próximo possível do Hamiltoniano exato, e as pseudo-autofunções coincidam com as exatas o máximo possível dentro de uma região de interesse.

Na química, um dos conceitos mais importantes é de que apenas os elétrons de valência são quimicamente ativos, ou seja, os elétrons de caroço agem como espectadores nas reações químicas. Como o maior interesse se encontra nas propriedades químicas da camada de valência, os efeitos dos elétrons de caroço podem ser efetivamente substituídos por um pseudopotencial. Os estados do caroço estão localizados na proximidade do núcleo, onde os estados de valência oscilam a fim de manter ortogonalidade com as funções de caroço. Isso resulta em uma grande energia cinética para os elétrons de valência na região do caroço, que aproximadamente cancela a grande energia potencial das interações coulombicas.

Em 1959, James C. Phillips e Leonard Kleinman forneceram uma fundação teórica rigorosa para a teoria do pseudopotencial em sistemas com um único elétron de valência. Os termos de ortogonalização de valência e caroço foram substituídos por um potencial efetivo repulsivo em um procedimento relativamente simples.<sup>55</sup>

A aproximação do pseudopotencial economiza poder e tempo computacional em cálculos com grande número de átomos, já que o conjunto de bases é consideravelmente reduzido. As integrais que surgem dos orbitais de caroço são ignoradas e substituídas por integrais de pseudopotencial correspondentes, que podem ser tratadas de forma mais eficiente.

#### 3.6.1 Método PAW (Projector Augmented-Wave method)

O método de onda projetora aumentada (PAW, do inglês *Projector Augmented-Wave*) é uma técnica utilizada em cálculos de estrutura eletrônica *ab initio* e combina ambos os métodos da aproximação do pseudopotencial e o método de onda plana linear aumentada (LAPW) de forma natural.<sup>56</sup> O método PAW permite que cálculos DFT sejam realizados com uma grande eficiência computacional.

A transformação linear  $T$  transforma a pseudo função de onda  $|\tilde{\psi}\rangle$  em uma função de todos os elétrons  $|\psi\rangle$ :

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle \quad (3.43)$$

A função de onda de todos os elétrons é uma função de partícula única de Kohn-Sham. De forma a ter-se  $|\tilde{\psi}\rangle$  e  $|\psi\rangle$  diferenciando-se apenas nas regiões próximas do caroço, faz-se

$$T = 1 + \sum_R \tilde{T}_R \quad (3.44)$$

onde  $\tilde{T}_R$  é diferente de zero apenas em uma região em torno do núcleo chamada *região de aumento esférica* ( $\Omega_R$ , em torno de um átomo  $R$ ), onde a função oscila rapidamente devido ao grande potencial atrativo dos núcleos. Em torno de cada átomo, a pseudo função de onda pode ser expandida em pseudo funções de onda parciais:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad (3.45)$$

Como o operador  $T_R$  é linear, os coeficientes  $c_i$  podem ser escritos como um produto interno em um conjunto de funções de projeção,  $|p_i\rangle$ :

$$c_i = \langle p_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (3.46)$$

onde  $\langle p_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ . As funções parciais de todos os elétrons,  $|\phi_i\rangle = T|\tilde{\phi}_i\rangle$ , geralmente são escolhidas para serem soluções da equação de Kohn-Sham para um átomo isolado. A transformação  $T$  é, portanto, especificada pelas três quantidades,  $|\phi_i\rangle$  (conjunto de funções parciais de todos os elétrons),  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  (conjunto de pseudo funções parciais), e  $|p_i\rangle$  (conjunto de funções de projeção), que pode ser escrita explicitamente como:

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle p_i | \quad (3.47)$$

Fora das regiões de aumento, as pseudo funções parciais são iguais as funções parciais de todos os elétrons. Dentro da região esférica de aumento, elas possuem uma continuação suave. A transformação PAW permite que os observáveis possam ser calculados utilizando-se a pseudo função de onda, convenientemente evitando que a função de onda de todos os elétrons precise ser representada explicitamente. A partir da definição do valor esperado de um operador,  $a_i = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ , se o operador  $\hat{A}$  é local e bem comportado, utilizando-se a definição de  $T$  pode-se obter a transformada do operador PAW:

$$\tilde{A} = \hat{A} + \sum_{i,j} |p_i\rangle (\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \hat{A} | \tilde{\phi}_j \rangle) \langle p_j | \quad (3.48)$$

onde os índices  $i$  e  $j$  passam por todas as projeções em todos os átomos. Geralmente, apenas os índices em um mesmo átomo são somados e as outras contribuições fora do

local são ignoradas. Originalmente, em seu trabalho, Blöchl mostrou que existe um grau de liberdade na equação (3.48) para um operador arbitrário  $\hat{B}$ , localizado dentro da região de aumento esférica, tornando possível a adição de um termo da forma:

$$\hat{B} - \sum_{i,j} |p_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | \hat{B} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle p_j| \quad (3.49)$$

Esse termo pode ser visto como a base para a implementação de pseudopotenciais no método PAW, já que dessa forma o potencial nuclear de Coulomb pode ser substituído por outro mais suave.

### 3.7 CÁLCULOS DE PÓS PROCESSAMENTO

Nessa sessão serão descritas as metodologias envolvidas nos cálculos de pós processamento realizados, como densidade de estados e densidade de estados projetada, cálculos de diferença de densidade de carga e análise de cargas de Bader.

#### 3.7.1 Densidade de estados e densidade de estados projetada

A densidade de estados, DOS (*Density of States*), é uma propriedade utilizada para se obter informações sobre a estrutura eletrônica de sólidos. A DOS pode ser descrita como uma função da energia, indicando o número de estados por unidade de energia. Considerando-se um intervalo de energia  $[E, E + dE]$ , a densidade de estados por unidade de energia,  $g(E)$ , é obtida somando-se todos os estados possíveis de serem ocupados com energia dentro desse intervalo, onde:

$$g(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\mathbf{k}} \delta(E - E_{i,\mathbf{k}}) d\mathbf{k} \quad (3.50)$$

onde  $i$  é o índice da banda,  $\delta$  é uma função Gaussiana,  $E_{i,\mathbf{k}}$  são os auto-valores de Kohn-Sham, o fator 2 considera a degenerescência dos estados eletrônicos com relação ao spin, e a integral representa a soma sobre todos os vetores  $\mathbf{k}$  da zona de Brillouin.

A densidade de estados projetada, pDOS (*Projected Density of States*), separa a contribuição de acordo com o momento angular dos estados e pode ser obtida utilizando-se a seguinte equação:

$$g_{i,l_m}(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\mathbf{k}} \delta(E - E_{i,\mathbf{k}}) | \langle Y_{i,l_m} | \psi_i \rangle |^2 d\mathbf{k} \quad (3.51)$$

O termo  $|\psi_i\rangle$  é a função de onda de Kohn-Sham projetada sobre o conjunto de funções de onda atômicas  $|Y_{i,l_m}\rangle$ , onde  $i$  é o sítio atômico e  $l_m$  é a componente do momento angular atômico.<sup>53</sup>

O cálculo a partir da equação (3.51) nos permite saber quais picos da densidade de estados possuem caráter  $s$ ,  $p$  e  $d$ , já que nos fornece a projeção de um orbital particular de um átomo na densidade de estados de um sistema. Portanto, somando-se todas as projeções, temos a densidade de estados total.

### 3.7.2 Diferença de densidade de carga

Em muitos casos, partículas com carga (elétrons, prótons, íons) estão distribuídas desigualmente em um determinado volume. Definimos a densidade de carga em um ponto específico  $\mathbf{r}$  avaliando a carga total em um pequeno volume cerca desse ponto, de forma que a integração da densidade de carga por todo o volume nos fornece a carga total naquele espaço. Na mecânica quântica, a densidade de carga está relacionada à função de onda pela equação:

$$\rho(\mathbf{r}) = q|\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (3.52)$$

onde  $q$  é a carga da partícula e  $|\psi(\mathbf{r})|^2 = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$  é função de densidade de probabilidade, ou seja, a probabilidade por unidade de volume de uma partícula estar localizada em  $\mathbf{r}$ .

A diferença de densidade de carga pode ser calculada considerando-se o sistema completo como sendo constituído de blocos. No caso da adsorção de uma espécie em outra, tem-se três blocos: substrato, adsorvato e o sistema completo substrato-adsorvato. Para o cálculo da diferença de densidade de carga, é necessário determinar a densidade de carga dos blocos isolados nos mesmos pontos espaciais onde o sistema completo foi determinado. Uma interpolação em três dimensões é realizada para obter-se os valores das sobreposições das densidades de carga, seguindo-se a seguinte equação:

$$DDC = \rho_{sistema} - (\rho_{substrato} + \rho_{adsorvato}) \quad (3.53)$$

Dessa forma, uma diferença de densidade de carga positiva implica um ganho de densidade de carga, e uma diferença de densidade negativa implica uma perda de densidade de carga, que podem ser representadas visualmente no espaço tridimensional através de uma isosuperfície. Esse tipo de análise pode auxiliar na classificação quanto ao tipo de adsorção em um sistema, que pode ser química ou física.

### 3.7.3 Análise de Bader

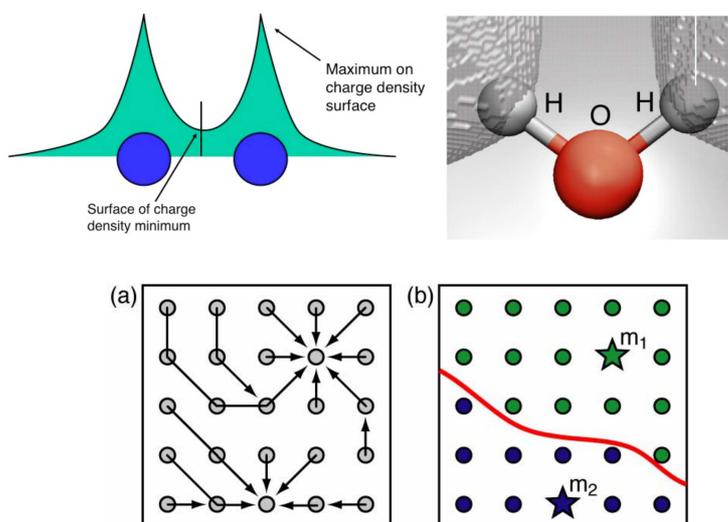
A ideia de átomos em moléculas (AIM) de Bader consiste em utilizar a densidade de carga e dividir o espaço de sistemas moleculares em volumes atômicos (de Bader).<sup>57</sup> Cada volume de Bader contém apenas um máximo de densidade de carga, e é separado de outros volumes por superfícies nas quais a densidade de carga é um mínimo normal à superfície. As superfícies divisórias (também chamadas de superfícies de fluxo-zero)

separando esses volumes estão na região de ligação entre os átomos. Essa forma de divisão de Bader tem a vantagem diante outros métodos de partição por ser baseada na densidade de carga, que é uma quantidade observável que pode ser medida experimentalmente e calculada.

A teoria de átomos em moléculas de Bader é muito utilizada em análises de carga, já que a carga que acompanha o volume de Bader é uma boa aproximação da carga eletrônica total de um átomo. A análise de Bader pode ser usada para definir a dureza de átomos, que pode ser utilizada para medir o custo de se remover carga de um átomo, e também é capaz de fornecer definições para ligações químicas.

O método de *grid* apresenta uma forma de particionar a *grid* de densidade de carga em volumes de Bader de forma eficiente, robusta, e que escala linearmente com o número de pontos na *grid* (Figura 8).<sup>58</sup> O algoritmo de particionamento segue uma subida íngreme no caminho ao longo do gradiente de densidade de carga, de um ponto da *grid* a outro, até que a densidade de carga máxima é atingida. Como o algoritmo atribui pontos da *grid* a densidade de carga máxima, caminhos subsequentes são determinados quando estes alcançam pontos atribuídos anteriormente. A abordagem baseada em *grid* de pontos é a responsável pela eficiência do método e permite que análises em sistemas grandes utilizando a DFT com funções de ondas planas sejam possíveis.

Figura 8 – Representação da teoria de átomos em moléculas (AIM) de Bader e o método de *grid* (a e b).



Fonte: Adaptado de Henkelman *et al.* (2006).<sup>58</sup>

## 4 METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido utilizando o pacote computacional Quantum-ESPRESSO, o qual é um *software* livre distribuído sobre licença pública geral (GPL). Este pacote é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) que permite calcular propriedades específicas de um material, como por exemplo energia total de uma geometria otimizada, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas em sólidos.<sup>59</sup>

Para os todos os cálculos DFT, são definidos um conjunto de bases de ondas planas sob condições de contorno periódicas.<sup>40,41</sup> O funcional utilizado foi o GGA-PBE.<sup>43</sup> Os pseudopotenciais utilizados foram do tipo PAW (Projected Augmented-Wave).<sup>56</sup> Além disso, para as interações de dispersão, os cálculos foram computados com a correção de Grimme-D3 (DFT-D3).<sup>46</sup>

Inicialmente foram realizados testes de energia de corte e amostragem de pontos  $\mathbf{k}$  na 1ª zona de Brillouin para a estrutura da MOF UiO-66(Zr) e para as estruturas da UiO-66(Zr) dopada com um fragmento de cloreto de cobre.<sup>15</sup> Através de critérios de convergência de energia eletrônica por cálculos auto-consistentes (*scf*), a energia de corte definida foi de 60 Ry. O ponto da zona de Brillouin escolhido foi o ponto  $\Gamma$ . O critério de convergência definido para a energia foi de  $10^{-8}$  Ry/Bohr, e o critério para as forças foi de  $10^{-3}$  Ry/Bohr.

Os resultados dos testes iniciais foram utilizados na otimização de geometria completa da célula unitária, relaxando-se ambos os parâmetros de rede e as posições atômicas. Para obter a estrutura  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ , foram realizadas análises de sítios com o objetivo de definir o posicionamento mais provável para acomodação do fragmento de  $\text{CuCl}_2$  nas cavidades da UiO-66(Zr). Adicionalmente, também foi empregado um estudo metodológico a fim de verificar a utilização da correção de Hubbard (U) nos cálculos eletrônicos de interesse. O termo de Hubbard é utilizado para descrever de forma mais precisa elétrons  $d$  fortemente correlacionados. Nesse trabalho, foi utilizado o valor de  $U = 4,0$  eV como parâmetro para o cobre, de acordo com dados da literatura.<sup>49,50,60</sup> Além disso, devido a presença do cobre(II) ( $d^9$ ), os cálculos para a MOF dopada foram realizados com spin polarizado.

Como pós-processamento, cálculos de densidade de estados e densidade de estados projetada (DOS, e pDOS) e cálculos de estrutura de bandas foram realizados para o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  a fim de analisar o comportamento energético de cada nível eletrônico do material. Os orbitais de Khon-Sham foram calculadas acrescidos de 20% dos estados de valência, para computar os estados de condução. As interações entre o  $\text{CuCl}_2$  e os átomos ao redor da sua cavidade foram computados através do cálculo de diferença de densidade de carga ( $\Delta\rho_{diff}$ ), de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta\rho_{diff} = \rho_{sist} - (\rho_{CuCl_2} + \rho_{MOF}) \quad (4.1)$$

em que  $\rho_{sist}$ ,  $\rho_{CuCl_2}$  e  $\rho_{MOF}$  são as distribuições de carga do sistema total dopado, do fragmento de  $CuCl_2$  e da MOF, respectivamente.

Para a adsorção das moléculas no estado gasoso, inicialmente foi realizado um teste de convergência para o tamanho da caixa cúbica para cada uma das moléculas, de forma que não houvesse interação entre as imagens periódicas. Estabeleceu-se o tamanho da caixa quando a variação de energia foi menor do que  $10^{-4}$  Ry com o aumento dos parâmetros de rede. Para cada molécula, foram realizados cálculos de otimização de geometria em diferentes sítios nas cavidades da UiO-66(Zr) e no sistema  $CuCl_2@UiO-66(Zr)$ .

A energia de adsorção das moléculas foi definida fazendo-se

$$E_{ads} = E_{MOF-molécula} - (E_{MOF} + E_{molécula}) \quad (4.2)$$

onde  $E_{MOF-molécula}$ ,  $E_{MOF}$  e  $E_{molécula}$  representam a energia da estrutura contendo a molécula adsorvida na cavidade da MOF, a energia da MOF isolada, e a energia da molécula isolada no estado gasoso, respectivamente.

Para as estruturas de menor energia de adsorção para cada molécula, foram realizados cálculos de diferença de densidade de carga e cargas de Bader com o propósito de estabelecer o tipo de interação entre a MOF e a molécula. A construção das imagens de diferença de densidade de carga foram feitas através do *software* VESTA, utilizando-se um *isovalue* igual a  $0,003 \text{ e/Bohr}^3$ .<sup>61</sup> Nas imagens, as regiões em vermelho indicam uma variação da densidade de carga maior que  $0,003 \text{ e/Bohr}^3$ , e as regiões em azul representam uma variação da densidade de carga menor que  $-0,003 \text{ e/Bohr}^3$ .

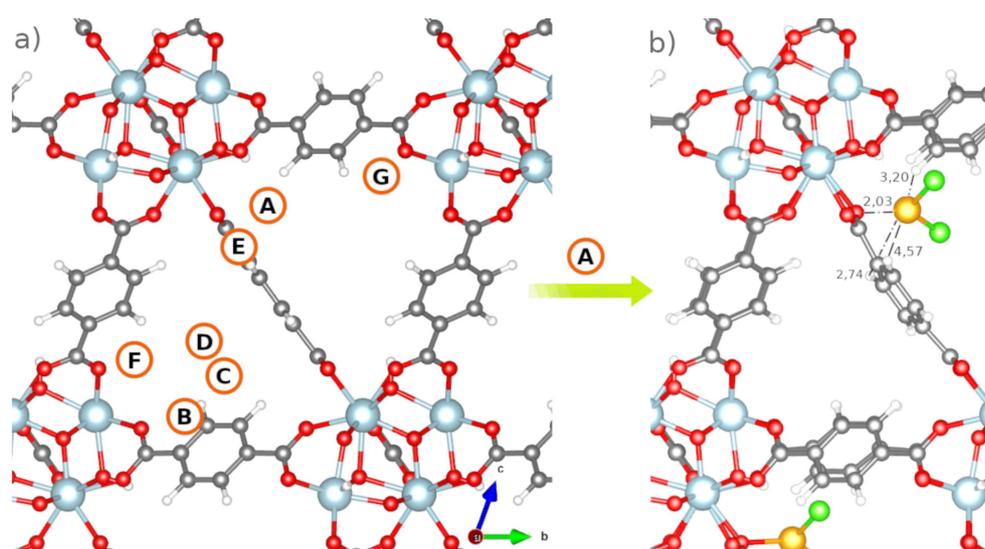
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE ESTRUTURAL

A estrutura da MOF UiO-66(Zr) foi originalmente reportada e sintetizada em 2008, pelo grupo de Lillerud, na Universidade de Oslo.<sup>15</sup> A estrutura cristalina da MOF pertence ao sistema cristalino cúbico de face centrada, com grupo espacial  $Fm-3m$ . A célula unitária cúbica possui parâmetros de rede  $a = b = c = 20,7 \text{ \AA}$ , e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Devido às propriedades de simetria da rede, torna-se possível reduzir a célula primitiva convencional utilizando-se um conjunto de vetores primitivos. O processo de redução é extremamente útil, já que diminui drasticamente o sistema e conseqüentemente o custo computacional dos cálculos associados a ele. O sistema que anteriormente possuiria 456 átomos, passa a ser representado por apenas 114 átomos, e o volume da célula passa a ser quatro vezes menor. Na nova célula primitiva, o modelo é representado pelo sistema cristalino romboédrico, com parâmetros de rede  $a = b = c = 14,7 \text{ \AA}$ , e  $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ .<sup>62</sup>

Utilizando a célula primitiva como modelo inicial da UiO-66(Zr), sua geometria foi otimizada. Em seguida, o próximo passo consistiu em verificar diferentes sítios para o posicionamento de um único fragmento de  $\text{CuCl}_2$  nas cavidades da MOF. Um número total de sete sítios foram analisados (Figura 9.a), no qual a estrutura contendo cloreto de cobre foi otimizada para cada um deles, permitindo-se que tanto as posições atômicas quanto os parâmetros de rede fossem variados.

Figura 9 – a) Posições estudadas para o fragmento de  $\text{CuCl}_2$  na UiO-66(Zr), e b) o sítio mais estável obtido.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Após os sítios serem testados, a estrutura de menor energia eletrônica foi selecionada

(Figura 9.b) e, a partir dela, as demais energias relativas dos outros seis sítios foram calculadas. A posição do cloreto de cobre no sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  de menor energia pode ser observado na Figura 9.b. Os valores de energias relativas foram então escritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Energia relativa do sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  para cada sítio do fragmento de  $\text{CuCl}_2$ .

Sítio	Energia relativa (kJ mol <sup>-1</sup> )	Energia relativa (kcal mol <sup>-1</sup> )
A	0,00	0,00
B	8,41	2,01
C	38,16	9,12
D	31,46	7,52
E	39,84	9,52
F	7,12	1,70
G	8,82	2,11

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Nota: Energia relativa calculada com relação a estrutura de menor energia (sítio A).

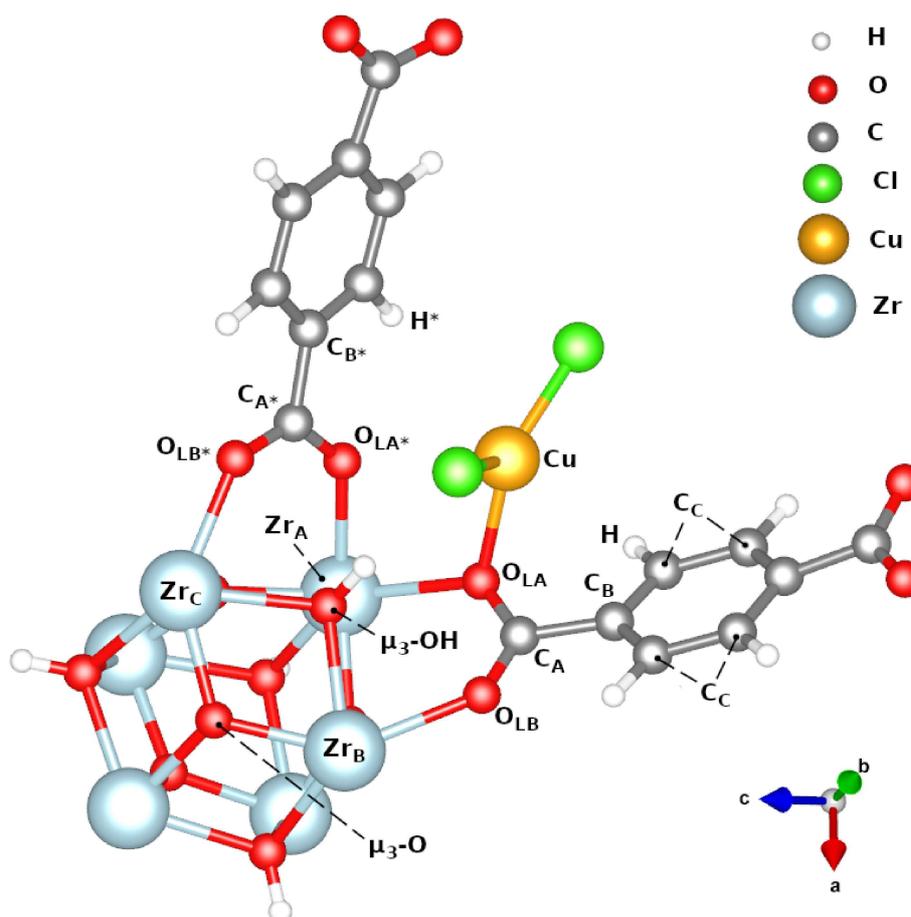
De acordo com a Tabela 1, é possível notar que as posições mais estáveis para o fragmento são os sítios onde o átomo de cobre se encontra mais próximo aos oxigênios do *cluster* de  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  (Sítios A, F, B e G, respectivamente). Esse *cluster* é também chamado de unidade secundária de construção, ou SBU (do inglês, *Secondary Building Unit*). Posições mais distantes da SBU e mais ao centro da cavidade (sítios C, D, E) correspondem a estruturas de maior energia eletrônica.

Nos sítios A, B, F, e G as menores distâncias entre o átomo de cobre do fragmento e um átomo da MOF correspondem à distância Cu—O, onde o cobre interage com um oxigênio do grupo carboxila do ligante BDC ligado a um zircônio da SBU. Os sítios se diferem entre si principalmente com relação ao posicionamento ao longo do eixo *a* (eixo da Figura 9) e a conformação inicial do fragmento ao ser inserido próximo ao *cluster*. O sítio A foi determinado como sendo a posição mais favorável para o fragmento, e portanto, todos os cálculos subsequentes para o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  foram efetuados utilizando-se os parâmetros de rede e posições atômicas dessa estrutura.

Após a otimização de geometria completa da  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  e do sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ , os parâmetros de rede obtidos foram comparados com dados experimentais disponíveis da MOF. Além disso, foi feita uma otimização de geometria acrescentando-se o termo de Hubbard (U) no sistema dopado, com o intuito de verificar os efeitos da descrição dos elétrons fortemente correlacionados do cobre sobre a geometria. Na Figura 10 estão rotulados alguns elementos da SBU e dos dois ligantes BDC mais próximos do fragmento de

cloreto de cobre. As distâncias  $R$  (em Å) entre alguns dos elementos para a UiO-66(Zr) e para o sistema  $\text{CuCl}_2@UiO-66(\text{Zr})$ , com e sem o termo de Hubbard (denominados GGA+U e GGA, respectivamente), estão apresentadas na tabela 2.

Figura 10 - Fragmento de  $\text{CuCl}_2$  posicionado próximo a SBU, com apenas dois ligantes BDC representados.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Através das informações apresentadas na tabela 2, é possível notar que o uso de Hubbard não gera mudanças na distância entre átomos da SBU e dos ligantes, e gera alterações pouco significativas na distância entre o cobre e os átomos da sua vizinhança. O fato observado condiz com o esperado, já que o termo de Hubbard descreve apenas estados do cobre, estes que por sua vez são muito localizados. Comparando a UiO-66(Zr) pura com a estrutura dopada, a mudança mais significativa está na distância  $Zr_A-O_{LA}$ , que se torna maior quando o cobre se liga ao  $O_{LA}$ . As outras distâncias permanecem as mesmas ou diminuem de forma pouco significativa com a introdução do cloreto de cobre.

Quanto às geometrias das células unitárias, as comparações estão apresentadas na tabela 3, onde os dados experimentais são referentes à UiO-66(Zr) não funcionalizada.

Tabela 2 – Distâncias R (Å) entre os átomos rotulados de acordo com a Figura 10.

Distância (R/Å)	UiO-66(Zr)	CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr)	
		GGA	GGA+U
<i>Cu—O<sub>LA</sub></i>	–	2,03	2,04
<i>Cu—O<sub>LB</sub></i>	–	3,79	3,78
<i>Cu—O<sub>LA*</sub></i>	–	2,68	2,67
<i>Cu—O<sub>LB*</sub></i>	–	4,26	4,24
<i>Cu—C<sub>A</sub></i>	–	2,75	2,76
<i>Cu—C<sub>B*</sub></i>	–	3,34	3,33
<i>Cu—H</i>	–	2,74	2,77
<i>Cu—H*</i>	–	3,20	3,22
<i>Cu—Zr<sub>A</sub></i>	–	3,70	3,71
<i>Zr<sub>A</sub>—O<sub>LA</sub></i>	2,24	2,40	2,40
<i>Zr<sub>A</sub>—O<sub>LA*</sub></i>	2,24	2,24	2,24
<i>Zr<sub>A</sub>—Zr<sub>B</sub></i>	3,54	3,53	3,53
<i>Zr<sub>A</sub>—Zr<sub>C</sub></i>	3,54	3,50	3,50
<i>Zr<sub>A</sub>—μ<sub>3</sub>-OH</i>	2,28	2,25	2,25
<i>Zr<sub>A</sub>—μ<sub>3</sub>-O</i>	3,84	3,80	3,80
<i>μ<sub>3</sub>-O—μ<sub>3</sub>-OH</i>	2,51	2,52	2,25
<i>C<sub>A</sub>—C<sub>B</sub></i>	1,49	1,49	1,49
<i>C<sub>A*</sub>—C<sub>B*</sub></i>	1,49	1,49	1,49
<i>O<sub>LA</sub>—O<sub>LB*</sub></i>	4,46	4,43	4,43

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Conforme é observado, os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  variam muito pouco entre as estruturas e todas se aproximam bem dos dados experimentais, com erros inferiores a 2%.

A razão da inserção do CuCl<sub>2</sub> alterar pouco os parâmetros condiz com o fato da MOF UiO-66(Zr) possuir cavidades grandes (7,5 e 12 Å) e capazes de acomodar com facilidade várias moléculas. Além disso, a rigidez da estrutura é bastante conhecida, devido à presença dos ligantes diagonais combinados com a forte interação entre estes e o bloco inorgânico.<sup>63</sup> Portanto, a estrutura permanece virtualmente inalterada após a adição do CuCl<sub>2</sub>. Ademais, a adição do termo de Hubbard também não gera modificações significativas nos parâmetros de rede por se tratar de uma descrição de elétrons localizados do cobre.

Tabela 3 – Parâmetros de rede experimental e simulados para UiO-66(Zr) e CuCl<sub>2</sub>@UiO-66(Zr), com e sem o parâmetro de Hubbard (U).

	UiO-66(Zr)		CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr)	
	Experimental	GGA	GGA	GGA+U
a (Å)	14,70	14,78	14,75	14,77
b (Å)	14,70	14,78	14,76	14,76
c (Å)	14,70	14,77	14,75	14,74
$\alpha$ (°)	60,00	59,97	60,36	60,30
$\beta$ (°)	60,00	59,97	60,13	60,09
$\gamma$ (°)	60,00	60,00	59,96	59,82
V (Å <sup>3</sup> /cel)	2247,70	2279,90	2278,83	2276,39

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

## 5.2 ANÁLISE ELETRÔNICA

O foco desse trabalho é estudar a adsorção de moléculas sulfuradas no sistema CuCl<sub>2</sub>@UiO-66(Zr) e verificar se a presença do fragmento de CuCl<sub>2</sub> é capaz de aumentar a seletividade por esses compostos.

Para compreender melhor esse processo, é importante realizar uma análise eletrônica do material, investigando a distribuição da densidade eletrônica, as cargas, a densidade de estados e a estrutura de bandas. Assim, se torna possível prever as regiões das cavidades da MOF onde cada molécula será capaz de interagir mais fortemente.

O primeiro passo consistiu em verificar a distribuição das cargas nos átomos da UiO-66(Zr) e do sistema CuCl<sub>2</sub>@UiO-66(Zr) utilizando-se o critério de Bader e cálculos de diferença de densidade de carga.<sup>57</sup> A tabela 4 apresenta as cargas de Bader para as duas estruturas. É possível perceber que a presença do CuCl<sub>2</sub> foi capaz de alterar levemente as cargas locais dos átomos de oxigênio mais próximos, diminuindo as cargas dos oxigênios O<sub>LA</sub> (de -1,76 para -1,69) e O<sub>LA</sub>\* (de -1,78 para -1,74), enquanto os demais átomos de oxigênio O<sub>LB</sub> e O<sub>LB</sub>\* tiveram um pequeno aumento dos seus valores (de -1,76 para -1,80 e -1,78, respectivamente). Demais átomos analisados não apresentaram mudanças significativas nas cargas.

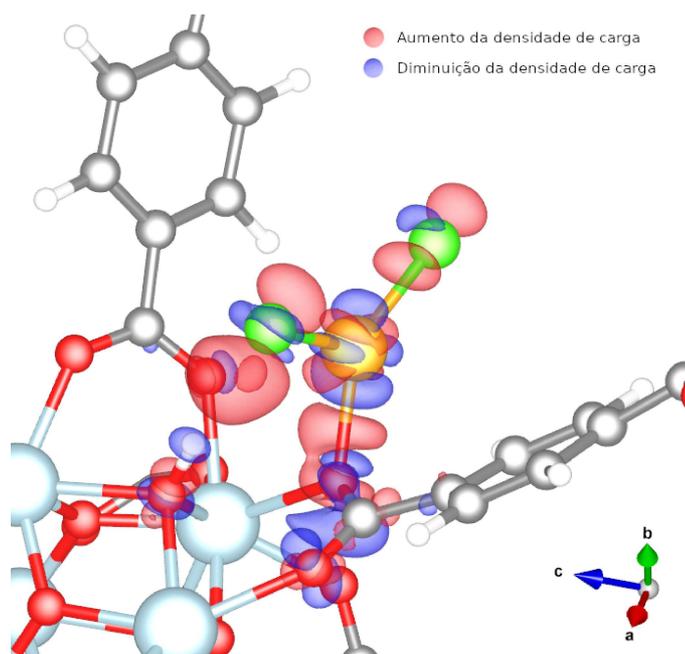
Tabela 4 – Cargas de Bader para átomos de interesse das MOFs UiO-66(Zr) e  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66(Zr)}$ .

Átomo	UiO-66(Zr)	$\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66(Zr)}$
$O_{LA}$	-1,76	-1,69
$O_{LB}$	-1,76	-1,80
$O_{LA^*}$	-1,78	-1,74
$O_{LB^*}$	-1,76	-1,78
$Zr_A$	2,64	2,63
$Zr_B$	2,63	2,64
$Zr_C$	2,64	2,65
$\mu_3\text{-O}$	-1,21	-1,21
$\mu_3\text{-OH}$	-1,23	-1,38
$H(\mu_3\text{-OH})$	0,61	0,74
$C_A$	2,72	2,68
$C_{A^*}$	2,73	2,70

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

As isosuperfícies de diferença de densidade de carga do processo de inserção do  $\text{CuCl}_2$  na MOF UiO-66(Zr) podem ser vistas na Figura 11.

Figura 11 – Diferença de densidade de carga para o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66(Zr)}$  após inserção do  $\text{CuCl}_2$ .



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

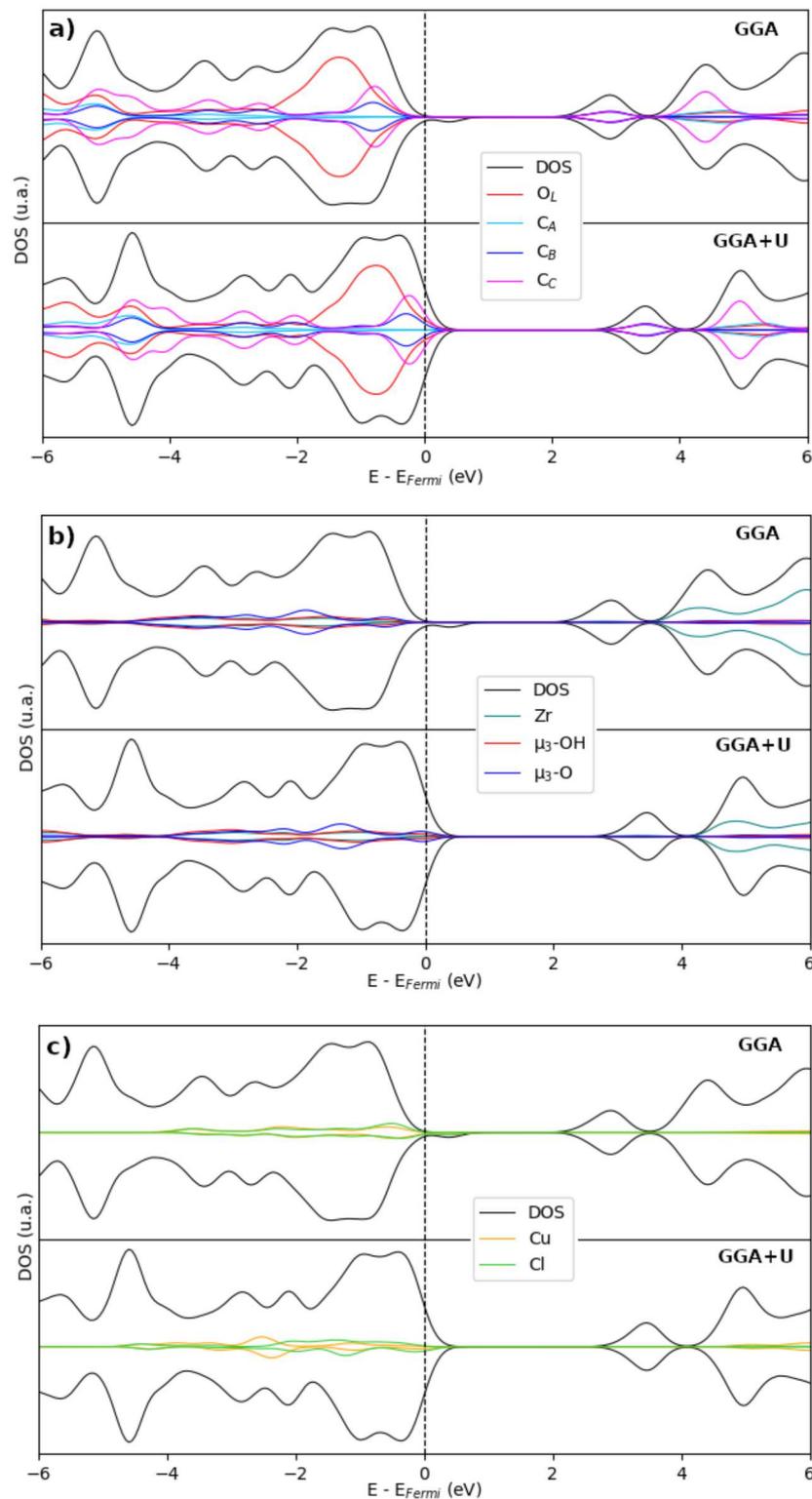
Observa-se que a variação da densidade está extremamente localizada na região onde o fragmento foi inserido. Apenas a densidade de carga dos átomos dos ligantes e da SBU na proximidades do  $\text{CuCl}_2$  são alteradas. De forma mais específica, há uma transferência de carga, dada pelo lobo vermelho, na região entre o átomo de cloro e a hidroxila da SBU ( $\mu_3\text{-OH}$ ). Variação da densidade de carga também pode ser observada nas regiões entre os oxigênios mais próximos da SBU ( $\text{O}_{\text{LA}}$  e  $\text{O}_{\text{LA}^*}$ ) e o fragmento de  $\text{CuCl}_2$ . Conforme observado nas cargas de Bader, fica evidente que as maiores variações de carga local são referentes às maiores transferências de cargas observadas na Figura 11. Novamente, os átomos que sentem uma diminuição de carga local, passam a ter valores de carga mais positivos, enquanto que os que sentem um aumento de carga assegurarão uma carga local mais negativa.

Os cálculos da densidade de estados (DOS) e da densidade de estados projetada (pDOS) descrevem a probabilidade de estados disponíveis serem ocupados em cada nível de energia. Uma grande densidade de estados próxima ao nível de Fermi indica uma maior probabilidade de um sítio do material doar elétrons, ao passo que uma grande densidade de estados na banda de condução indica uma maior probabilidade do material de receber elétrons. Na análise de pDOS, é possível observar individualmente as contribuições de cada átomo do material para a densidade de estados total. Portanto, as espécies mais próximas do nível de Fermi na banda de valência possuem caráter mais básico, e as espécies na banda de condução possuem caráter mais ácido. Logo, a análise de pDOS pode auxiliar na predição dos sítios do material onde as moléculas podem interagir mais fortemente.

A Figura 12 mostra DOS e pDOS das espécies do sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  realizados com o funcional GGA-PBE, sem (GGA) e com adição da correção de Hubbard (GGA+U). Como a configuração eletrônica do Cu(II) possui elétrons *d* desemparelhados, a densidade dos estados foram projetadas com os elétrons *up* e *down* separados. A energia do nível de Fermi foi subtraída de todos os níveis eletrônicos. Após análise dos gráficos de pDOS da Figura 12, percebe-se que a diferença entre os estados *up* e *down* na MOF só foi observada para os átomos de cobre e cloro do fragmento de  $\text{CuCl}_2$ . A densidade de estados projetada para os elétrons *d* do cobre e para os elétrons *p* dos dois átomos de cloro podem ser vistas com mais detalhes na Figura 13. Portanto, conclui-se que o elétron desemparelhado do Cu(II) está sendo compartilhado apenas com os átomos de cloro através das ligações Cu-Cl. Essa diferença é observada acrescentando-se ou não o termo de Hubbard, mas é acentuada na presença deste.

Ainda nas figuras de pDOS, observa-se que a maior contribuição para a densidade de estados próxima ao nível de Fermi vem dos átomos de oxigênio do ligante ( $\text{O}_{\text{L}}$ ) e dos átomos de carbono do ligante referentes ao sistema  $\pi$  do anel aromático ( $\text{C}_{\text{B}}$  e  $\text{C}_{\text{C}}$ ). Os oxigênios dos grupos  $\mu_3\text{-O}$  e  $\mu_3\text{-OH}$  da SBU, e o cobre e cloro do fragmento adicionado, também possuem estados com energias próximas de Fermi.

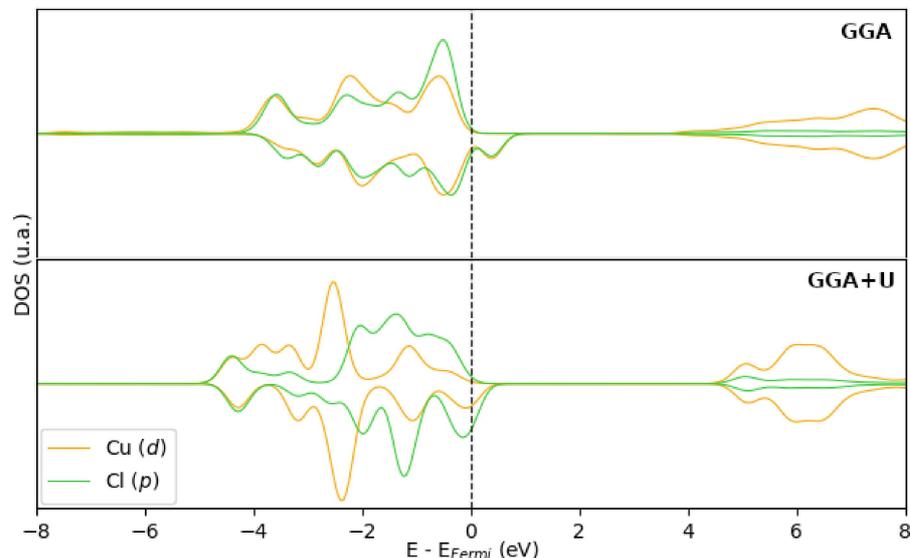
Figura 12 – Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) para o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ , com e sem o parâmetro de Hubbard, para a) espécies do ligante, b) espécies da SBU, e c) fragmento de  $\text{CuCl}_2$ .



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Nota: As espécies representadas nas análises de pDOS estão nomeadas de acordo com a Figura 10.

Figura 13 – Densidade de estados projetada (pDOS) para os átomos de cobre (orbital  $d$ ) e cloro (orbitais  $p$ ) no sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO}-66(\text{Zr})$ .



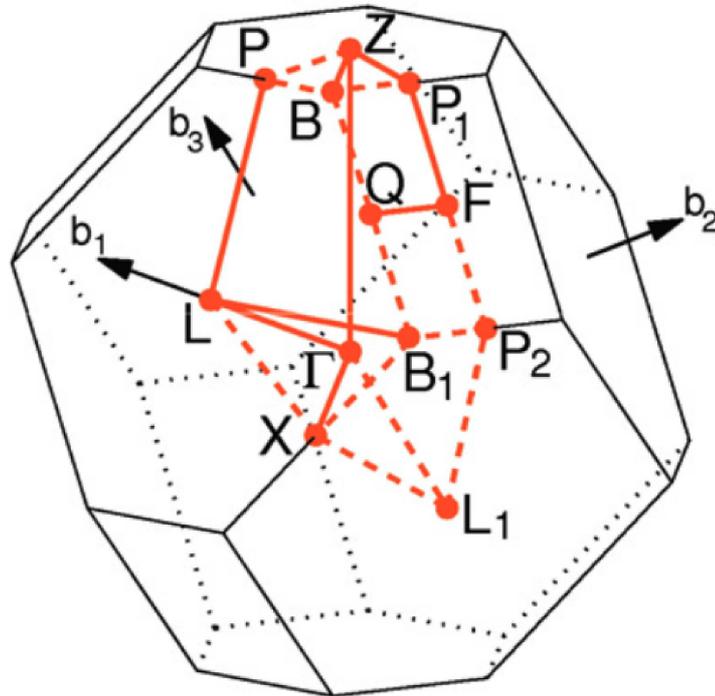
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Conclui-se que os sítios com caráter mais básico, e portanto com maior tendência de doar elétrons, são aqueles próximos ao oxigênio (do ligante BDC e da SBU), próximos aos carbonos do anel aromático ( $C_B, C_C$ ) do ligante, e próximos do fragmento de  $\text{CuCl}_2$ . Já os sítios com caráter mais ácido, e portanto com maior tendência a receber elétrons, são aqueles próximos aos carbonos do ligante ( $C_A, C_B, C_C$ ), e próximos ao zircônio. Portanto, os resultados indicam que o átomo de cobre do fragmento tem tendência a formar interações via complexação- $\pi$  com outras espécies através da doação de elétrons presentes no orbital  $d$  sendo transferidos para orbitais  $\pi^*$  das moléculas.

As estruturas de bandas para a MOF  $\text{UiO}-66(\text{Zr})$  dopada com  $\text{CuCl}_2$  foram construídas utilizando-se as aproximações GGA e GGA+U. Partiu-se de uma amostragem de pontos  $\mathbf{k}$  ao longo de direções de alta simetria da 1ª Zona de Brillouin para a célula primitiva, conforme proposto por Setyawan e Curtarolo.<sup>64</sup> O caminho de pontos  $\mathbf{k}$  que melhor representou a 1ª zona de Brillouin para a célula primitiva romboédrica da estrutura, portanto, foi:  $\Gamma-L-B_1|B-Z-C-X|Q-F-P_1-Z|L-P$ .

A representação do caminho selecionado pode ser vista na Figura 14 abaixo.

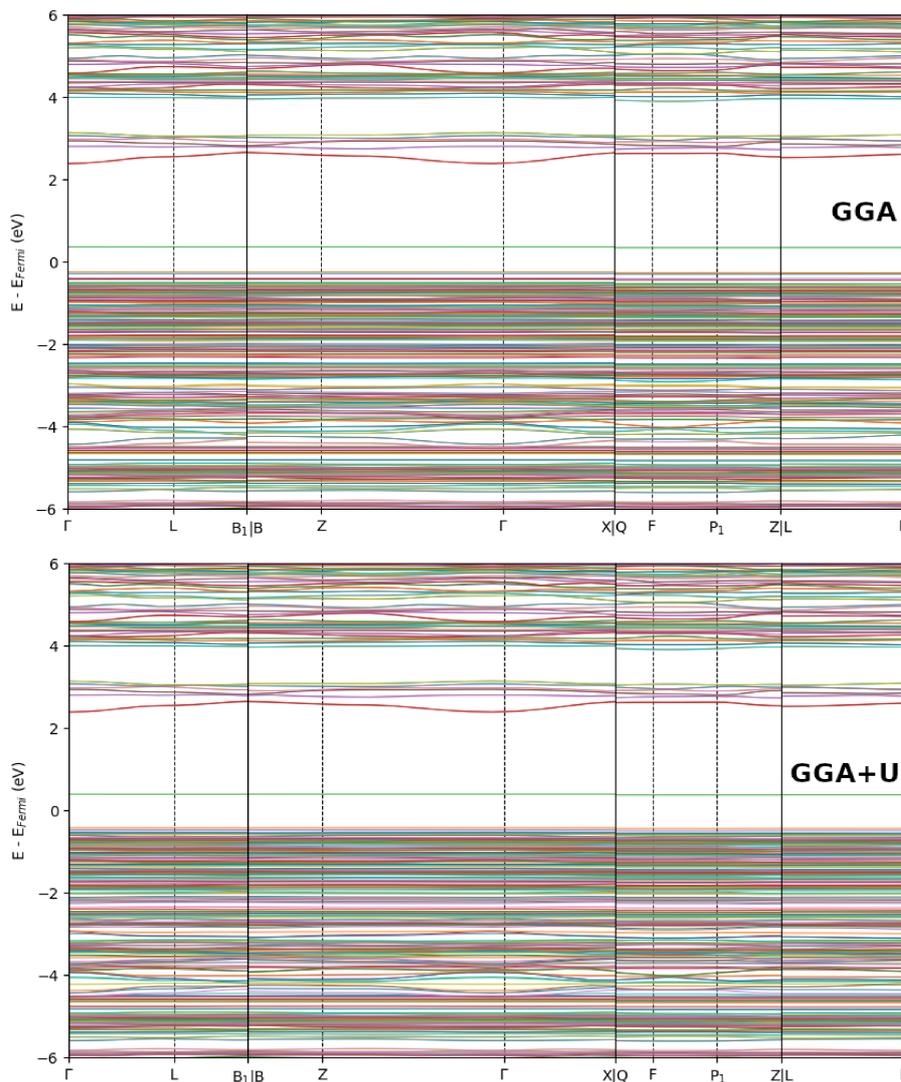
Figura 14 – Caminho de pontos  $\mathbf{k}$  ao longo da zona de Brillouin para a célula romboédrica.



Fonte: Adaptado de Setyawan *et al.* (2010).<sup>64</sup>

As estruturas de bandas para o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  utilizando-se as duas aproximações podem ser vistas na Figura 15. Como pode-se observar, o comportamento da estrutura de bandas da MOF não é alterado de forma significativa com a inclusão da correção de Hubbard. Porém, o *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução é levemente alterado, de forma que para o sistema calculado utilizando-se a correção de Hubbard, o valor do *gap* aumentou aproximadamente 0,2 eV. Além disso, o material pode ser classificado como semicondutor, apresentando um *gap* de banda de aproximadamente 2 eV. O método GGA+U é conhecido por aumentar o *bandgap* em semicondutores, o que de fato ocorreu para o material estudado, mesmo que de forma pouco expressiva.<sup>65</sup>

Figura 15 – Estrutura de bandas para o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ .



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

As bandas do estado de valência para  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  são achatadas devido ao grande tamanho da célula unitária, mesmo utilizando a célula primitiva. Além disso, é possível observar a presença de estados intermediários responsáveis pela diminuição da energia de *gap* do sistema. Essas características dificultam a identificação da natureza do *gap* de banda (direto ou indireto).

### 5.3 INVESTIGAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS

Para o estudo de adsorção, a MOF  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  e a MOF dopada  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  foram investigadas como potenciais adsorventes dos compostos sulfurados sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), COS (sulfeto de carbonila), etanotiol (EtSH), etil metil sulfeto (Et-S-

Met), dimetil dissulfeto (DMDS), dissulfeto de dietila (Et-S-S-Et), e das moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e etanol (EtOH). Os diferentes sítios disponíveis para interação com as moléculas foram avaliados de forma metodológica através dos resultados obtidos da análise eletrônica.

Baseando-se nos resultados das análises de densidade de estados e das cargas de Bader, as moléculas com maior tendência de receber elétrons foram posicionadas em sítios próximos a SBU e ao cloreto de cobre. Moléculas com pares de elétrons livres foram posicionadas próximas aos átomos de zircônio da SBU e próximas do anel aromático do ligante. Além disso, foram testados outros posicionamentos e orientações relativas de forma aleatória para cada uma das moléculas com o intuito de assegurar a identificação do sítio de adsorção mais estável.

As estruturas tridimensionais das MOFs são constituídas de uma cavidade octaédrica que é rodeada por oito cavidades tetraédricas, onde o fragmento de cloreto de cobre está posicionado na cavidade tetraédrica conforme a Figura 9. Apenas uma molécula foi adsorvida por célula unitária, onde foi realizada a otimização de geometria permitindo-se a relaxação das posições atômicas, mas mantendo fixos os parâmetros de rede. Os parâmetros de rede foram mantidos fixos devido ao grande espaço disponível nas cavidades para acomodação das moléculas e dada a rigidez da estrutura. Além disso, a partir das análises estruturais e eletrônicas realizadas anteriormente e com o objetivo de diminuir o custo computacional, o termo de Hubbard foi descartado na investigação de adsorção das moléculas.

Os modelos de cada configuração MOF–molécula foram investigadas e foram selecionadas as estruturas de menor energia eletrônica para cada sistema. A energia de adsorção das moléculas foram então determinadas a partir das estruturas mais estáveis obtidas, de acordo com a equação (4.2). As energias de cada molécula foram calculadas separadamente considerando-se as moléculas no estado gasoso. Para isso, foram feitos testes de convergência do tamanho da caixa ideal para cada molécula, de forma que não houvesse interação entre as imagens periódicas. É importante ressaltar que os cálculos envolvendo adsorção de moléculas foram realizados com a correção de Grimme (DFT-D3), e portanto as contribuições das interações de dispersão foram computadas durante o procedimento. Sua inclusão é de extrema importância em estudos envolvendo adsorção de gases em materiais porosos, já que as interações não covalentes contribuem fortemente para adsorção de gases em MOFs e as energias de adsorção obtidas apenas pela aproximação GGA são subestimadas. Portanto, a correção D3 é fundamental para descrever mais precisamente as interações não covalentes, como as ligações de hidrogênio e interações de dispersão, com aumento negligenciável do custo computacional.<sup>65</sup>

A tabela 5 apresenta as energias de adsorção das moléculas investigadas na UiO-66(Zr) e na MOF dopada com cloreto de cobre,  $\text{CuCl}_2@UiO-66(\text{Zr})$ . De acordo com os

resultados, a tendência de seletividade para a UiO-66(Zr) é dada como DMDS > Et-S-S-Et > EtOH > Et-S-Met > EtSH > H<sub>2</sub>O > H<sub>2</sub>S > COS > CO<sub>2</sub>. Para o sistema CuCl<sub>2</sub>@UiO-66(Zr), a seletividade se comportou da seguinte forma: Et-S-S-Et > Et-S-Met > DMDS > EtSH > EtOH > H<sub>2</sub>S > H<sub>2</sub>O > COS > CO<sub>2</sub>.

Tabela 5 – Energias de adsorção (kcal mol<sup>-1</sup>) para a MOF UiO-66(Zr) e CuCl<sub>2</sub>@UiO-66(Zr).

Molécula	Energia de adsorção (kcal mol <sup>-1</sup> )		Aumento (%)
	UiO-66(Zr)	CuCl <sub>2</sub> @UiO-66(Zr)	
H <sub>2</sub> O	-11,1	-17,1	54
H <sub>2</sub> S	-10,1	-18,4	83
CO <sub>2</sub>	-7,4	-8,5	16
COS	-8,6	-10,5	22
EtOH	-15,6	-22,6	45
EtSH	-13,4	-25,8	93
DMDS	-21,1	-31,7	51
Et-S-Met	-13,9	-37,1	166
Et-S-S-Et	-20,6	-38,2	86

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A adição do fragmento de cloreto de cobre induz o surgimento de interações mais fortes em todos os casos quando comparada à MOF pura, onde a estrutura dopada apresentou energias de adsorção mais favoráveis. De fato, a dopagem com metais de transição como o cobre pode ser capaz de gerar sítios ácidos de Lewis que interagem com nucleófilos.<sup>3</sup> Além disso, interações entre enxofre e metal, e oxigênio e metal diretas também foram observadas. Os dados da tabela 5 evidenciam que tanto a UiO-66(Zr) pura quanto a MOF dopada com CuCl<sub>2</sub> possuem maior seletividade aos compostos dissulfeto de dietila (Et-S-S-Et), etil metil sulfeto (Et-S-Met) e dimetil dissulfeto (DMDS), e são pouco seletivas às moléculas de COS e CO<sub>2</sub>.

O aumento na capacidade de adsorção das moléculas pela MOF na presença do fragmento de cloreto de cobre não segue exatamente o mesmo comportamento para todos os casos. Para algumas moléculas, o aumento da energia de adsorção foi muito mais expressivo do que para outras. Os menores aumentos correspondem às moléculas lineares CO<sub>2</sub> e COS, com uma variação da energia de adsorção de 16 e 22%, respectivamente. As moléculas de água, etanol e dimetil dissulfeto (DMDS) apresentaram um aumento intermediário (54, 45 e 51%, respectivamente). Já os compostos sulfurados H<sub>2</sub>S, etanotiol (EtSH), etil metil sulfeto (Et-S-Met), e dissulfeto de dietila (Et-S-S-Et) apresentaram uma melhora substancial na energia de adsorção na MOF dopada quando comparado à UiO-66(Zr) pura, com aumentos de 86, 93, 166 e 86%, respectivamente.

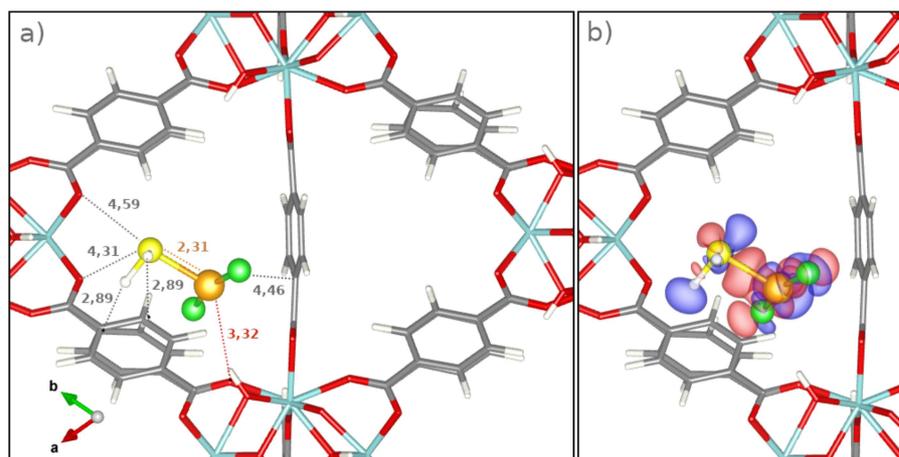
É interessante observar que as três moléculas com energias de adsorção mais favoráveis na presença do  $\text{CuCl}_2$  (DMDS, Et-S-Met e Et-S-S-Et) possuem valores de energia de adsorção próximos entre si e são estruturalmente muito similares. Além disso, são moléculas maiores, posicionadas preferencialmente na cavidade tetraédrica da MOF. A cavidade tetraédrica possui volume de poro menor que a octaédrica, o que aumenta o número de interações simultâneas entre a molécula e a MOF e pode explicar as energias de adsorção mais favoráveis observadas nesses casos. Para a estrutura dopada com  $\text{CuCl}_2$ , que é o foco de investigação desse trabalho, a maioria das moléculas interagiram mais fortemente com o sítio próximo ao cloreto de cobre. As exceções foram as moléculas lineares  $\text{CO}_2$  e  $\text{COS}$ , que estabilizaram-se mais próximas à SBU.

Os modelos simulados do processo de adsorção das moléculas no sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  e os detalhes estruturais serão apresentados a seguir.

### 5.3.1 Molécula de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ )

Na figura 16 é possível observar o posicionamento preferencial da molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  na cavidade da MOF (16.a) e a diferença de densidade de carga associada à adsorção da molécula (16.b).

Figura 16 – a) Principais distâncias entre  $\text{H}_2\text{S}$  e o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

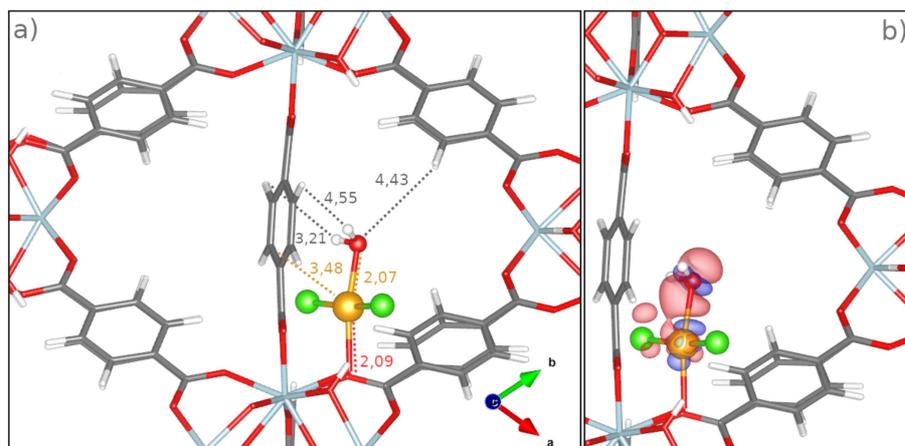
Com a presença da molécula, o fragmento de  $\text{CuCl}_2$  se distancia da SBU. A distância apontada em vermelho entre oxigênio ( $\text{O}_{\text{LA}}$ ) e o cobre na Figura 16 passa de originalmente 2,04 a 3,32 Å na presença do  $\text{H}_2\text{S}$ . As distâncias H-S no  $\text{H}_2\text{S}$  também aumentam sutilmente, passando de 1,35 a 1,36 Å.

A menor distância observada entre a molécula e a estrutura é a distância  $S_{H_2S}-Cu$ , de 2,31 Å. Além disso, uma abertura do ângulo  $Cl-Cu-Cl$  é observada após a adsorção da molécula, que passa de 119° a 164°. A Figura 16.b mostra que a densidade de carga diminui próxima ao enxofre e ao cobre, e aumenta na região entre estes, indicando interações da forma de dipolo entre as espécies. A variação nas cargas de Bader apresentadas na Tabela 7 do anexo C indicam um aumento da carga do átomo de enxofre, com diminuição da carga do átomo de cobre do fragmento que passa a ficar menos positiva.

### 5.3.2 Molécula de água ( $H_2O$ )

A Figura 17 mostra o posicionamento preferencial da molécula de  $H_2O$  na cavidade da MOF (17.a) e a diferença de densidade de carga associada ao processo de adsorção (17.b).

Figura 17 – a) Principais distâncias entre  $H_2O$  e o sistema  $CuCl_2@UiO-66(Zr)$  e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

De forma similar ao  $H_2S$ , a molécula de água também se posicionou preferencialmente na mesma região, com a diferença de que o fragmento de  $CuCl_2$  permaneceu mais próximo de sua posição original, onde a distância entre o oxigênio mais próximo ( $O_{LA}$ ) e o cobre variou apenas 0,05 Å com a presença da água, sendo um valor muito próximo da distância  $Cu-O_{H_2O}$ , de 2,07 Å, e menor do que a distância  $Cu-Cl$ , de 2,24 Å. A molécula de água se coordena ao fragmento de forma que o ângulo  $Cl-Cu-Cl$  é igual a 171°.

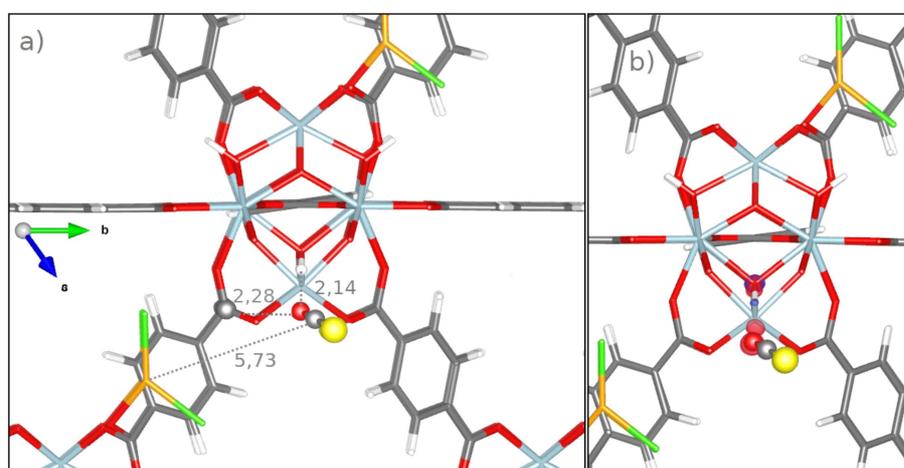
Os lóbulos de diferença de densidade de carga mostram um aumento da densidade na região entre o cobre e o átomo de oxigênio, indicando uma interação entre a água e o fragmento através do oxigênio da molécula. Ao contrário da molécula de  $H_2S$ , a variação

nas cargas de Bader apresentadas na Tabela 8 do anexo C indicam um aumento da carga do átomo de cobre, que passa a ficar mais positiva.

### 5.3.3 Molécula de sulfeto de carbonila (COS)

A Figura 18 apresenta o posicionamento preferencial da molécula de COS na cavidade da MOF (18.a) e a diferença de densidade de carga associada ao processo de adsorção (18.b).

Figura 18 – a) Principais distâncias entre COS e o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

É possível notar que a molécula se encontra bastante próxima a SBU, com a distância do  $\text{O}_{\text{COS}}$  a um hidrogênio do grupo  $\mu_3\text{-OH}$  da SBU de apenas 2,14 Å, conforme a ilustração. A menor distância entre a molécula e o cobre é igual a 5,73 Å e corresponde à distância  $\text{C}_{\text{COS}}\text{-Cu}$  também indicada na figura.

Apesar do sulfeto de carbonila estar distante do fragmento de  $\text{CuCl}_2$ , pequenas variações são observadas no entorno deste. As distâncias entre o cobre e os átomos do ligante mais próximo diminuem em torno de 0,01 a 0,05 Å na presença do COS, e o ângulo  $\text{Cl-Cu-Cl}$  aumenta 6°.

Os lóbulos que representam de diferença de densidade de carga observados na Figura 18.b são quase imperceptíveis, com variações pequenas na densidade de carga apenas entre o átomo de oxigênio do COS e o átomo de oxigênio do grupo  $\mu_3\text{-OH}$  mais próximo. Isso indica que a interação da MOF com o sulfeto de carbonila é bastante fraca. Verificando-se a variação nas cargas de Bader (Tabela 9 - Anexo C) percebe-se que a carga do átomo de cobre aumenta sutilmente, mas de forma geral, as cargas referentes ao

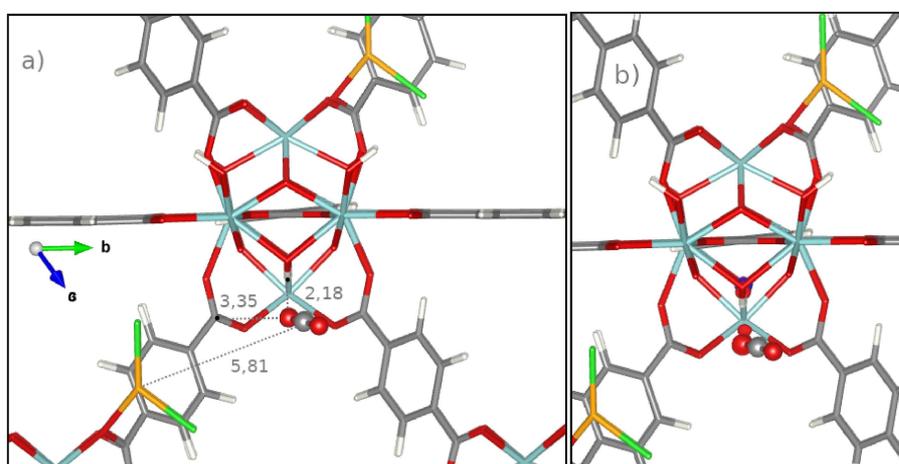
fragmento de  $\text{CuCl}_2$  não se alteram significativamente. Por outro lado, a carga do carbono da molécula alterou-se de forma expressiva, assegurando um valor positivo, ao passo que a carga do enxofre diminui, indicando um deslocamento da carga na molécula.

### 5.3.4 Molécula de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )

A Figura 19 mostra o posicionamento preferencial da molécula de  $\text{CO}_2$  na cavidade da MOF (19.a) e a diferença de densidade de carga associada ao processo de adsorção (19.b).

As mesmas observações da molécula de COS podem ser extendidas à molécula de  $\text{CO}_2$ , que se posicionou no mesmo sítio e apresentou o mesmo comportamento (Figura 19). Isso evidencia que as moléculas lineares pouco interagem com o fragmento de  $\text{CuCl}_2$  e com a MOF em si, fato este que pode ser reforçado pelas energias de adsorção mais baixas obtidas para esses dois intermediários quando comparadas às outras. Além disso, as variações nas cargas de Bader são insignificantes para a molécula de dióxido de carbono quando adsorvida no sistema (Tabela 10 - Anexo C).

Figura 19 – a) Principais distâncias entre  $\text{CO}_2$  e o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

### 5.3.5 Molécula de etanotiol (EtSH)

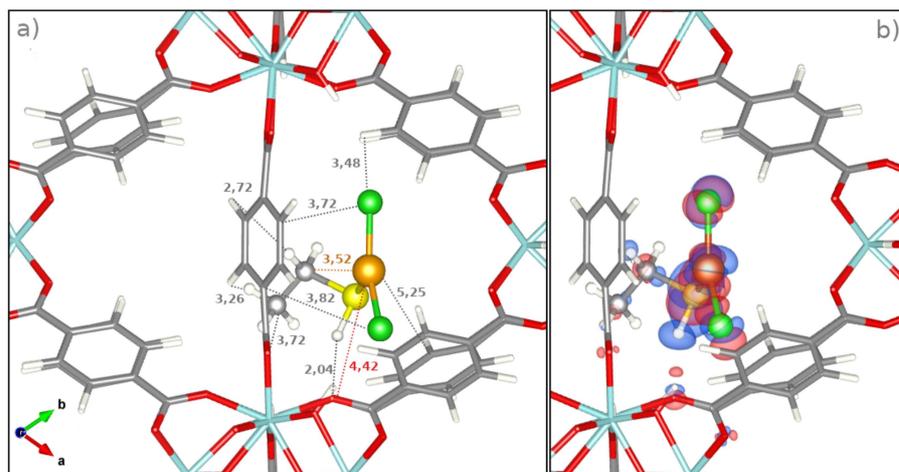
A Figura 20 mostra as principais distâncias entre a molécula de EtSH na cavidade da MOF (20.a) e a diferença de densidade de carga do processo de adsorção (20.b).

A molécula se posicionou preferencialmente próxima a SBU na região onde o  $\text{CuCl}_2$  estava inicialmente adsorvido. A linha tracejada vermelha corresponde à distância  $\text{Cu-O}_{\text{LA}}$ ,

que antes da interação com a molécula era de 2,04 Å e depois passou a ser igual a 4,42 Å. A presença da molécula, portanto, altera significativamente a posição do fragmento na cavidade. Além disso, o ângulo Cl–Cu–Cl aumentou 34°, passando a ser igual a 153°.

O átomo de hidrogênio ligado ao enxofre da molécula se encontra bem próximo do O<sub>LA</sub>, com uma distância de apenas 2,04 Å. Variações na densidade de carga foram observadas majoritariamente nos átomos de Cu e Cl do fragmento e no átomo de S da molécula, com aumento na densidade de carga principalmente na região entre Cu e S<sub>EtSH</sub>, onde a distância entre os dois átomos é igual a 2,25 Å (Figura 20.b). Lóbulos menores também são observados na região entre o hidrogênio ligado ao enxofre e O<sub>LA</sub>. As variações nas cargas de Bader (Tabela 11 - Anexo C) indicam uma diminuição da carga do átomo de cobre e um aumento da carga do enxofre, que fica mais positiva quando a molécula é adsorvida no material dopado. Isso reforça a interação existente e a transferência de carga que ocorre entre o metal e o enxofre.

Figura 20 – a) Principais distâncias entre EtSH e o sistema CuCl<sub>2</sub>@UiO-66(Zr) em Å e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



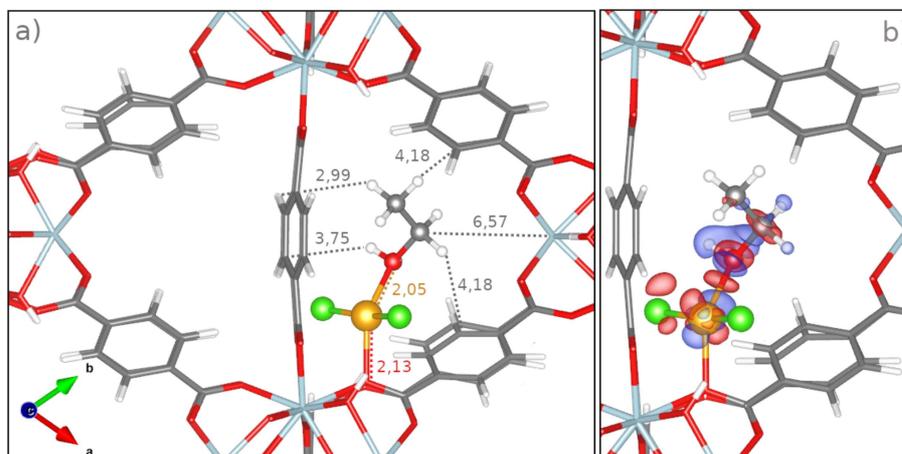
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

### 5.3.6 Molécula de etanol (EtOH)

A Figura 21 apresenta o posicionamento preferencial e principais distâncias da molécula de EtOH na cavidade da MOF (21.a) e a diferença de densidade de carga do processo de adsorção (21.b).

Apesar de estruturalmente muito similar ao etanotiol, a molécula de etanol apresentou um comportamento diferente nos testes de adsorção. A molécula se acomodou preferencialmente em um sítio diferente, e a distância Cu–O<sub>LA</sub>, indicada pela linha tracejada vermelha na Figura 21.a, não se alterou de forma significativa. O ângulo Cl–Cu–Cl

Figura 21 – a) Principais distâncias entre EtOH e o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  e b) diferença de densidade de carga associada a adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

aumentou  $48^\circ$ , passando a ser igual a  $167^\circ$ . A distância entre o oxigênio do etanol e o cobre é de apenas  $2,05 \text{ \AA}$ , sendo a menor distância entre a molécula e a MOF. A diferença de densidade de carga mostra que houve diminuição na densidade de carga próxima do  $\text{O}_{\text{EtOH}}$  e um aumento na região entre o  $\text{O}_{\text{EtOH}}$  e o cobre (Figura 21.b). Além disso, as variações nas cargas de Bader para a adsorção da molécula de etanol (Tabela 12 - Anexo C) indicam um aumento da carga do átomo de cobre, e uma pequena diminuição da carga do oxigênio da molécula, que passa a apresentar um valor menos negativo.

### 5.3.7 Molécula de dissulfeto de dietila (Et-S-S-Et)

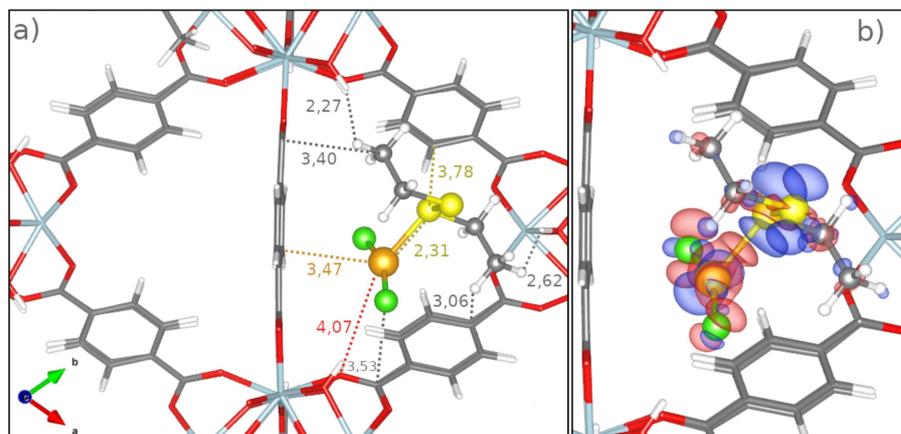
A Figura 22 apresenta as principais distâncias entre a MOF e dissulfeto de dietila (22.a), que é a maior molécula no estudo de adsorção, e a diferença de densidade de carga do processo de adsorção (22.b).

Da mesma forma que o  $\text{H}_2\text{S}$  e o etanotiol, a interação do dissulfeto de dietila com o cobre desloca o fragmento da sua posição original. Nessa situação, a distância  $\text{Cu-O}_{\text{LA}}$  passou a ser igual a  $4,07 \text{ \AA}$ , e a variação do ângulo  $\text{Cl-Cu-Cl}$  foi de  $40^\circ$ , passando a ser igual a  $159^\circ$ .

A menor distância observada entre a molécula e o sistema foi a distância entre um átomo de enxofre e o cobre, igual a  $2,31 \text{ \AA}$ . As outras duas menores distâncias observadas correspondem às distâncias dos hidrogênios das extremidades da molécula a dois grupos  $\mu_3\text{-OH}$  de diferentes blocos inorgânicos ( $2,27$  e  $2,67 \text{ \AA}$  indicadas na Figura 22.a).

O cálculo de diferença de densidade de carga (Figura 22.b) mostra que houve uma

Figura 22 – a) Principais distâncias entre Et-S-S-Et e o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

diminuição significativa da densidade de carga no entorno dos átomos de enxofre, e um aumento na região entre o enxofre e o cobre, e também no entorno dos átomos de cloro do fragmento. A adsorção da molécula de Et-S-S-Et foi a que mostrou a maior variação nas cargas de Bader (Tabela 13 - Anexo C) para o átomo de cobre, que diminuiu de forma mais acentuada, ao passo que a carga dos átomos de enxofre ficaram mais positivas. A maior diminuição da carga associada ao cobre com a adsorção do Et-S-S-Et, que passa a assegurar um valor menos positivo, está provavelmente associada ao fato dos dois enxofres da molécula estarem interagindo com o átomo de Cu, doando densidade eletrônica para o metal.

### 5.3.8 Molécula de etil metil sulfeto (Et-S-Met)

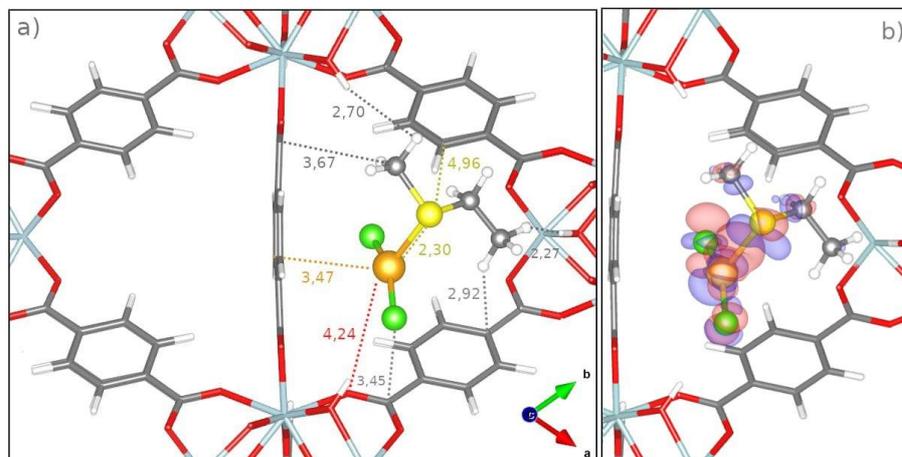
A Figura 23 apresenta o posicionamento preferencial da molécula de Et-S-Met na cavidade da MOF (23.a) e a diferença de densidade de carga associada ao processo de adsorção (23.b).

Da mesma forma que o dissulfeto de dietila e o etanotiol, a interação da molécula de etil metil sulfeto com o cobre desloca consideravelmente o fragmento da sua posição original, onde a distância  $\text{Cu-O}_{\text{LA}}$  é superior a 4 Å. A variação do ângulo  $\text{Cl-Cu-Cl}$  foi de  $38^\circ$ , passando a ser igual a  $157^\circ$ .

O deslocamento do fragmento de  $\text{CuCl}_2$  com a presença da molécula foi um pouco maior no caso do etil metil sulfeto do que no caso do dissulfeto de dietila, com a distância  $\text{Cu-O}_{\text{LA}}$  sendo igual a 4,24 Å para Et-S-Met, e de 4,07 Å para Et-S-S-Et.

A menor distância observada entre a molécula e o sistema foi a distância entre um

Figura 23 – a) Principais distâncias entre Et-S-Met e o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

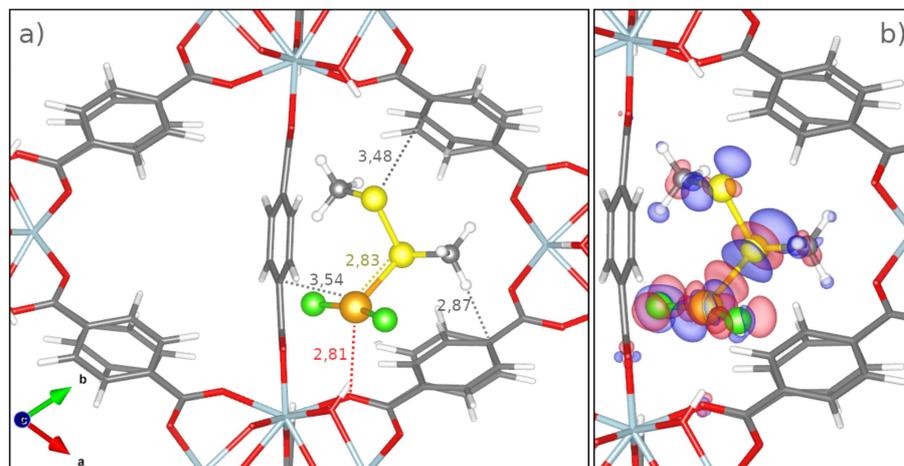
átomo de enxofre e o cobre, igual a 2,30 Å. As outras duas menores distâncias observadas correspondem às distâncias dos hidrogênios das extremidades da molécula a dois grupos  $\mu_3\text{-OH}$  de diferentes blocos inorgânicos (2,27 e 2,70 Å indicadas na Figura 23.a).

O cálculo de diferença de densidade de carga (23.b) mostra que a interação entre a molécula etil metil sulfeto e a MOF ocorre de forma muito similar ao dissulfeto de dietila. Em ambos os casos, o posicionamento mais estável para a molécula foi obtido no mesmo sítio. Além disso, os lóbulos de diferença de densidade de carga se concentram principalmente no fragmento de  $\text{CuCl}_2$  e nos átomos de enxofre tanto para a molécula de Et-S-Met quanto para a molécula de Et-S-S-Et. As cargas de Bader para a adsorção de Et-S-Met (Tabela 14 - Anexo C) também indicam uma diminuição da carga do átomo de cobre e uma carga mais positiva para o átomo de enxofre.

### 5.3.9 Molécula de dimetil dissulfeto (DMDS)

A Figura 24 apresenta o posicionamento preferencial da molécula de DMDS na cavidade da MOF (24.a) e a diferença de densidade de carga do processo de adsorção (24.b).

Figura 24 – a) Principais distâncias entre DMDS e o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$  e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A molécula de dimetil dissulfeto apresentou um comportamento um pouco diferente das moléculas de Et-S-Met e Et-S-S-Et. A distância entre o oxigênio  $\text{O}_{\text{LA}}$  e o cobre foi a menor dentre as três (2,81 Å), indicando que o fragmento de cloreto de cobre não se deslocou tanto na cavidade ao interagir com o DMDS. O ângulo  $\text{Cl-Cu-Cl}$  variou  $46^\circ$ , passando a ser igual a  $165^\circ$ .

A molécula, juntamente com o fragmento de  $\text{CuCl}_2$ , estabilizou-se preferencialmente na região central entre os três ligantes tereftalato. O posicionamento da molécula e o fato do fragmento ter se mantido mais próximo de sua posição original gerou uma distorção maior nos ligantes, sendo possível observar uma leve alteração angular para acomodar a molécula.

Em 24.b é possível observar várias regiões de aumento e diminuição de densidade de carga na molécula e no fragmento, caracterizando uma interação na forma de dipolo. Apesar dos lóbulos estarem majoritariamente concentrados no fragmento de  $\text{CuCl}_2$  e nos átomos de enxofre, há contribuição também dos grupos metila da molécula de DMDS para a diferença de densidade de carga do sistema. Além disso, a Tabela 15 apresentada no Anexo C mostra as variações das cargas de Bader para a molécula, onde assim como os outros compostos sulfurados, apresentou uma diminuição da carga do átomo de cobre e cargas mais positivas para os átomos de enxofre, como consequência das interações metal-S.

Assim como a adsorção das moléculas no sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ , as principais distâncias entre as moléculas adsorvidas na MOF  $\text{UiO-66}(\text{Zr})$  e a diferença de densidade

de carga do processo podem ser visualizadas nas figuras contidas no Anexo A. Observando a variação da densidade de carga nos dois sistemas, é possível notar que as interações no material contendo o fragmento de cloreto de cobre são muito mais expressivas do que no material puro. As interações dos compostos sulfurados com a MOF UiO-66(Zr) são ditadas principalmente por forças de longo alcance, ao passo que as interações com a MOF dopada envolvem transferência de carga entre as moléculas e o sistema.

### 5.3.10 Cargas de Bader

A variação nas cargas de Bader para cada sistema molécula/MOF e molécula/CuCl<sub>2</sub>@MOF podem ser vistas mais detalhadamente no Anexo C. Para o caso do material dopado, o principal padrão observado em relação às variações de carga está associado à carga local do átomo de cobre do fragmento na presença das moléculas (Tabela 6).

Tabela 6 – Carga de Bader do átomo de cobre para cada sistema molécula/CuCl<sub>2</sub>@MOF.

molécula/CuCl <sub>2</sub> @MOF	Carga de Bader do átomo de cobre	
	Carga	Desvio
s/molécula	0,936	-
<i>H<sub>2</sub>O</i>	1,038	0,102
<i>EtOH</i>	1,048	0,112
<i>CO<sub>2</sub></i>	0,967	0,031
<i>COS</i>	0,967	0,031
<i>H<sub>2</sub>S</i>	0,856	-0,080
<i>EtSH</i>	0,818	-0,118
<i>Et-S-S-Et</i>	0,767	-0,169
<i>Et-S-Met</i>	0,820	-0,116
<i>DMDS</i>	0,831	-0,105

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

É possível notar que a carga local do cobre aumenta, assegurando um valor mais positivo, na presença de moléculas com oxigênio. De forma contrária, a carga local do cobre diminui quando em presença dos compostos sulfurados. Para os sistemas com as moléculas de COS e CO<sub>2</sub>, a carga do cobre sofre pouca variação já que as posições preferenciais de adsorção dessas moléculas foram obtidas em regiões mais distantes do fragmento de CuCl<sub>2</sub>. O comportamento observado provavelmente está associado à maior eletronegatividade do oxigênio, que tende a retirar densidade eletrônica do átomo de Cu. Na presença dos compostos sulfurados, a diminuição da carga do Cu está relacionada com a interação metal-S, onde o átomo de cobre se comporta como um ácido de Lewis. Variações na densidade de carga também foram evidenciadas através das figuras de diferença de

densidade de carga apresentadas nas subseções anteriores, apontando as fortes interações entre o metal e os compostos sulfurados.

A análise das energias de adsorção das moléculas nos sistemas e as interações destas com os materiais foram capazes de fornecer, portanto, informações cruciais sobre os tipos de interações predominantes entre as moléculas e o dopante. Além disso, informações quanto à seletividade na adsorção dos compostos sulfurados estudados também puderam ser obtidas.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, as propriedades estruturais e eletrônicas do sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO}-66(\text{Zr})$  foram investigados através de cálculos DFT, com o objetivo de verificar os efeitos do fragmento de  $\text{CuCl}_2$  na adsorção de compostos sulfurados. Testes de sítios confirmaram que o posicionamento preferencial do fragmento na  $\text{UiO}-66(\text{Zr})$  foi obtido próximo à SBU e ao grupo carboxila do ligante tereftalato, na região da cavidade tetraédrica da estrutura. Nessa região a acomodação do  $\text{CuCl}_2$  provocou transferências de cargas entre os átomos de oxigênio ao redor, conforme observado na diferença de densidade de carga. Por consequência, cargas locais de Bader dos respectivos oxigênios foram alteradas. Quanto ao cálculo de pDOS e bandas, o termo de Hubbard não mostrou contribuição significativa quanto as configurações de estados de valência e condução. Logo, ele foi descartado no estudo de adsorção das moléculas por não alterar de forma significativa suas propriedades eletrônicas e parâmetros estruturais.

Para o estudo das adsorções das moléculas em fase gasosa nas cavidades porosas da MOF  $\text{UiO}-66(\text{Zr})$  e da estrutura dopada,  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO}-66(\text{Zr})$ , foi implementado o DFT-D3. Nessa parte do trabalho, as interações entre a estrutura dopada e as moléculas são ditadas principalmente por forças da forma de dipolo entre molécula e fragmento, e por forças de dispersão. Foi observada uma melhora considerável na energia de adsorção de todas as moléculas estudadas com a adição do fragmento de  $\text{CuCl}_2$  à estrutura, que proporcionou novos sítios ácidos de Lewis. Já as interações entre os compostos sulfurados e a MOF pura foram ditadas por forças de longo alcance. Além disso, a análise das cargas de Bader do processo de adsorção mostrou que nos casos dos compostos sulfurados, a carga referente ao átomo de cobre diminui na preseça das moléculas. Para as moléculas não sulfuradas contendo oxigênio, a carga de Bader do átomo de cobre do fragmento aumenta, assegurando um valor mais positivo. Isso indica que o oxigênio tende a retirar mais densidade eletrônica do cobre do que o enxofre, reforçando que as interações  $\text{Cu-S}$  ocorrem com o metal agindo como um ácido de Lewis. Vale ressaltar que os processos apresentados compreendem uma etapa inicial da investigação de adsorção das moléculas e o estudo das espécies intermediárias não foi realizado dentro do escopo deste trabalho.

As energias de adsorção mais favoráveis no sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO}-66(\text{Zr})$  correspondem às moléculas Et-S-Met, DMDS e Et-S-S-Et. Esses três compostos estabilizaram-se na cavidade tetraédrica da MOF (poro de menor volume), gerando interações MOF–molécula mais fortes. Em contrapartida, as moléculas lineares COS e  $\text{CO}_2$  apresentaram interações fracas com o fragmento, estabilizando-se em um sítio mais distante, onde as interações foram ditadas principalmente pelas forças de dispersão. A ordem de seletividade obtida foi  $\text{DMDS} > \text{Et-S-S-Et} > \text{EtOH} > \text{Et-S-Met} > \text{EtSH} > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{COS} > \text{CO}_2$  para a MOF  $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ , e seguiu a ordem  $\text{Et-S-S-Et} > \text{DMDS} > \text{Et-S-Met} > \text{EtSH} > \text{EtOH} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O} > \text{COS} > \text{CO}_2$  para o sistema  $\text{CuCl}_2@ \text{UiO}-66(\text{Zr})$ . Dessa forma, as

estruturas são potenciais adsorventes seletivos dos compostos DMDS, Et-S-S-Et, Et-S-Met na presença de CO<sub>2</sub> e vapor d'água, onde a estrutura dopada apresentou energias de adsorção mais favoráveis.

## REFERÊNCIAS

- 1 SKLYARENKO, . V. *et al.* Accumulation of sulfur and glutathione in leaves of woody plants growing under the conditions of outdoor air pollution by sulfur dioxide. **Biosystems Diversity**, Dnipro, v. 26, n. 4, p. 334-338, 2018.
- 2 SHENG, Yanqing *et al.* Emission of volatile organic sulfur compounds from a heavily polluted river in Guangzhou, South China. **Environmental Monitoring And Assessment**, Amsterdã, v. 143, n. 1-3, p. 121-130, 2007.
- 3 SAHA, Biswajit *et al.* Review on recent advances in adsorptive desulfurization. **Fuel Processing Technology**, Amsterdã, v. 214, p. 106685, 2021.
- 4 HARUNA, A. *et al.* Sulfur removal technologies from fuel oil for safe and sustainable environment. **Fuel**, Amsterdã, v. 329, p. 125370, 2022.
- 5 JAIN, Ravi; CUI, Zengdi; DOMEN, Jeremy. **Environmental impact of mining and mineral processing: management, monitoring, and auditing strategies**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016.
- 6 NUNES, L. S. S., *et al.* Measurements of Atmospheric Concentrations of Reduced Sulphur Compounds in the All Saints Bay Area in Bahia, Brazil. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Dordrecht, vol. 50, no. 1, p. 79–100, 2005.
- 7 SALEH, Tawfik A. *et al.* Global trends in technologies and nanomaterials for removal of sulfur organic compounds: clean energy and green environment. **Journal Of Molecular Liquids**, Amsterdã, v. 359, p. 119340, 2022.
- 8 SMET, E.; LENS, P.; VAN LANGENHOVE, H.. Treatment of Waste Gases Contaminated with Odorous Sulfur Compounds. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, Londres, v. 28, n. 1, p. 89-117, 1998.
- 9 FISHER, R.M. *et al.* Emissions of volatile sulfur compounds (VSCs) throughout wastewater biosolids processing. **Science Of The Total Environment**, Amsterdã, v. 616-617, p. 622-631, mar. 2018.
- 10 LIU, Yanjun *et al.* Odor impact assessment of trace sulfur compounds from working faces of landfills in Beijing, China. **Journal Of Environmental Management**, Cambridge, v. 220, p. 136-141, 2018.
- 11 LI, Lin *et al.* Biological technologies for the removal of sulfur containing compounds from waste streams: bioreactors and microbial characteristics. **World Journal Of Microbiology And Biotechnology**, Berlim, v. 31, n. 10, p. 1501-1515, 2015.
- 12 ZHANG, Xiong-Fei *et al.* Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66(Zr). **Fuel**, Amsterdã, v. 234, p. 256-262, 2018.
- 13 MU, Liping *et al.* BN/ZIF-8 derived carbon hybrid materials for adsorptive desulfurization: insights into adsorptive property and reaction kinetics. **Fuel**, Amsterdã, v. 288, p. 119685, 2021.

- 14 TANIMU, Abdulkadir; ALHOOSHANI, Khalid. Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: a review of design and synthesis. **Energy & Fuels**, Washington D.C., v. 33, n. 4, p. 2810-2838, 2019
- 15 CAVKA, Jasmina Hafizovic *et al.* A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal Of The American Chemical Society**, Washington D.C., v. 130, n. 42, p. 13850-13851, 2008.
- 16 MANOCHA, Satish M.. Porous carbons. **Sadhana**, Bangalore, v. 28, n. 1-2, p. 335-348, 2003.
- 17 FÉREY, Gérard. Hybrid porous solids: past, present, future. **Chem. Soc. Rev.**, Londres, v. 37, n. 1, p. 191-214, 2008.
- 18 KUPPLER, Ryan J. *et al.* Potential applications of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdã, v. 253, n. 23-24, p. 3042-3066, 2009.
- 19 YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 117, n. 41, p. 10401-10402, 1995.
- 20 UZUN, Alper; KESKIN, Seda. Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption. **Progress In Surface Science**, Amsterdã, v. 89, n. 1, p. 56-79, 2014.
- 21 CYCHOSZ, Katie A.; WONG-FOY, Antek G.; MATZGER, Adam J.. Liquid Phase Adsorption by Microporous Coordination Polymers: removal of organosulfur compounds. **Journal Of The American Chemical Society**, Washington D.C., v. 130, n. 22, p. 6938-6939, 2008.
- 22 HE, Hanbing *et al.* Preparation of MOFs and MOFs derived materials and their catalytic application in air pollution: a review. **Catalysis Today**, Amsterdã, v. 375, p. 10-29, 2021.
- 23 YUAN, S. *et al.* Stable Metal–Organic Frameworks: design, synthesis, and applications. **Advanced Materials**, Pittsburgh, v. 30, n. 37, p. 0-0, 2018.
- 24 SERRE, C. *et al.* Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or  $\text{CrIII}(\text{OH}) \cdot \text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2 \cdot \text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ . **Journal Of The American Chemical Society**, Washington D.C., v. 124, n. 45, p. 13519-13526, 2002.
- 25 FÉREY, G. *et al.* A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 43, n. 46, p. 6296-6301, 2004.
- 26 FÉREY, G. *et al.* A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. **Science**, Washington D.C., v. 309, n. 5743, p. 2040-2042, 2005.
- 27 DEMESSENCE, A. *et al.* Strong CO<sub>2</sub> Binding in a Water-Stable, Triazolate-Bridged MetalOrganic Framework Functionalized with Ethylenediamine. **Journal Of The American Chemical Society**, Washington D.C., v. 131, n. 25, p. 8784-8786, 2009.

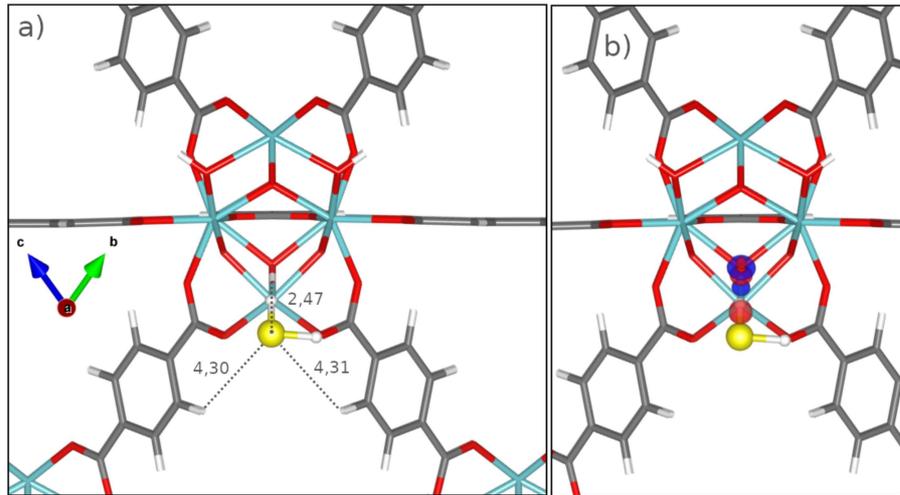
- 28 PERMYAKOVA, A. *et al.* Design of salt–metal organic framework composites for seasonal heat storage applications. **Journal Of Materials Chemistry A**, Londres, v. 5, n. 25, p. 12889-12898, 2017.
- 29 YIN, Yan *et al.* Adsorptive desulfurization using Cu<sup>+</sup> modified UiO-66(Zr) via ethanol vapor reduction. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdã, v. 10, n. 6, p. 108578, 2022.
- 30 WINARTA, Joseph *et al.* A Decade of UiO-66 Research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal-organic framework. **Crystal Growth & Design**, Washington D.C., v. 20, n. 2, p. 1347-1362, 2019.
- 31 CLIFFE, Matthew J. *et al.* Correlated defect nanoregions in a metal–organic framework. **Nature Communications**, Londres, v. 5, n. 1, p. 4176, 2014.
- 32 RAZAVI, Sayed Ali Akbar; MORSALI, Ali. Linker functionalized metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdã, v. 399, p. 213023, 2019.
- 33 CHEN, Qi. *et al.* Selective adsorption of cationic dyes by UiO-66-NH<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, Washington D.C., v. 327, p. 77-85, 2015.
- 34 HUSSAIN, Muhammad B. *et al.* BiOCl-Coated UiO-66-NH<sub>2</sub> Metal–Organic Framework Nanoparticles for Visible-Light Photocatalytic Cr(VI) Reduction. **ACS Applied Nano Materials**, Washington D.C., v. 4, n. 4, p. 4037-4047, 2021.
- 35 LI, M. *et al.* Cu-loaded MOF-303 for iodine adsorption: the roles of Cu species and pyrazole ligands. **Applied Surface Science**, Londres v. 619, p. 156819, 2023.
- 36 GARZÓN-TOVAR, L. *et al.* Composite Salt in Porous Metal-Organic Frameworks for Adsorption Heat Transformation. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 27, n. 21, 2017.
- 37 HA, Nguyen Thi Thu *et al.* Theoretical study on the adsorption of carbon dioxide on individual and alkali-metal doped MOF-5s. **Russian Journal Of Physical Chemistry A**, Amsterdã, v. 90, n. 1, p. 220-225, 12 dez. 2015.
- 38 PEARSON, Ralph G.. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: fundamental principles. **Journal Of Chemical Education**, Washington D.C., v. 45, n. 9, p. 581, 1968.
- 39 BORN, M.; OPPENHEIMER, R.. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen Der Physik**, Weinheim, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.
- 40 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, Washington D.C., v. 136, n. 3, p. 864-871, 1964.
- 41 KOHN, W.; SHAM, J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, Washington D.C., v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- 42 KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. **Rev. Mod. Phys**, College Park, v. 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.

- 43 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, Washington D.C., v. 77, n. 18, p.3865-3868, 1996.
- 44 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B.**, Washington D.C., v. 45, n. 23, p.13244-13249, 1992.
- 45 GRIMME, Stefan. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal Of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 27, n. 15, p. 1787-1799, 2006.
- 46 GRIMME, Stefan *et al.* A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal Of Chemical Physics**, College Park, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
- 47 VON BARTH, VON U; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. **Journal Of Physics C: Solid State Physics**, Bristol, v. 5, n. 13, p. 1629-1642, 1972.
- 48 PANT, M.M.; RAJAGOPAL, A.K.. Theory of inhomogeneous magnetic electron gas. **Solid State Communications**, Londres, v. 10, n. 12, p. 1157-1160, 1972.
- 49 ANISIMOV, V. I.; GUNNARSSON, O.. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. **Physical Review B**, Washington D.C., v. 43, n. 10, p. 7570-7574, 1991.
- 50 ANISIMOV, Vladimir I; ARYASETIAWAN, F; LICHTENSTEIN, A I.. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 9, n. 4, p. 767-808, 1997.
- 51 EHRENFEST, P.. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. **Zeitschrift Für Physik**, Leiden, v. 45, n. 7-8, p. 455-457, 1927.
- 52 FEYNMAN, R. P.. Forces in Molecules. **Physical Review**, Washington D.C., v. 56, n. 4, p. 340-343, 15 ago. 1939.
- 53 ASHCROFT, Neil W; MERMIN, David. **Solid State Physics**. Boston: Cengage Learning, 1976.
- 54 BLOCH, Felix. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. **Zeitschrift Für Physik**, Berlin, v. 52, n. 7-8, p. 555-600, 1929.
- 55 PHILLIPS, James C.; KLEINMAN, Leonard. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. **Physical Review**, Washington D.C., v. 116, n. 2, p. 287-294, 1959.
- 56 BLÖCHL, P. E.. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, Washington D.C., v. 50, n. 24, p. 17953-17979, 15 dez. 1994.
- 57 BADER, Richard F. W.. **Atoms in Molecules: a quantum theory**. Oxford: Clarendon Press, 1990.

- 58 HENKELMAN, Graeme; ARNALDSSON, Andri; JÓNSSON, Hannes. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. **Computational Materials Science**, Amsterdã, v. 36, n. 3, p. 354-360, jun. 2006.
- 59 GIANNOZZI, P. *et al.* Quantum ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. **Journal of Physics: Condensed Matter.**, Bristol, v. 21, p. 95502-395521, 2009.
- 60 GUAN, Shaoliang. *et al.* Structural behaviour of copper chloride catalysts during the chlorination of CO to phosgene. **Faraday Discussions**, Londres, v. 208, p. 67-85, 2018.
- 61 MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal Of Applied Crystallography**, Chester, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 29 out. 2011.
- 62 WANG, F. *et al.* Stabilities and Electronic Structures of Transition Metal (Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt) Cluster-Confined UiO-66. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 124, n. 51, p. 28123-28131, 2020.
- 63 VALENZANO, Loredana. *et al.* Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: a synergic combination of experiment and theory. **Chemistry Of Materials**, Washington D.C., v. 23, n. 7, p. 1700-1718, 2011.
- 64 SETYAWAN, Wahyu; CURTAROLO, Stefano. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. **Computational Materials Science**, Amsterdã, v. 49, n. 2, p. 299-312, 2010.
- 65 JI, Hyunjun; PARK, Joonho; CHO, Moses; JUNG, Yousung. Assessments of Semilocal Density Functionals and Corrections for Carbon Dioxide Adsorption on Metal–Organic Frameworks. **Chemphyschem**, Weinheim, v. 15, n. 15, p. 3157-3165, 2014.

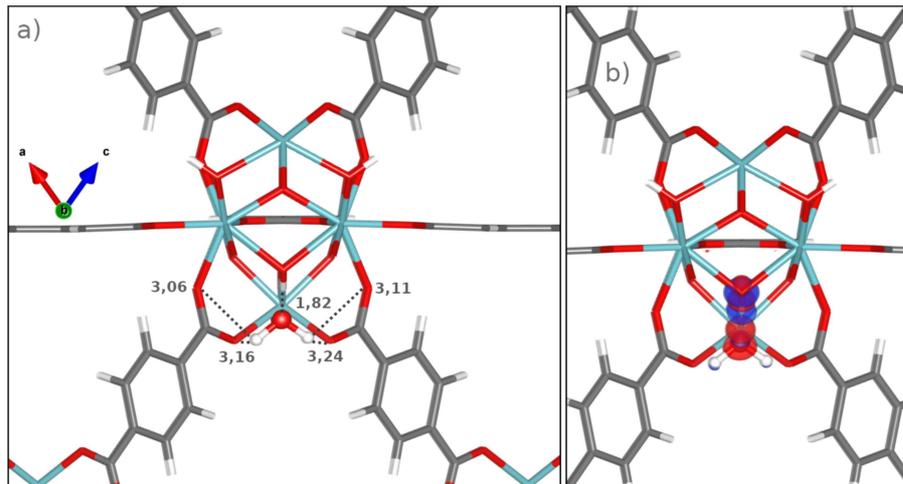
**ANEXO A – Principais distâncias e diferença de densidade de carga do processo de adsorção das moléculas na MOF UiO-66(Zr)**

Figura 25 – a) Principais distâncias entre H<sub>2</sub>S e a MOF UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



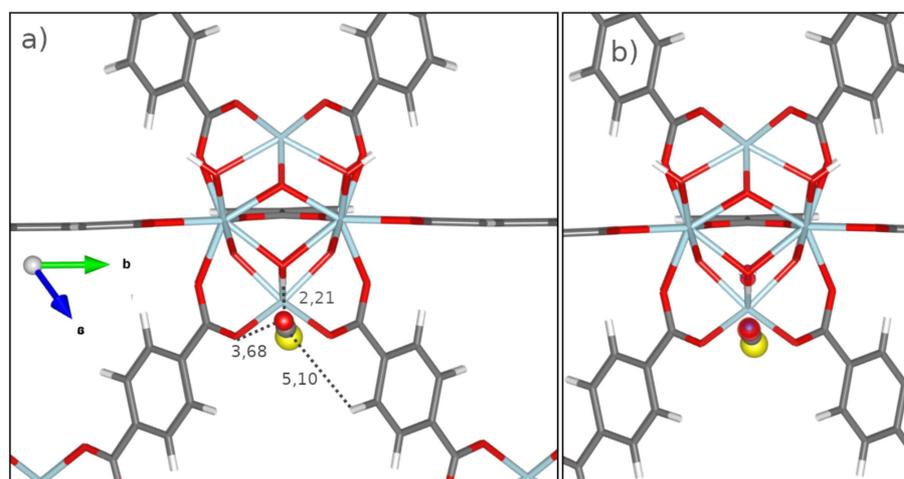
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 26 – a) Principais distâncias entre H<sub>2</sub>O e a MOF UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



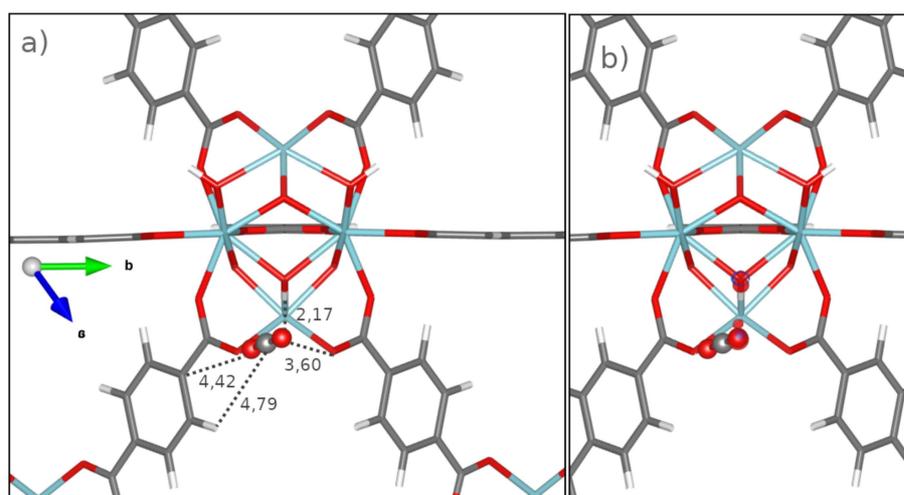
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 27 – a) Principais distâncias entre COS e a MOF UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



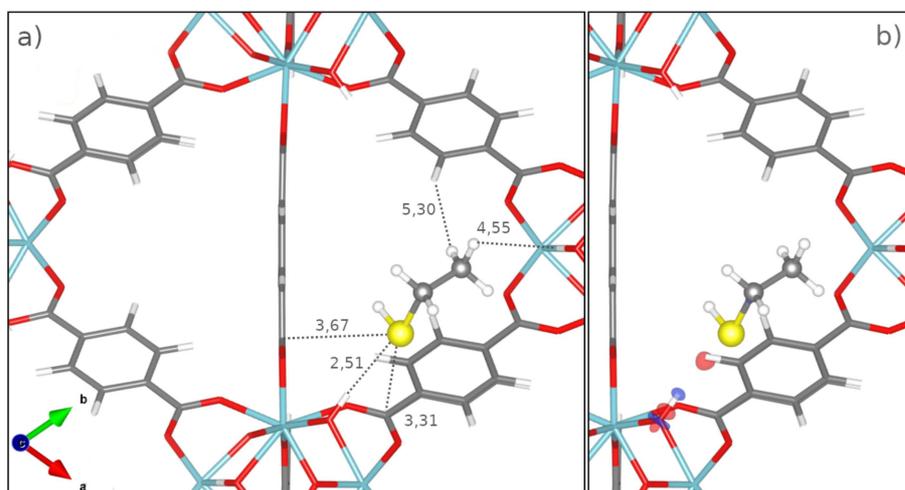
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 28 – a) Principais distâncias entre CO<sub>2</sub> e a MOF UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



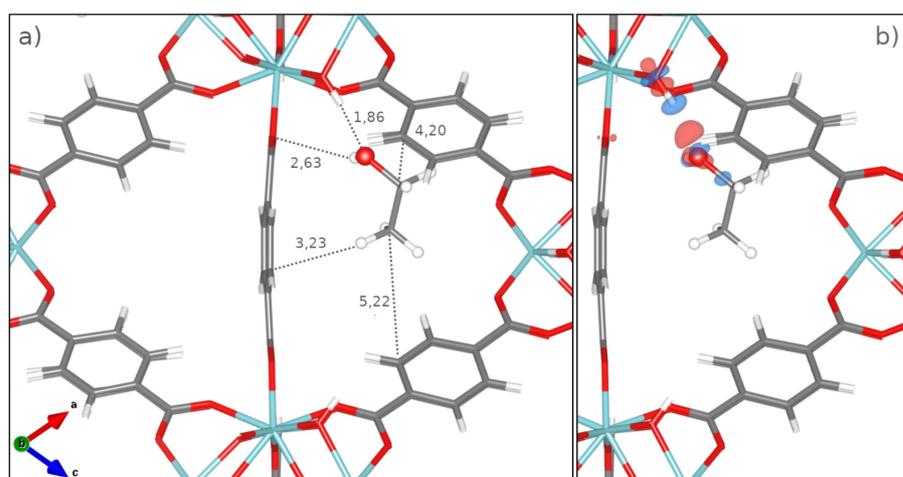
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 29 – a) Principais distâncias entre EtSH e a MOF UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



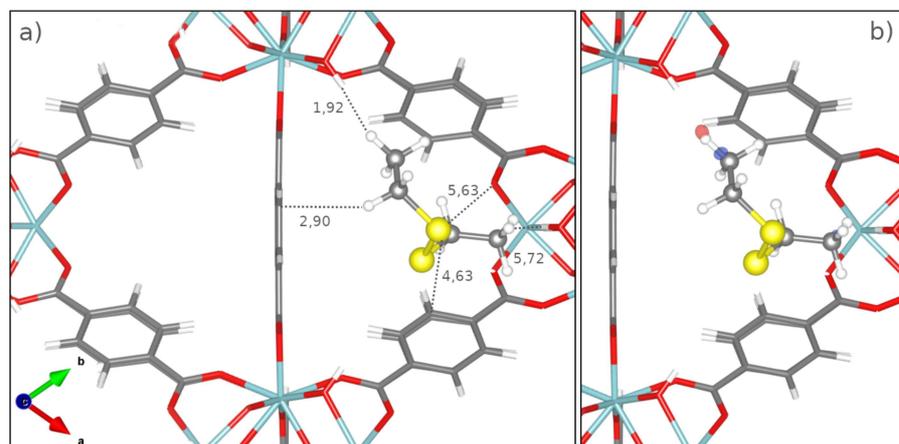
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 30 – a) Principais distâncias entre EtOH e a MOF UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



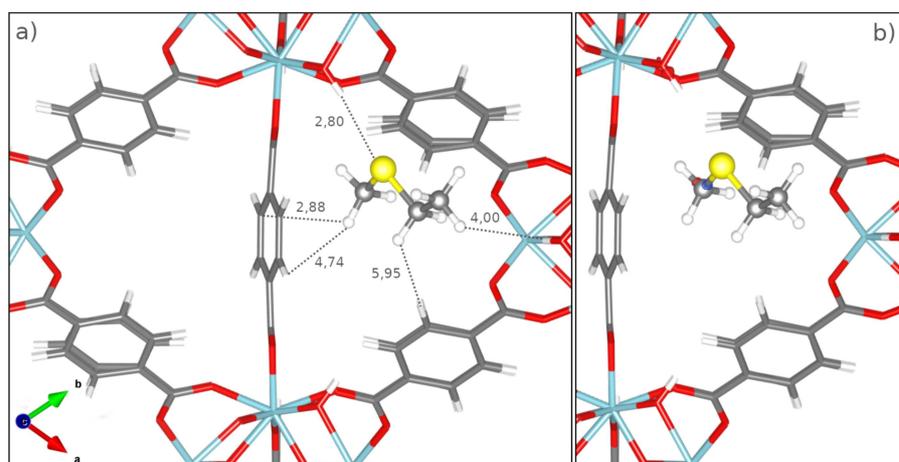
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 31 – a) Principais distâncias entre Et-S-S-Et e a MOF UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



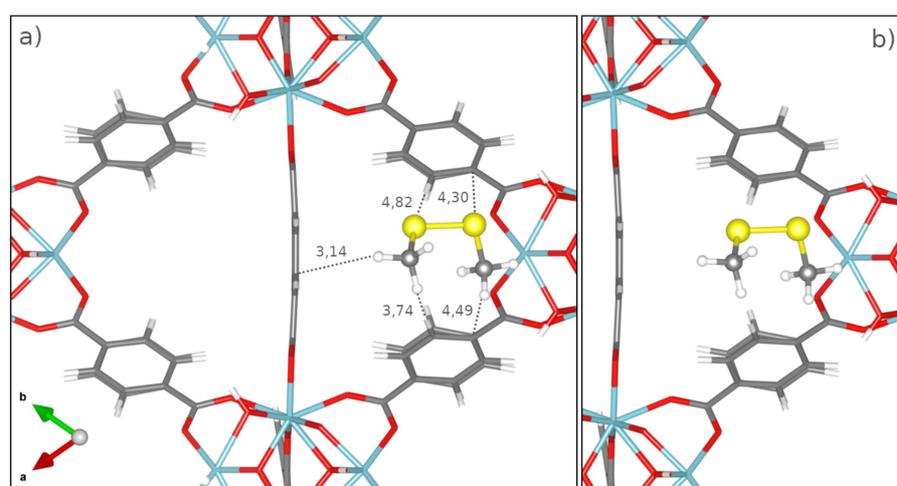
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 32 – a) Principais distâncias entre Et-S-Met e a MOF UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

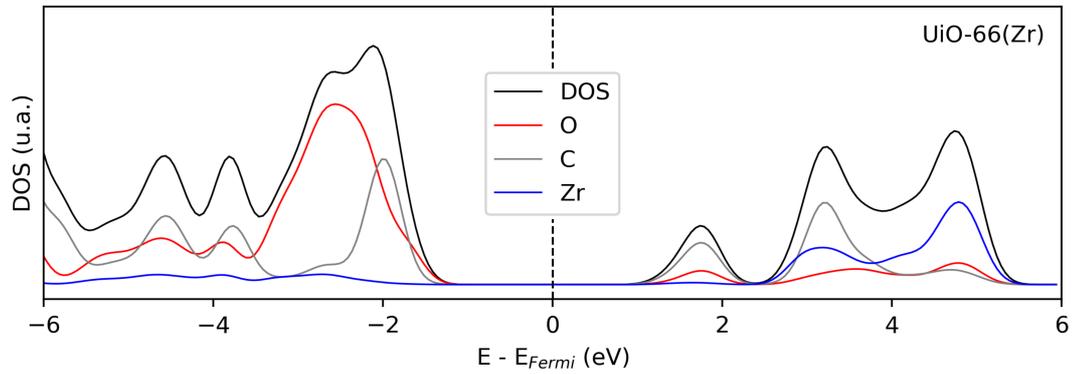
Figura 33 – a) Principais distâncias entre DMDS e a MOF UiO-66(Zr) e b) diferença de densidade de carga do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

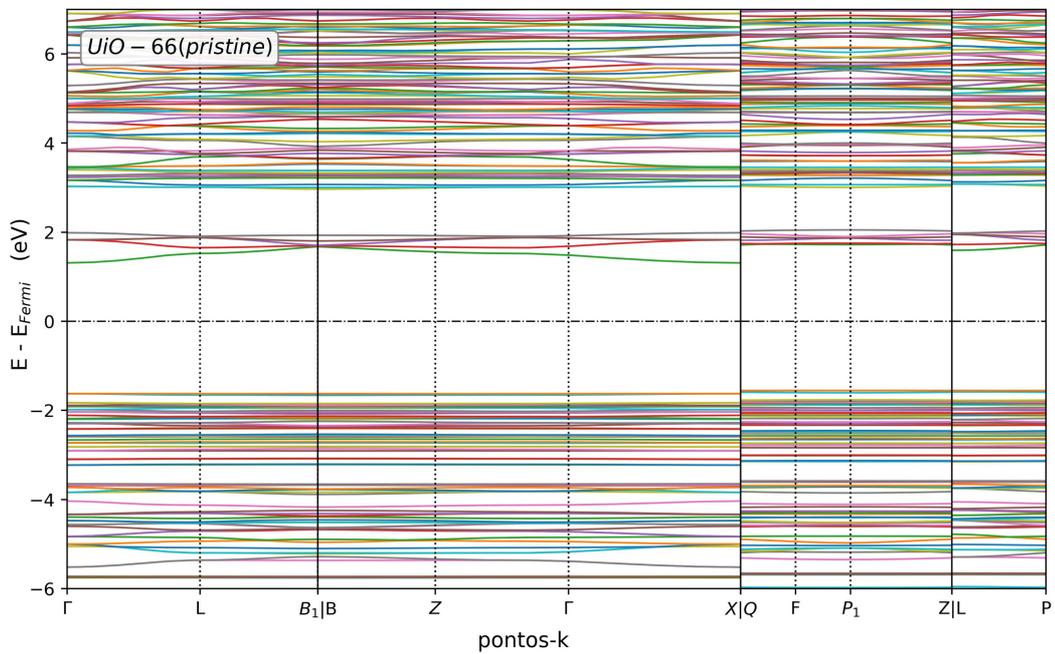
## ANEXO B – Densidade de estados e estrutura de bandas para a MOF UiO-66(Zr)

Figura 34 – Densidade de estados projetada para a MOF UiO-66(Zr).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 35 – Estrutura de bandas para a MOF UiO-66(Zr).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

**ANEXO C – Variação nas cargas de Bader para cada interação  
molécula-sistema**

Tabela 7 – Variação nas cargas de Bader para as configurações  
molécula-sistema: H<sub>2</sub>S.

Átomo	H <sub>2</sub> S/MOF	H <sub>2</sub> S/CuCl <sub>2</sub> @MOF	H <sub>2</sub> S	CuCl <sub>2</sub> @MOF
<i>Cu</i>		0,8563		0,9362
<i>Cl<sub>A</sub></i>		-0,5548		-0,5020
<i>Cl<sub>B</sub></i>		-0,5736		-0,5321
<i>S</i>	2,2685	2,5052	0,9581	
<i>H<sub>A</sub></i>	-1,1216	-1,1226	-1,0035	
<i>H<sub>B</sub></i>	-1,1190	-1,1162	0,0454	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 8 – Variação nas cargas de Bader para as configurações  
molécula-sistema: H<sub>2</sub>O.

Átomo	H <sub>2</sub> O/MOF	H <sub>2</sub> O/CuCl <sub>2</sub> @MOF	H <sub>2</sub> O	CuCl <sub>2</sub> @MOF
<i>Cu</i>		1,0383		0,9362
<i>Cl<sub>A</sub></i>		-0,6089		-0,5020
<i>Cl<sub>B</sub></i>		-0,5997		-0,5321
<i>O</i>	-1,2233	-1,6488	-1,6522	
<i>H<sub>A</sub></i>	0,6057	0,9999	0,9998	
<i>H<sub>B</sub></i>	0,6407	0,7310	0,6525	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 9 – Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: COS.

Átomo	COS/MOF	COS/CuCl <sub>2</sub> @MOF	COS	CuCl <sub>2</sub> @MOF
<i>Cu</i>		0,9666		0,9362
<i>Cl<sub>A</sub></i>		-0,5188		-0,5020
<i>Cl<sub>B</sub></i>		-0,5495		-0,5321
<i>C</i>	0,2712	0,2550	-1,4901	
<i>O</i>	-1,9485	-1,952	-1,8217	
<i>S</i>	1,6738	1,6970	3,3119	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 10 – Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: CO<sub>2</sub>.

Átomo	CO <sub>2</sub> /MOF	CO <sub>2</sub> /CuCl <sub>2</sub> @MOF	CO <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub> @MOF
<i>Cu</i>		0,9670		0,9362
<i>Cl<sub>A</sub></i>		-0,5185		-0,5020
<i>Cl<sub>B</sub></i>		-0,5491		-0,5321
<i>C</i>	3,9999	4,0000	3,9999	
<i>O<sub>A</sub></i>	-2,0124	-2,0163	-2,0027	
<i>O<sub>B</sub></i>	-1,9965	-1,9926	-1,9973	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 11 – Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: EtSH.

Átomo	EtSH/MOF	EtSH/CuCl <sub>2</sub> @MOF	EtSH	CuCl <sub>2</sub> @MOF
<i>Cu</i>		0,8184		0,9362
<i>Cl<sub>A</sub></i>		-0,5598		-0,5020
<i>Cl<sub>B</sub></i>		-0,5785		-0,5321
<i>S</i>	1,0733	1,3396	1,0471	
<i>H</i>	-1,1081	-1,1760	-1,1050	
<i>C<sub>1</sub></i>	-0,0719	-0,1135	-0,0842	
<i>H<sub>1A</sub></i>	0,0589	0,0922	0,0532	
<i>H<sub>1B</sub></i>	0,0426	0,0757	0,0443	
<i>C<sub>2</sub></i>	-0,0371	-0,0299	-0,0103	
<i>H<sub>2A</sub></i>	0,0073	0,0535	0,0169	
<i>H<sub>2B</sub></i>	0,0401	0,0200	0,0176	
<i>H<sub>2C</sub></i>	0,0329	0,0444	0,0203	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 12 – Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: EtOH.

Átomo	EtOH/MOF	EtOH/CuCl <sub>2</sub> @MOF	EtOH	CuCl <sub>2</sub> @MOF
<i>Cu</i>		1,0480		0,9362
<i>Cl<sub>A</sub></i>		-0,6080		-0,5020
<i>Cl<sub>B</sub></i>		-0,6019		-0,5321
<i>O</i>	-1,4212	-1,2745	-1,3364	
<i>H</i>	0,07048	0,6486	0,5977	
<i>C<sub>1</sub></i>	0,6253	0,5331	0,7023	
<i>H<sub>1A</sub></i>	0,0279	0,0596	-0,0153	
<i>H<sub>1B</sub></i>	0,0578	0,0757	0,0397	
<i>C<sub>2</sub></i>	-0,0790	-0,0608	-0,0551	
<i>H<sub>2A</sub></i>	0,0237	0,0364	0,0100	
<i>H<sub>2B</sub></i>	0,0496	0,0295	0,0293	
<i>H<sub>2C</sub></i>	0,0299	0,0441	0,0281	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 13 – Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: Et-S-S-Et.

Átomo	Et-S-S-Et/MOF	Et-S-S-Et/CuCl <sub>2</sub> @MOF	Et-S-S-Et	CuCl <sub>2</sub> @MOF
<i>Cu</i>		0,7665		0,9362
<i>Cl<sub>A</sub></i>		-0,5874		-0,5020
<i>Cl<sub>B</sub></i>		-0,6031		-0,5321
<i>C<sub>1</sub></i>	-0,0162	-0,0401	-0,0662	
<i>H<sub>1A</sub></i>	0,0223	0,0390	0,0395	
<i>H<sub>1B</sub></i>	-0,0239	0,0596	0,0212	
<i>H<sub>1C</sub></i>	0,0377	0,0467	0,0391	
<i>C<sub>2</sub></i>	-0,0686	-0,1257	-0,0711	
<i>H<sub>2A</sub></i>	0,0541	0,0914	0,0522	
<i>H<sub>2B</sub></i>	0,0341	0,1024	0,0309	
<i>S<sub>A</sub></i>	-0,0513	0,0700	-0,0473	
<i>S<sub>B</sub></i>	-0,0341	0,0429	-0,0508	
<i>C<sub>2</sub></i>	-0,1038	-0,0577	-0,0936	
<i>H<sub>2A</sub></i>	0,0475	0,0796	0,0419	
<i>H<sub>2B</sub></i>	0,0656	0,0593	0,0610	
<i>C<sub>3</sub></i>	-0,0424	-0,0921	-0,0746	
<i>H<sub>3A</sub></i>	0,0432	0,0536	0,0613	
<i>H<sub>3B</sub></i>	0,0058	0,0745	0,0256	
<i>H<sub>3C</sub></i>	0,0265	0,0310	0,0313	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 14 – Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: Et-S-Met.

Átomo	Et-S-Met/MOF	Et-S-Met/CuCl <sub>2</sub> @MOF	Et-S-Met	CuCl <sub>2</sub> @MOF
<i>Cu</i>		0,8201		0,9362
<i>Cl<sub>A</sub></i>		-0,5724		-0,5020
<i>Cl<sub>B</sub></i>		-0,5772		-0,5321
<i>C<sub>1</sub></i>	-0,1747	-0,2063	-0,1642	
<i>H<sub>1A</sub></i>	0,0884	0,0962	0,0505	
<i>H<sub>1B</sub></i>	0,0534	0,1294	0,0474	
<i>H<sub>1C</sub></i>	0,0487	0,0917	0,0554	
<i>S</i>	-0,0362	0,0955	-0,0009	
<i>C<sub>2</sub></i>	-0,0472	-0,1090	-0,0755	
<i>H<sub>2A</sub></i>	0,0483	0,0979	0,0103	
<i>H<sub>2B</sub></i>	0,0103	0,0728	0,0483	
<i>C<sub>3</sub></i>	-0,0495	-0,0553	-0,0292	
<i>H<sub>3A</sub></i>	0,0452	0,0643	0,0396	
<i>H<sub>3B</sub></i>	0,0290	0,0281	0,0094	
<i>H<sub>3C</sub></i>	0,0238	0,0423	0,0090	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 15 – Variação nas cargas de Bader para as configurações molécula-sistema: DMDS.

Átomo	DMDS/MOF	DMDS/CuCl <sub>2</sub> @MOF	DMDS	CuCl <sub>2</sub> @MOF
<i>Cu</i>		0,8309		0,9362
<i>Cl<sub>A</sub></i>		-0,6119		-0,5020
<i>Cl<sub>B</sub></i>		-0,6098		-0,5321
<i>C<sub>1</sub></i>	-1,4914	-0,1725	-0,1272	
<i>H<sub>1A</sub></i>	0,0473	0,0991	0,0328	
<i>H<sub>1B</sub></i>	0,0632	0,1036	0,0656	
<i>H<sub>1C</sub></i>	0,0533	0,0645	0,0441	
<i>S<sub>A</sub></i>	-0,0118	0,1000	-0,0264	
<i>S<sub>B</sub></i>	-0,0287	0,0693	-0,0074	
<i>C<sub>2</sub></i>	-0,1755	-0,1607	-0,1907	
<i>H<sub>2A</sub></i>	0,0612	0,0812	0,0822	
<i>H<sub>2B</sub></i>	0,0740	0,1166	0,0608	
<i>H<sub>2C</sub></i>	0,0567	0,0999	0,0661	

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

## ANEXO D – Atividades complementares

