

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

CALEBE SITONIO VELASCO

ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL EM MOFS: Adsorção de H2S, SO2 e H2S···SO2 em MOF-74 e MIL-47

BRASÍLIA, DF
2025

Calebe Sitonio Velasco

ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL EM MOFS: Adsorção de H_2S, SO_2 e $H_2S^{\cdots}SO_2$ em MOF-74 e MIL-47

Trabalho apresentado a Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Lopes Martins

BRASÍLIA, DF
2025

À minha família, especialmente à minha Mãe.

AGRADECIMENTOS

À minha família, que sempre me ajudou e abriu espaço para mais uma conquista acadêmica. Agradeço também à minha amada Maria Luísa, que independentemente das dificuldades, sempre esteve do meu lado me apoiando e motivando a seguir em frente.

Ao Prof. Dr. João Batista Lopes Martins pela compreensão ao me aceitar como aluno, pela paciência e ensinamentos durante as reuniões de discussão e toda a orientação.

Aos professores e colegas do LMSC que me acompanharam durante essa jornada, ao longo de todos os momentos divertidos, solucionando problemas e esclarecendo dúvidas referentes ao trabalho, promovendo um ambiente agradável e acolhedor. Gostaria de expressar minha gratidão ao meu amigo Isaac Magalhães, que me apresentou à área de pesquisa da físico-química e ao tema deste trabalho, assim como as inúmeras assistências durante a execução do trabalho.

"Sobre os ombros de gigantes, olhamos para as estrelas
Pois vemos além desta pequena Terra nossa
Minha vida pode ser curta
E logo eu me irei
Mas o conhecimento vive
E esse é o poder da carne."
– Warbringer, Divinity of Flesh (2017)

RESUMO

A qualidade do ar representa um desafio crítico para a saúde humana e o equilíbrio ambiental, especialmente diante do crescente impacto industrial. A poluição atmosférica, originada principalmente pela queima de combustíveis fósseis, libera diversos gases nocivos que comprometem o meio ambiente e a saúde humana. Gases como metano (CH_4), sulfeto de hidrogênio (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2) e monóxido de carbono (CO) são responsáveis por significativos danos ambientais, incluindo fenômenos como chuva ácida e aquecimento global. Em altas concentrações algum desses gases podem apresentar elevada toxicidade, provocando sérios problemas neurológicos e respiratórios, desde irritações até quadros potencialmente fatais.

Para enfrentar esses desafios, pesquisadores têm desenvolvido estratégias inovadoras de monitoramento e purificação atmosférica. Nesse contexto, emergem as estruturas organometálicas (MOFs), materiais avançados com potencial promissor na captura de substâncias poluentes. Duas estruturas se destacam: a MOF-74, conhecido por suas amplas possibilidades estruturais e grandes capacidades de adsorção, e a MIL-47, reconhecido por sua biocompatibilidade. Por se tratar de estruturas cristalinas complexas, compostas por unidades de construção secundária que interagem com ligantes orgânicos a síntese das MOFs é processo complexo e demanda diversos recursos, o que dificulta uma análise sintética dos processos de adsorção.

Uma maneira de evitar desperdícios de recursos, é a aplicação da química computacional, a qual apresenta um papel fundamental, para a modelagem e estudo dessas estruturas. Utilizando métodos de Mecânica Molecular e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), os pesquisadores podem simular interações complexas sem depender exclusivamente de experimentos laboratoriais tradicionais. As simulações computacionais possibilitam calcular a energia do estado fundamental das estruturas adsorvidas, otimizando recursos e tempo de pesquisa, permitindo análises teóricas sofisticadas sobre o comportamento de gases em MOFs.

A investigação teórica deste trabalho, concentra-se em analisar detalhadamente, como a MOF-74-I e a MIL-47 interagem com os gases poluentes: sulfeto de hidrogênio (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2) e o dímero composto por ambos (H_2S-SO_2). Ao estudar a densidade eletrônica e os estados eletrônicos desses materiais, é possível desenvolver soluções mais eficientes para captura e neutralização de substâncias nocivas. Os objetivos específicos incluem otimizar as estruturas dos MOFs, identificar os sítios preferenciais para adsorção dos gases e determinar os mecanismos de interação molecular. Essa abordagem representa uma estratégia inovadora para enfrentar os desafios da poluição atmosférica.

A pesquisa computacional de MOFs oferece uma perspectiva promissora para o desenvolvimento de materiais mais eficientes na captura de poluentes, contribuindo significativamente para a mitigação dos impactos ambientais e a melhoria da qualidade do ar.

Palavras-chave: Teoria do Funcional de Densidade, MOF-74, MIL-47, H2S, SO2.

ABSTRACT

Air quality represents a critical challenge for human health and environmental balance, especially in the face of increasing industrial impact. Atmospheric pollution, primarily originating from the burning of fossil fuels, releases various harmful gases that compromise the environment and human health. Gases such as methane (CH_4), hydrogen sulfide (H_2S), sulfur dioxide (SO_2), and carbon monoxide (CO) are responsible for significant environmental damage, including phenomena like acid rain and global warming. At high concentrations, some of these gases can exhibit high toxicity, causing serious neurological and respiratory problems, ranging from irritations to potentially fatal conditions.

To address these challenges, researchers have developed innovative strategies for atmospheric monitoring and purification. In this context, metal-organic frameworks (MOFs) have emerged as advanced materials with promising potential for capturing pollutant substances. Two structures stand out: MOF-74, known for its extensive structural possibilities and large adsorption capacities, and MIL-47, recognized for its biocompatibility. Being complex crystalline structures composed of secondary building units interacting with organic ligands, the synthesis of MOFs is a complex process that demands various resources, making a synthetic analysis of adsorption processes challenging.

One way to avoid resource wastage is the application of computational chemistry, which plays a fundamental role in modeling and studying these structures. Using Molecular Mechanics methods and Density Functional Theory (DFT), researchers can simulate complex interactions without relying solely on traditional laboratory experiments. Computational simulations enable the calculation of the ground state energy of adsorbed structures, optimizing research resources and time, and allowing sophisticated theoretical analyses of gas behavior in MOFs.

The theoretical investigation of this work focuses on analyzing in detail how MOF-74-I and MIL-47 interact with pollutant gases: hydrogen sulfide (H_2S), sulfur dioxide (SO_2), and the dimer composed of both (H_2S-SO_2). By studying the electronic density and electronic states of these materials, it is possible to develop more efficient solutions for capturing and neutralizing harmful substances. The specific objectives include optimizing the MOF structures, identifying the most suitable sites for gas adsorption, and determining the molecular interaction mechanisms. This approach represents an innovative strategy to tackle the challenges of atmospheric pollution.

The computational research of MOFs offers a promising perspective for the development of more efficient materials in capturing pollutants, significantly contributing to mitigating environmental impacts and improving air quality.

Key-words: Density Functional Theory. MOF-74. MIL-47. H2S. SO2.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo de uma rede cristalina. 2
Figura 2 – Modelos de classes de células unitárias de redes Bravais 3
Figura 3 – (a) SBU e (b) estrutura cúbica primitiva da MOF-5 6
Figura 4 – Formação da Estrutura da MOF-74. 7
Figura 5 – DOT expandidos. 8
Figura 6 – Estruturas da Série MOF-74. 9
Figura 7 – Modelos de composição da MIL-47 10
Figura 8 – Ordem dos cálculos 18
Figura 9 – IGMH da adsorção de H_2S na MOF-74 30
Figura 10 – IGMH da adsorção de SO_2 na MOF-74 31
Figura 11 – IGMH da adsorção de $H_2S^{\cdots}SO_2$ na MOF-74 32
Figura 12 – IGMH da adsorção de H_2S na MIL-47 33
Figura 13 – IGMH da adsorção de SO2 na MIL-47 33
Figura 14 – IGMH da adsorção de $H_2S^{\cdots}SO_2$ na MIL-47 34

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas Cristalinos 4
Tabela 2 – Keywords do Crystal 17 17
Tabela 3 – Parâmetros de rede MOF-74 experimentais e otimizados 21
Tabela 4 – Parâmetros de rede MIL-47 experimentais e otimizados 21
Tabela 5– Geometrias experimentais e otimizadas de H_2S, SO_2 e $H_2S^{\cdots}SO_2$ 22
Tabela 6 – Distâncias Internucleares 23
Tabela 7 – Variação de Carga H_2S 26
Tabela 8 – Variação de carga SO_2 27
Tabela 9 – Energia de adsorção, BSSE e *Bandgap* 28

SUMÁRIO

1. Introdução 1
2. Referencial Teórico 2
2.1 - Estruturas Cristalinas e conceitos cristalográficos. 2
2.2 - MOFs 5
2.2.1- MOF-74 6
2.2.2 - MIL-47 10
2.3 - Química Computacional histórico e embasamento 11
2.4 Teoria do Funcional de Densidade 13
2.4.1 - Funcionais Híbridos 14
3. OBJETIVOS 16
3.1. Objetivo Geral 16
3.2. Específicos 16
4. Detalhes computacionais 16
4.1 - Otimização 18
4.2 – BSSE e Energia de adsorção 19
4.3 – IGMH 20
5. Resultados e discussão. 21
5.1 – Parâmetros de rede 21
5.2 – Distâncias 23
5.3 – Cargas envolvidas 25
5.4 – Energia de adsorção 28
5.4 – IGMH 30
5.4.1 Adsorções MOF-74 30
5.4.2 Adsorções MIL-47 32
6. Conclusão 34

1. INTRODUÇÃO

A qualidade do ar que respiramos, é um parâmetro de grande importância à saúde e à qualidade de vida, tanto do ser humano quanto do meio ambiente. A fumaça gerada pela queima de compostos derivados do petróleo, ocasionada pelo crescente avanço industrial, geram a presença de gases como: metano (CH_4); sulfeto de hidrogênio (H_2S); dióxido de enxofre (SO_2) e monóxido de carbono (CO). Esses gases apresentam grande impacto atmosférico, causando diversos problemas ambientais, como chuva ácida e aumento da temperatura do planeta, mediante o aquecimento global (SANTANA, 2017). Processos industriais que operam em altas temperaturas e pressões podem liberar os gases citados, como H_2S, e SO_2, cujas misturas podem estar presentes em várias concentrações. O gás de H_2S é composto tóxico, pessoas quando expostas a baixas concentrações danos ao sistema nervoso e ao sistema respiratório podem ser causados, gerando: tosse, irritação aos olhos e nariz. Altas concentrações podem ser fatais, causando inconsciência, coma e até o próprio óbito. As interações do gás SO_2 com o corpo humano também podem causar danos, principalmente por ser um gás venenoso e altamente corrosivo em altas concentrações. Outro fator preocupante é que ao interagir com a água o gás SO_2 forma ácido sulfúrico (H_2SO_4) que tem um grande nível de acidez. Portanto, pode causar diversos acidentes se não for trabalhado com as devidas precauções. (OLIVEIRA, 2024; AYESH, 2022).

Soluções vêm sendo desenvolvidas para que seja possível monitorar e também tratar o ar atmosférico, minimizando a concentração de substâncias nocivas à saúde no meio ambiente (GARCÍA, 2024). Processos físico-químicos, baseados em captura de gases poluentes como: CO, SO_2 e H_2S mediante a adsorção, são de grande valor quando nos referimos à qualidade do ar do meio ambiente (CHOE; KIM; HONG, 2021). Para aprimorar os processos de adsorção novos materiais têm sido desenvolvidos e estudados ao longo das décadas, destacando-se as estruturas organometálicas mais conhecidas como MOFs (derivado do termo em inglês *Metal-organic frameworks)* (YAGHI et al., 2003).

Com o avanço da química computacional teórica, baseada em métodos de Mecânica Quântica, é possível desenvolver maneiras de estimar como os gases vão se comportar nas MOFs. Ao analisar a densidade eletrônica e a descrição de estados eletrônicos das MOFs adsorvidas, com o auxílio de cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), torna a descrição de propriedades do sistema estudado mais palpável (RAMOS, 2009). Esta abordagem, viabiliza a redução de custos e tempo no desenvolvimento de materiais mais

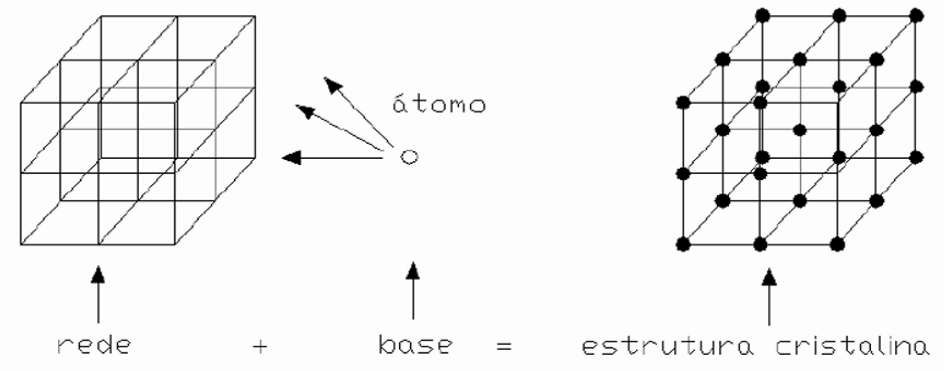
complexos e eficientes para os processos de captura de gases (GRANT GLOVER et al., 2011;THOMAS; MAYR; GAGLIARDI, 2023). De tal forma, o estudo comparativo do comportamento de gases poluentes entre MOFs, pode contribuir para a escolha um objeto de estudo com mais clareza, principalmente, quando se tem a intenção de sintetizar estruturas para desenvolver novas formas de captura de gases.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 - Estruturas Cristalinas e conceitos cristalográficos.

Para uma melhor compreensão das MOFs e da construção de sua estrutura, alguns conceitos cristalográficos precisam ser ressaltados. Ao mencionar cristais, estamos nos referindo a um sólido que possui uma rede cristalina, um conjunto de pontos localizados em uma rede periódica, ou seja, ela pode se repetir ao longo de três vetores $\vec{A}, \vec{B}$ *e* $\vec{C}$. No entanto, quando nos referimos à rede cristalina, nos referimos a um modelo matemático abstrato para definir a estrutura de cristais, onde os pontos de junção das redes cristalinas podem representar átomos, que por sua vez são denominados de base (GONÇALVES, 2006 ; MINOT; MARKOVITS, 1998).

Figura 1 – Modelo de uma rede cristalina.

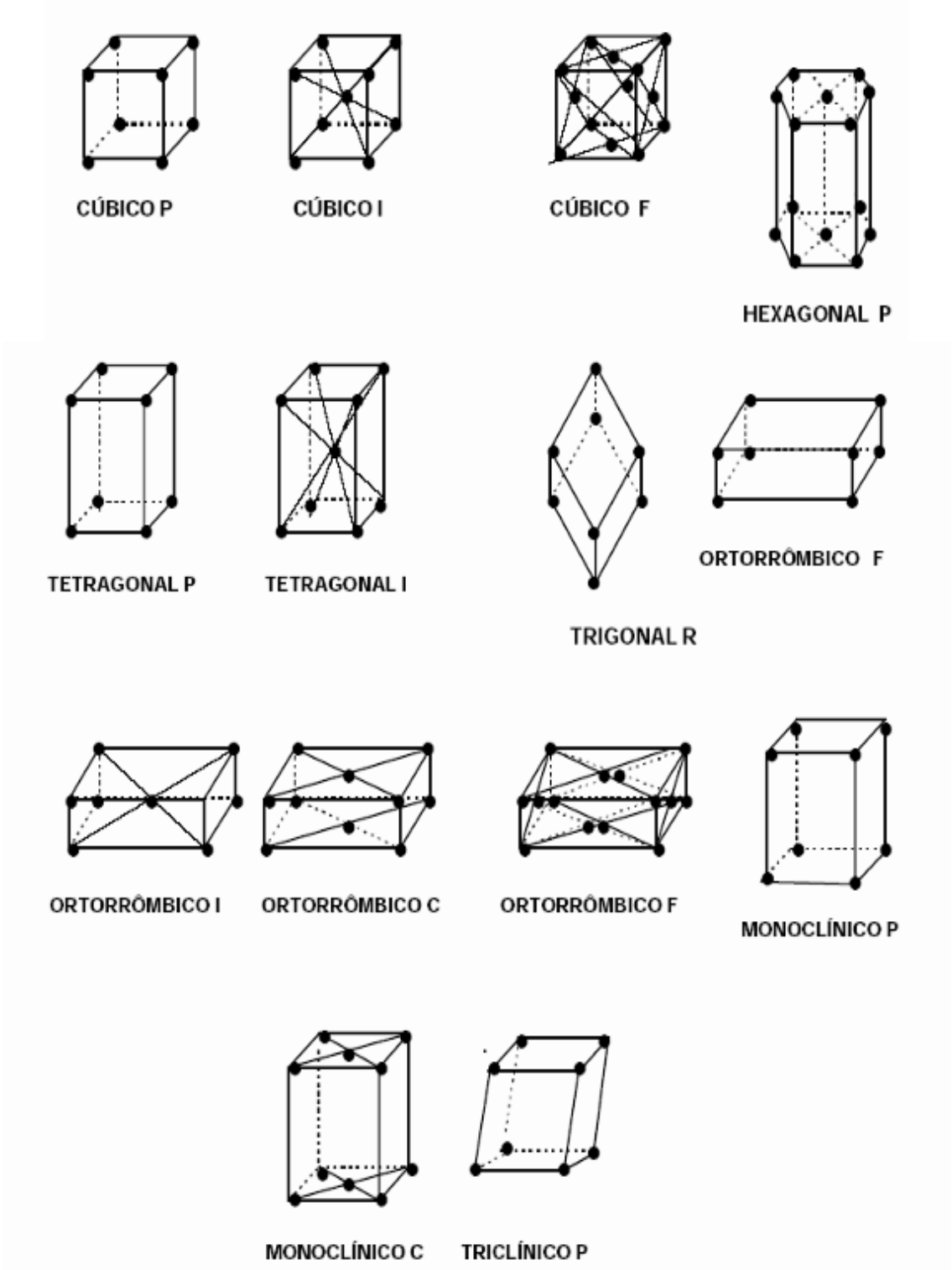


Extraído de Gonçalves (2006).

As redes cristalinas são definidas de maneira ordenada por vetores e ângulos de específicos, o conjunto dessas informações geram os parâmetros de rede. Atribui-se a menor parcela dessa rede, que define organização, o nome de célula unitária, a qual se repete de maneira periódica, ao longo dos três vetores para formar a estrutura cristalina. Existem 14 tipos de classes de células unitárias (Figura 2), definidas por August J. Bravais em 1848. A fim de classificar as classes, 7 sistemas cristalinos (Tabela 1) foram criados para organizá-las,

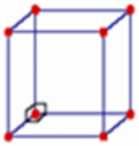
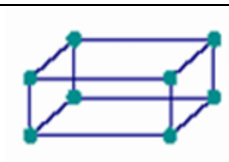
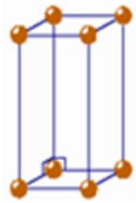
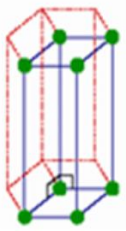
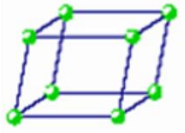
considerando a geometria, os parâmetros de rede e os elementos de simetria de cada célula unitária (GONÇALVES, 2006).

Figura 2 – Modelos de classes de células unitárias de redes Bravais



Extraído de Gonçalves (2006).

Tabela 1 – Sistemas Cristalinos

Sistema Cristalino	**Geometria da célula unitária**	**Parâmetros da célula unitária**
Cúbico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ $A = B = C$
Ortorrômbico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ $A \neq B \neq C$
Monoclínico		$\alpha = \gamma = 90 \ \ \beta \neq 90^o$ $A \neq B \neq C$
Trigonal		$\alpha = \beta = 90 \ \ \gamma \neq 90^o$ $A = B = C$
Tetragonal		$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ $A = B \neq C$
Hexagonal		$\alpha = \beta = 90^o \ \gamma = 120^o$ $A = B \neq C$
Triclínico		$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$ $A \neq B \neq C$

Adaptado de Gonçalves (2006).

A simetria também é de grande importância para os sistemas cristalinos, pois ela determina sua periodicidade e célula unitária. A fim de testar essa simetria operações de simetria podem ser feitas baseadas nos parâmetros de rede de um cristal, por exemplo girar o cristal em um eixo específico. O intuito das operações de simetria é alterar a disposição do posicionamento dos átomos envolvidos no cristal, caso o cristal mantenha-se simetricamente igual à sua forma anterior a operação, considera-se válida para aquele cristal (GONÇALVES, 2006 ; MINOT; MARKOVITS, 1998).

Todas essas informações e características cristalinas, já citadas, podem ser obtidas por técnicas experimentais, como a difração de raios x, que são reunidas em arquivos digitais denominados de *Crystallographic Information Files* (CIFs).

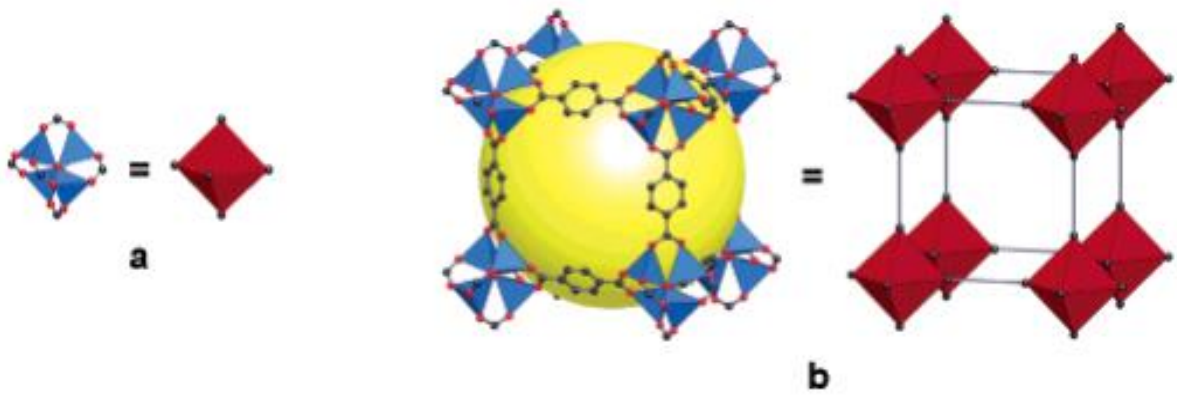
2.2 - MOFs

Metal-Organic Frameworks (MOFs), que pode ser traduzido em português como Estrutura metalorgânica, são materiais organometálicos formados por agrupamentos de carboxilatos metálicos, denominados de Unidades de Construção Secundária (SBU, do termo em inglês: *Secondary Building Units*) que interagem com ligantes orgânicos. Mediante essa a forte interação entre metal-oxigênio-carbono, forma-se um copolimerizado de íons metálicos e ligantes orgânicos, que resultam em estruturas cristalinas ordenadas. Essa foi uma conquista da síntese reticular, o que gerou a possibilidade de criar novos materiais porosos de maneira ordenada, com a pretensão de que eles possuam características específicas (YAGHI et al., 2003).

Ao passar dos anos, diversas MOFs foram desenvolvidas. No entanto, uma delas chamou a atenção, a MOF-5. Na sua composição o benzeno atua como ligante orgânico que interliga a SBU octaédrica ($Zn_4O(CO_2)_6$), de forma que a SBU atua como uma haste tridimensional, periódica. Esse tipo de estrutura chamou atenção da comunidade científica na época, principalmente pelo fato de utilizar SBUs no formato de haste, viabilizou o desenvolvimento de materiais de tamanhos e composições diferentes sem alterar sua topologia subjacente, formando estruturas organizadas e periódicas. As novas MOFs perderam o caráter amorfo das estruturas antecedes à MOF-5. (ROSI et al., 2005). Para melhor identificação e compreensão da estrutura abordada, a imagem abaixo (Figura 3) representa em dois modelos: (a) o carboxilato de zinco, que consiste a SBU da MOF-5 (b) a estrutura cúbica primitiva da MOF-5, que se consiste na SBU ligadas pelos anéis de benzeno e a possível área efetiva de

adsorção em amarelo.

Figura 3 – (a) SBU e (b) estrutura cúbica primitiva da MOF-5



Extraído de Rosi e colaboradores (2005)

A partir deste avanço iniciou-se o desenvolvimento da expansão dos ligantes orgânicos, que originou uma nova subclasse de estruturas dentro das MOFs, as estruturas organometálicas iso-reticulares, mais conhecidas como IRMOFs (FURUKAWA et al., 2013). As IRMOFs apresentam particularidades relevantes como estabilidade química, alta porosidade, resistência térmica relevante e grande área de superfície de contato (LI et al., 1999). As IRMOFs possuem características que são de grande valor para o desenvolvimento de estruturas utilizadas em processos de adsorção, separação de substâncias, armazenamento de gases e catálises (FURUKAWA et al., 2013).

A capacidade de armazenamento de gases na superfície das IRMOFs é algo notável, principalmente a série MOF-74, que foi um dos objetos de estudo deste trabalho e que discutiremos com mais detalhes a seguir.

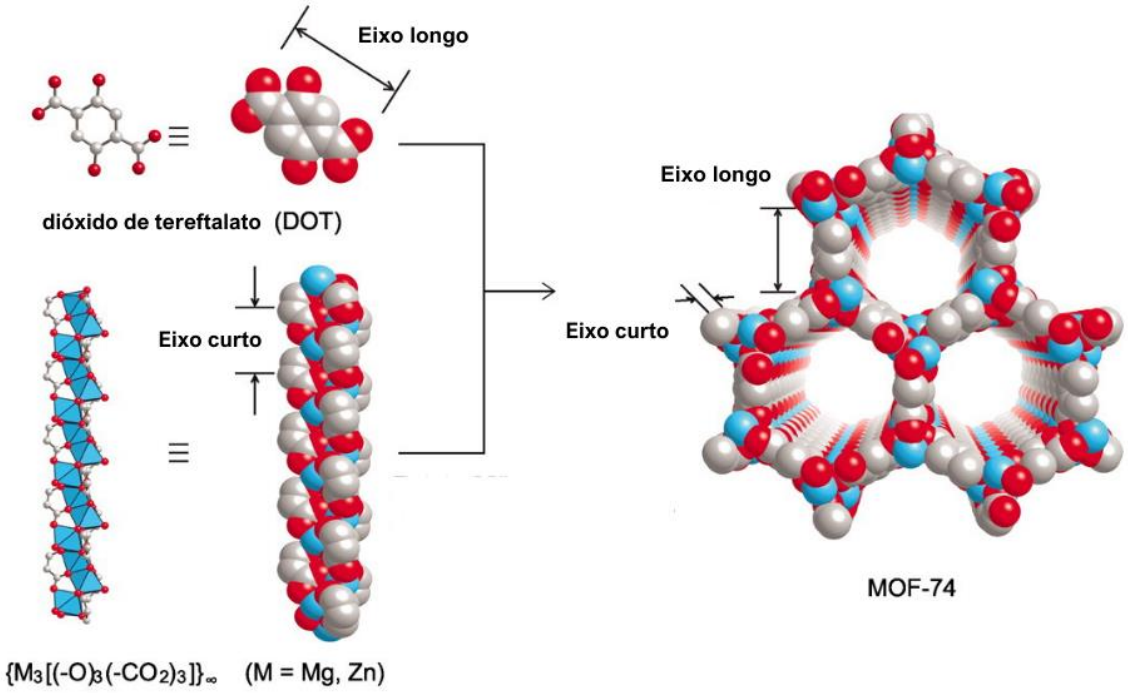
2.2.1- MOF-74

Devido às diversas possibilidades de construção de estruturas usando as SBUs e o reconhecimento da nova categoria de MOFs, as IRMOFs, que possuíam propriedades e características que viabilizam a construção de estruturas com superfícies definidas, sem alterar sua topologia, novas estruturas foram elaboradas para ter poros de adsorção cada vez mais amplos (FURUKAWA et al., 2013). Um exemplo dessas estruturas é o conjunto de MOFs, denominado de MOF-74, as quais possuem estruturas compostas por SBUs de óxidos metálicos, $M_3[(-O_3)(-CO_2)]$ em que M pode ser átomos de zinco ou magnésio. A utilização do

magnésio como metal a destaca, pois acabou gerando SBUs de baixa densidade. O ligante orgânico é o dióxido de tereftalato (DOT do nome técnico em inglês dioxidoterephthalate), que é um composto similar aos monômeros: polietileno tereftalato utilizado em garrafas (PET).

As SBUs da classe MOF-74 são periódicas, replicadas infinitamente em forma de haste, gerando um eixo perpendicular ao ligante. Este eixo é considerado o "eixo curto" das estruturas da série MOF-74. Os DOT ao se ligarem foram um eixo longo entre as SBUs, organizando a estrutura das MOF-74 de maneira hexagonal e gerando o complexo a estrutura periódica da MOF-74 (DENG et al., 2012). A imagem abaixo (Figura 4) ilustra bem a formação da estrutura.

Figura 4 – Formação da Estrutura da MOF-74.

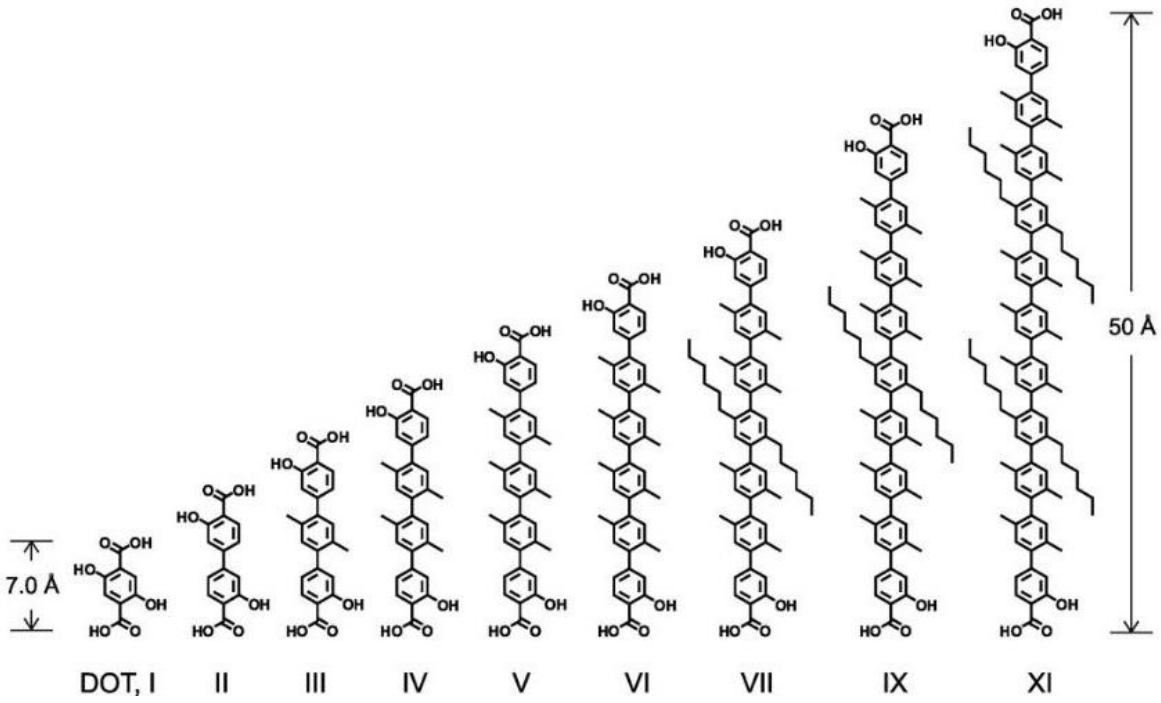


Os átomos estão representados em modelos de bolinhas, as cores representam: Azul = Magnésio, Branco = Carbono, Vermelho = Oxigênio, os átomos de hidrogênio estão ocultados promovendo a clareza

Adaptado de DENG e colaboradores, 2012.

Mantendo a estrutura baseada em eixos perpendiculares, tendo um eixo maior e um menor na sua formação, a série MOF-74 possibilita que as estruturas se expandam de forma periódica, sem ser interpenetrada por si mesma. O estudo de Deng e colaboradores (2012) mostrou que é possível expandir a estrutura de DOT entre as SBUs. O que proporciona a síntese de estruturas com poros cada vez maiores no grupo MOF-74 e mantendo a sua estabilidade.

Figura 5 – DOT expandidos.

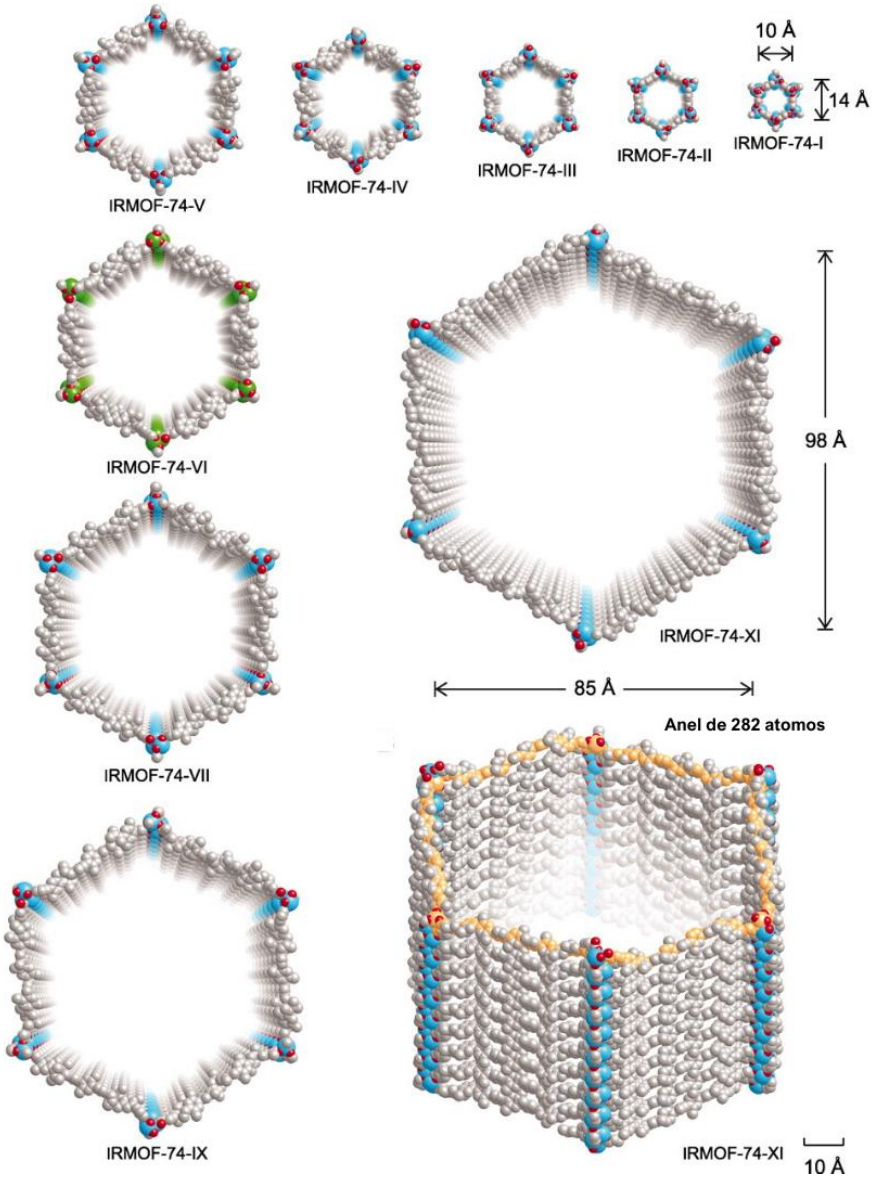


Adaptado de DENG e colaboradores (2012).

Cada DOT expandido gerou uma nova estrutura a partir da MOF-74 base, que foi denominada pelo autor de MOF-74-I, as subsequentes foram nomeadas de MOF-74-II, MOF-74-III, MOF-74-IV, MOF-74-V, MOF-74-VI, MOF-74-VII, MOF-74-IX e MOF-74-XI que podem ser identificadas pelos modelos representados na imagem abaixo (Figura 6). A expansão de DOT geraram poros com tamanhos expressivos, na MOF-74-XI os poros possuem abertura próxima de 98 Å(Angstroms). O que a torna capaz de conter grandes moléculas inorgânicas e até biológicas como proteínas (DENG et al., 2012).

Na Figura 6, o perímetro destacado em amarelo mostra o anel de 282 átomos da MOF-74-XI.

Figura 6 – Estruturas da Série MOF-74.



As cores representam: Verde = Zinco, Azul = Magnésio, Branco = Carbono, Vermelho = Oxigênio, os átomos de hidrogênio estão ocultados promovendo a clareza.

Adaptado de DENG e colaboradores (2012).

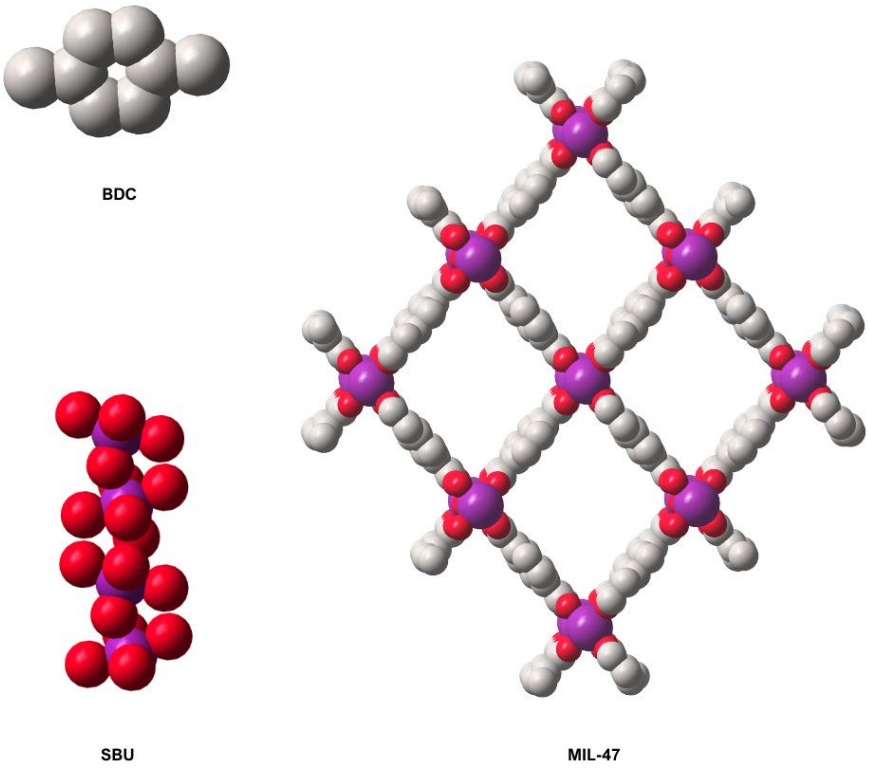
Considerando o potencial de expansão e de adsorção de gases e captura de gases da série MOF-74, escolhemos a MOF-74-I para analisar o comportamento de gases adsorvidos (DENG et al., 2012; DING; YAZAYDIN, 2012). Para simplificação usaremos a notação MOF-74 ao longo do texto para nos referirmos a MOF-74-I.

Também exploraremos em uma outra estrutura, MIL-47, a fim de tentar traçar comparações entre as estruturas.

2.2.2 - MIL-47

A série de MOFs conhecidas na literatura como *Materials of Institute Lavoisier* (MIL), que pode ser traduzido como Materiais do Instituto Lavoisier, apresentam trabalhos com foco no seu potencial de biocompatibilidade e área superficial, onde suas estruturas podem ser utilizadas como nano condutoras de medicamentos na biomedicina (WANG et al., 2024). Uma estrutura em específico, destacando-se do trabalho de síntese descrito por Barthelet e colaboradores em 2002, nos chamou a atenção foi a MIL-47 (Figura 7). A sua constituição baseia-se na presença do óxido vanádio octaédrico (VO_6) em sua SBU, juntamente com o ligante orgânico consiste em 1,4-Benzenodicarboxilato (BDC), que ao se acoplar à SBU forma uma estrutura com poros no formato de losangos, com diâmetros próximos a 8 Å (WIEME et al., 2016). A ilustração abaixo mostra um modelo da estrutura da MIL-74.

Figura 7 – Modelos de composição da MIL-47



Modelo feito no GaussView, inspirado no CIF de BARTHELET e colaboradores (2002)

A MIL-47 possui formato diferente de poros e uma abertura menor, mas é relativamente próxima à da MOF-74-I (14 Å) (BARTHELET et al., 2002; DENG et al., 2012; YAGHI et al., 2003). O que proporciona, neste trabalho, um cenário relevante para comparar como os gases H_2S, SO_2 e seu devido dímero H_2S-SO_2 se comportam quando adsorvidos nas MOFs

apresentadas.

Dentro desse contexto, a Química Computacional torna-se como instrumento de apoio para nos amparar, contornando as sínteses. Ao considerar os parâmetros de rede das MOFs e a posição dos átomos gases adsorvidos, as simulações computacionais podem proporcionar maneiras de descrever a energia do estado fundamental e outras propriedades dos sistemas de adsorção da MOF-74-I e da MIL-47.

2.3 - Química Computacional histórico e embasamento

Conhecida por ser uma ferramenta de antecipação e suposição de resultados experimentais, a Química Computacional pode prever diversas propriedades e características de um sistema químico, ao mesclar diversos conceitos de química, física e matemática. Uma das áreas de interesse da Química Computacional é por um lado a Mecânica Molecular, a qual, baseia-se na utilização de modelos físico-químicos clássicos, mas por outro lado temos a Mecânica Quântica para descrever propriedades moleculares em termos eletrônicos (RAMOS, 2009).

A Mecânica Quântica alcançou ampla notoriedade em 1926 com a famosa equação de Schrödinger. Utilizando do conceito de equações de autovalor, aplica-se um operador a uma autofunção, que gera um autovalor. Na equação de Schrödinger (1), podemos identificar *H* como o operador Hamiltoniano, que é representado pela energia cinética e potencial de um sistema. A autofunção ψ (psi), representa a função de onda, que contêm as informações do estado quântico do sistema, seja um átomo ou uma molécula. Por fim, o autovalor E, refere-se a energia associada ao estado descrito por ψ, aplicando a função de onda nas três coordenadas de espaço (r) temos a seguinte equação (1), independente do tempo (ALCÁLCER, 2007):

$$H\psi(\mathrm{r}) = \mathrm{E}\psi(\mathrm{r}) \quad (1)$$

O operador Hamiltoniano é dividido em dois termos, energia cinética e energia potencial. Ao considerarmos as três dimensões, a energia cinética é expressa da seguinte maneira seguinte equação (2):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{x}^2}+\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{y}^2}+\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{z}^2}\right)+V(x,y,z)\right] = \mathrm{E}\psi(\mathrm{x},\mathrm{y},\mathrm{z}) \quad (2)$$

No primeiro termo, a energia cinética, $\hbar$ representa a constante de Planck dividida por 2π $\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ e *m* a massa da partícula (núcleo ou elétron). O segundo termo *V* representa o potencial aplicado à partícula (ALCÁLCER, 2007). Podemos substituir as derivadas parciais $\left(\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{x}^2}+\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{y}^2}+\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{z}^2}\right)$ e

representá-las pelo operador Laplaciano ∇^2, de tal forma é possível reescrever a equação de Schrödinger da seguinte maneira (3):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi = \mathrm{E}\psi(\mathrm{x},\mathrm{y},\mathrm{z}) \quad (3)$$

A energia potencial *V* de interação entre as cargas de dois núcleos é definida pelo operador de Coulomb (4):

$$V = \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (4),$$

onde α e β os núcleos, Z simboliza as cargas, e *r* a distância entre as partículas associadas. Podemos utilizar a equação Schrödinger para encontrar os níveis de menor energia do sistema, o estado fundamental.

No entanto, a equação de Schrödinger, só possui resolução exata para o caso do hidrogênio. Sistemas hidrogenóides, aqueles que possuem apenas um elétron, como por exemplo: H_2^+, He^+, Li^{2+} também podem ser descritos utilizando-se aproximações. Já que se deve levar em consideração a energia cinética dos elétrons, dos núcleos atômicos, e também as energias dos potenciais de: repulsão núcleo-núcleo; atração elétron-núcleo; repulsão elétron-elétron (ALCÁLCER, 2007; LIMA, 2014). A equação abaixo (5) identifica esses fatores de maneira mais clara, onde *i* e *j* se referem aos elétrons, α e β os núcleos, *Z* simboliza as cargas, m_α a massa do núcleo e m_e a massa do elétron, e *r* a distância entre as partículas (LIMA, 2014).

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar}{2}\sum_{\alpha}\frac{1}{m_\alpha}\nabla_\alpha^2}_{\substack{energia\ cinética\\ dos\ núcleos}} \underbrace{-\frac{\hbar}{2m_e}\sum_{i}\nabla_i^2}_{\substack{energia\ cinética\\ dos\ elétrons}} + \underbrace{\sum_{\alpha}\sum_{\beta>\alpha}\frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}}}_{\substack{energia\ potencial\ da\\ repulsão\ núcleo-núcleo}} \quad (5)$$

$$\underbrace{-\sum_{\alpha}\sum_{i}\frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}}}_{\substack{energia\ potencial\\ de\ atração\ elétron-\\ núcleo}} + \underbrace{\sum_{j}\sum_{i>j}\frac{e'^2}{r_{ij}}}_{\substack{energia\ potencial\\ de\ repulsão\ elétron-\\ elétron}}$$

Ao se deparar com tal situação, a comunidade científica gerou aproximações para tentar chegar em uma resposta plausível. Uma delas é a aproximação de Born-Oppenheimer, 1927, baseando-se nos modelos clássicos de estrutura atômica e que a diferença de massa entre o núcleo e o átomo são extremamente evidentes, presume-se que os núcleos atômicos estão estacionários, em uma distância fixa entre si. Por estarem estacionários sua energia cinética é zerada, e como a distância entre o núcleo α e β são iguais, sua energia potencial é constante (LIMA, 2014). A aplicação dessas condições viabiliza a origem de um novo operador,

denominado de Hamiltoniano eletrônico:

$$H_{el} = -\underbrace{\frac{\hbar}{2m_{\mathbf{e}}}\sum_{i}\nabla_i^2}_{\substack{energia\ cinética \\ dos\ elétrons}} - \underbrace{\sum_{\boldsymbol{\alpha}}\sum_{i}\frac{Z_{\boldsymbol{\alpha}}e'^2}{r_{i\boldsymbol{\alpha}}}}_{\substack{energia\ potencial \\ de\ atração\ elétron- \\ núcleo}} + \underbrace{\sum_{j}\sum_{i>j}\frac{e'^2}{r_{ij}}}_{\substack{energia\ potencial \\ de\ repulsão\ elétron- \\ elétron}} \qquad (6)$$

Devido aos resultados apresentados pela separação do operador Hamiltoniano em segmentações eletrônica e nuclear, o que proporcionou a solução casos como o dos hidrogenóides, estes ajustes ficaram conhecidos na literatura como: aproximação de Born-Oppenheimer. Apesar de fornecer uma resolução não relativística e independente do tempo à equação de Schrodinger, os resultados da aproximação abriram portas para serem exploradas para descrever a estrutura eletrônica de um sistema, como Hartree-Fock (HF) e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) (LIMA, 2014;ALCÁLCER, 2007 ; LAZARO, 2007 ; MORGON; COUTINHO, 2007).

2.4 Teoria do Funcional de Densidade

Conhecida na literatura como DFT, derivado do termo em inglês *Density Functional Theory*, a Teoria do Funcional de Densidade, respaldando-se das aproximações citadas no tópico anterior, considera que a densidade eletrônica (ρ) é definida mediante o quadrado do módulo da função de onda eletrônica (7):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_{el}(r)|^2 \qquad (7)$$

Descrevendo a energia do estado fundamental de um sistema a partir da sua densidade eletrônica total, a DFT ganha relevância quando Hohenberg e Kohn chegam à essa energia de maneira exata com a seguinte equação (8):

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\,\rho(r)dr + F[\rho(r)] \qquad (8),$$

onde V_{ext} representa o potencial envolvido nas interações de elétron-núcleo, e $F[\rho(r)]$ torna-se um somatório das energias cinéticas envolvidas nas interações elétron-elétron.

Em seguida Kohn e Sham refinaram essa ideia que a energia cinética poderia ser descrita mais detalhadamente por três termos que são evidenciados na equação (9). Em que $E_{ke}[\rho(r)]$ representa a energia cinética dos elétrons que não estão interagindo, dentro da densidade ρ, $E_H[\rho(r)]$ a energia eletrostática de Hartree, basicamente a energia de interação elétron-elétron e $E_{xc}[\rho(r)]$ que define a energia de troca e correlação em cada elétron, evidenciando as interações dos elétrons que não foram contabilizados no primeiro termo $E_{ke}[\rho(r)]$ (LAZARO, 2007 ;

LIMA, 2014).

$$F[\rho(r)] = E_{ke}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (9)$$

De tal forma Kohn e Sham, nos apresentam um novo olhar para a equação de energia do estado fundamental, que pode ser representado pela equação (10).

$$E[\rho(r)] = \underbrace{-\sum_{i=1}^{N} \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla_i^2}{2}\right) \psi_i(r) dr}_{\substack{energia\ cinética \\ dos\ elétrons}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_1 - r_2} dr_1 dr_2}_{interação\ elétron-elétron} \quad (10)$$

$$+ \underbrace{E_{\mathbf{xc}}[\rho(r)]}_{energia\ de\ troca\ e\ correlação} - \underbrace{\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|r - R_{\alpha}|}}_{\substack{energia\ potencial \\ de\ repulsão\ elétron- \\ núcleo}}$$

O termo de troca e correlação possui uma alta complexidade, devido a diferença da energia potencial e a energia calculada que está inclusa no termo. Kohn e Sham dividiram o termo de troca e correlação em duas partes, uma determinando a energia de troca E_x e outra a correlação E_C como explícito na equação (11). Funcionais são utilizados para calcular ambos termos, troca e correlação a fim de tentar abrir espaço para soluções e descrições confiáveis e precisas. (LIMA, 2014;ALCÁLCER, 2007; LAZARO, 2007;MORGON; COUTINHO, 2007).

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (11)$$

No entanto, boa parte desses funcionais combinam e operam com diversos tipos de aproximações para ambos termos, como: LDA, (do termo em inglês *Local Density Approximation*); GGA (derivado do termo em inglês, *Generalized Gradient Approximation*)*;* B[88] *(*elaborado por Becke*);* LYP (elaborado por Lee-Yang-Paar); PBE (elaborado por Perdew-Burke-Ernzerhof) ; HSE (elaborado por Heyd, Scuseria e Ernzerhof) e VWN (elaborado por Vosko-Wilk-Nusair) (CEPERLEY; ALDER, 1980; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996 ; BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988; HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003; VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980) . O foco deste trabalho não é discutir a fundo o formalismo matemático dessas aproximações, nem sua teoria específica, mas sim descrevê-las para apresentar de maneira sucinta os funcionais híbridos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

2.4.1 - Funcionais Híbridos

Sendo um dos funcionais híbridos mais utilizados em trabalhos que envolvem DFT, B3LYP atua com o seguinte termo de troca e correlação (12):

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - \alpha_0)E_x^{LSDA} + \alpha_0 E_x^{HF} + \alpha_x \Delta E_x^{B88} + \alpha_c E_c^{LYP} + (1 - \alpha_c)E_c^{VWN} \quad (12)$$

Onde os termos de troca: E_x^{LSDA}, E_x^{HF}, E_x^{B88}, são respectivamente: funcional de troca de Aproximação Local de Densidade de Spin, baseada em LDA; funcional de troca de HF e a correção de gradiente para o funcional de Becke. Os termos: E_C^{LYP} e E_c^{VWN} representam o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr e a correlação local de Vosko-Wilk-Nusair. Por fim α_0, α_x e α_c são parâmetros empíricos, que possuem valores padrões de $\alpha_0 = 0.20$, $\alpha_x = 0.72$, e $\alpha_c = 0.81$(VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980;BECKE, 1988; LEE; YANG; PARR, 1988 ; LU et al., 2013).

Mesmo sem otimizações específicas o B3LYP descreve significativamente bem cálculos de estruturas e energias de compostos orgânicos e inorgânicos. Esse desempenho é a fonte de sua fama na literatura, onde foi um dos melhores por volta de duas décadas. No entanto, ao passar do tempo o método apresentou dificuldades em descrever sistemas que possuem fracas interações e em calcular entalpia de formação para compostos orgânicos, um erro sistemático que aumenta gradativamente com o tamanho da estrutura analisada (LU et al., 2013).

A determinação do termo de troca local é um fator que também envolve diversas variáveis, algo que chamou a atenção de Heyd, Scuseria e Ernzerhof. Ao introduzirem à literatura um funcional que propõe ao termo de troca e correlação novos aspectos, definidos pela deslocalização da densidade eletrônica, derivados da longa área de interações de troca e correlação dos elétrons. O Funcional HSE baseia-se nessas interações de longo e curto alcance para determinar a energia de troca e correlação. O funcional pode ser expresso pela equação (13), em que os termos: $E_x^{SR\text{-}HF}$, $E_x^{SR\text{-}PBE}$ sendo a energia de troca de troca das interações de curto alcance, baseadas em HF e PBE. Já $E_x^{LR\text{-}PBE}$, determina as interações de longo alcance baseadas em PBE, por fim E_c^{PBE} é a energia de correlação determinada por PBE (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003; MOUSSA; SCHULTZ; CHELIKOWSKY, 2012; HENDERSON et al., 2009)

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4}E_x^{SR-HF} + \frac{3}{4}E_x^{SR-PBE} + E_x^{LR-PBE} + E_x^{LR-PBE} + E_c^{PBE} \quad (13)$$

Apesar de definir a energia do sistema, os cálculos de funcionais de densidade apresentam uma deficiência quanto a energia de dispersão (comumente conhecida na química como interações de van der Waals) do sistema, que não podem ser descritas pelos funcionais e necessitam de uma correção. Grimme e colaboradores desenvolveram uma maneira de incluir a energia de dispersão envolvida no sistema, ao parametrizar as interações entre todos os pares

de átomos do sistema e aproximações específicas para trios de pares de átomos. A soma dessas energias é definida como a correção GD3 ou, como é frequentemente mencionada na literatura, DFT-D3, em que DFT nomeia o funcional utilizado (GRIMME et al., 2010; VELA et al., 2012).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Comparar o comportamento da MOF-74 e MIL-47 perante a adsorção dos gases: H_2S, SO_2 e o dímero $H_2S^{\cdots}SO_2$.

3.2. Específicos

- Otimizar as estruturas: MOF-74 e da MIL-47;
- Identificar os melhores sítios de adsorção de gases
- Identificar os tipos de interações correspondentes aos sítios propostos;

4. DETALHES COMPUTACIONAIS

Um dos pontos principais em química computacional é o chamado custo computacional. Este depende de vários detalhes, como o nível de cálculo definido pelo método e função de base, mas principalmente pelo tamanho do sistema a ser estudado. Para tornar possível o estudo computacional, foram definidos, a estrutura e o método usado, tentando minimizar os recursos necessários para alcançar os objetivos já citados.

Para este trabalho foram utilizados os recursos computacionais do cluster Taita, que faz parte do laboratório: Laboratório de Química Computacional (LQC) do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Para visualização e manipulação das estruturas, os principais recursos utilizados foram os programas: Visual Molecular Dynamics (VMD), GaussView, Multiwfn, Moldraw e Jmol (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996; DENNINGTON; KEITH; MILLAM, 2016; LU; CHEN, 2012; UGLIENGO PIERO; VITERBO; CHIARI GIACOMO, 1993).

O pacote *Crystal-17* (DOVESI et al., 2018a, 2018b) foi utilizado para a calcular as energias envolvidas na adsorção de gases. Os cálculos foram realizados mediante a DFT com os funcionais híbridos B3LYP e HSE06, incluindo sua devida correção de dispersão GD3. As informações das estruturas cristalinas da MIL-47 e da MOF-74 foram empregadas dos CIFs

divulgados, respectivamente por Barthelet e colaboradores e Ding-Yazaydin (BARTHELET et al., 2002 ; DING; YAZAYDIN, 2012). Os respectivos dados são de livre acesso estão disponíveis nas plataformas online: *Crystalography Open Database* e *Cambridge Structural Database*. Utilizamos as bases (funções de onda), que descrevem os átomos presentes nas estruturas estudadas, do conjunto, já estabelecidos e conhecido na literatura como: bases com qualidade do tipo TZVP (*triple-zeta valence + polarization*). As bases utilizadas foram POB_TZVP_rev2 que tem as iniciais de seus desenvolvedores: Peintinger, Oliveira e Bredow e estão disponibilizadas no banco de dados de bases do *Crystal* (DOVESI et al., 2018a; OLIVEIRA et al., 2019).

Todos os cálculos envolvidos no *Crystal-17* demandam a criação de arquivos de *inputs* (entrada) baseados em parâmetros e *Keywords* (palavras-chave). Após a leitura do arquivo de entrada o programa identifica as *Keywords, que* são utilizadas pelo programa para realizar ações específicas ou alterar parâmetros nos cálculos. Todos os *inputs* foram elaborados de acordo com os padrões do *Crystal-17* que possui guias detalhados em seu manual (DOVESI et al., 2018a). Vale ressaltar as principais *Keywords* para o desenvolvimento da deste trabalho e seus resultados, na tabela abaixo há a descrição de cada *Keyword*.

Tabela 2 – Keywords do Crystal 17

Keyword	**Descrição**
ATOMINSE (*Atom insert)*	Adiciona os átomos selecionados e suas respectivas bases, à molécula/célula unitária estudada.
ATOMREMO (*Atom Remove)*	Remove os átomos selecionados e suas respectivas bases, da molécula/célula unitária estudada.
GHOSTS	Atribui aos átomos selecionados no cálculo o aspecto de "fantasmas", remove a sua carga nuclear e eletrônica, porém mantém as bases dos átomos em suas respectivas posições.
OPTGEOM (*Geometry optimization)*	Realiza a otimização da geometria da estrutura, é necessário fornecer a base de átomos.
SHRINK (*Pack-Monkhorst/Gilat shrinking factors*)	Informação crucial para sistemas periódicos, necessário para uma grade proporcional de *k-points* no espaço recíproco calculado. O valor atribuído foi: 0 6 12 12 3

TOLINTEG (*Truncation criteria for bielectronic integrals)*	Representa 5 parâmetros de controle de precisão para o cálculo dos termos: bi eletrônicos de Coulomb e termos de troca. O valor atribuído foi: 7 7 7 7 14

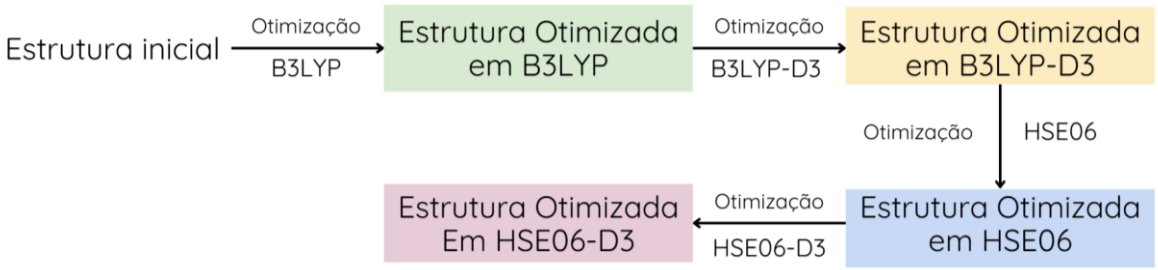
Adaptado de (DOVESI et al., 2018a)

Para a obtenção das energias de adsorção dos gases (H_2S, SO_2 e dímero: H_2S-SO_2) na MOF-74 e MIL-47 alguns passos foram necessários, definir o estado fundamental, das MOFS e dos gases mediante otimizações. Primeiro, foi necessário incluir os gases nas estruturas da MOF, considerando os parâmetros de rede otimizados.

4.1 - Otimização

Os cálculos de otimização são necessários para calcular a energia do estado fundamental de cada estrutura. O *input* foi elaborado utilizando as principais *Keywords:* OPTGEOM, SHRINK e TOLINTEG. Na primeira otimização, foi utilizado o funcional híbrido B3LYP, com os resultados obtidos do primeiro cálculo o seu resultado foi utilizado como base para calcular a correção de Grimme (B3LYP-D3). A fim de reduzir o custo computacional, o resultado da correção B3LYP-D3 foi utilizado para calcular a energia do estado fundamental utilizando HSE06. Novamente o resultado gerado pelo funcional HSE06 que posteriormente foi utilizado para gerar a correção HSE06-D3. Para facilitar a compreensão o esquema abaixo ilustra o processo de otimização.

Figura 8 – Ordem dos cálculos



Autoria própria

Partindo dos dados das estruturas otimizadas, o cálculo de energia da estrutura otimizada adsorvida pelos gases foi feito incluindo os átomos com a *Keywords* ATOMINSE nas estruturas das MOFS, e então, otimizamos as estruturas com as mesmas *Keywords* (OPTGEOM, SHRINK e TOLINTEG) de otimização de estruturas.

4.2 – BSSE e Energia de adsorção

Um fator que deve ser considerado no cálculo de energia de adsorção é o erro de superposição de conjunto de base (BSSE, do inglês *Basis Set Superposition error)*. Quando tratamos de um complexo AB, proveniente da reação A+B→AB, há uma deficiência ao se descrever o monômero A, quando este é tratado apenas com as funções inerentes ao centro atômico A, diferentemente do complexo AB, que é tratado com uma função de onda muito maior (AB). O mesmo é válido para o monômero B. Este desbalanceamento das funções de base leva a um efeito no cálculo da energia de ligação. Ao formar o complexo, cada um dos monômeros utiliza a função de base do outro monômero, o que se torna a fonte do desbalanceamento. (BOYS; BERNARDI, 1970; MARANA; CASASSA; SAMBRANO, 2017).

Uma proposta para estimar esse erro é o chamado método de *Counterpoise* (ou contrapeso) descrito por Boys e Bernardi, enunciado em 1970. Para este fim, é necessário calcular a energia da estrutura otimizada sem o gás, ou sem a MOF, gerando as energias isoladas de cada uma das estruturas. Com o auxílio da *Keywords* ATOMREMO, em cima do resultado das estruturas otimizada com os devidos gases, é possível remover todos os átomos da MOF, para obter apenas a energia do gás adsorvido, ou contrário, remover o gás para obter a energia apenas da MOF adsorvida, este processo é conhecido como *"Frozen"* na literatura. Outro procedimento parecido foi o cálculo de *Ghost*, em que empregamos a *Keyword* GHOSTS, que diferentemente da ATOMREMO, ao invés de remover os átomos, oculta-se a carga nuclear e eletrônica dos átomos, mas sem desconsiderar a posição alocada da base. Novamente, a operação de *Ghost* foi aplicada, ocultando apenas a MOF ou então o gás, para ter a energia entre suas respectivas interações.

Considerando as energias de *Frozen* e *Ghost* é possível calcular a energia do BSSE é descrita pela equação (14) que foi baseada pelos trabalhos de Manara e Colaboradores (2017) e de Boys e Bernardi (1970):

$$BSSE = \left(E_{MOF}^{Frozen} - E_{gás\ oculto}^{Ghost}\right) + \left(E_{gás}^{Frozen} - E_{MOF\ oculta}^{Ghost}\right) \quad (14)$$

Com os resultados obtidos foi possível calcular a energia de adsorção dos gases nas MOFs de acordo com a expressão (15):

$$E_{Adsorção/N} = \frac{1}{N}\left[E_{MOF-gás} - \left(E_{MOF} + NE_{gás}\right) + E_{BSSE}\right] \quad (15)$$

Em que N representa a quantidade de moléculas do gás envolvido na célula unitárias. Em todos os casos, deste trabalho, tivemos apenas uma molécula por cela unitária (incluindo o dímero

H_2S-SO_2)

4.3 – IGMH

O estudo de interações não covalentes é bastante importante para caracterizarmos a interação entre o gás e o adsorvente. Após as adsorções, cortes das estruturas foram feitos, para manter apenas a área da superfície da MOF que adsorveu o gás e o próprio gás, de forma a ter uma visualização mais clara da interação. No entanto, foi mantida a célula primitiva da MOF, a menor parcela da célula unitária, que possui simetria suficiente a ponto de ser replicada de maneira periódica. Feitos os devidos cortes das estruturas, iniciamos os cálculos de IGMH (*Indenpendet Gradient Model based on Hirshfeld partition of molecular density)* para poder visualizar as interações entre os fragmentos analisados, parcela da MOFs e os gases adsorvidos (LU; CHEN, 2022a, 2022b). Para obtenção dos dados de IGMH o software *Multiwfn* foi utilizado (TODD A; KEITH, 2019). As imagens de IGMH foram geradas apenas para os resultados do funcional B3LYP-D3.

Todos os cálculos utilizam o método do campo auto-consistente, SCF (*Self Consistent Field)*. A quantidade máxima de ciclos adotados aos cálculos fora de 200 ciclos. A duração de cada ciclos depende de diversas variáveis, como estrutura eletrônica e funcional, logo cada cálculo tem uma duração específica por ciclo. Alguns resultados não foram obtidos há tempo da entrega deste trabalho e estarão sinalizados na próxima seção, onde discutiremos os resultados obtidos. Para manter um bom fluxo de leitura, e apresentação dos resultados, juntamente com as devidas discussões trataremos cada simulação de adsorção isoladamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 – Parâmetros de rede

Após realizar as otimizações, observou-se que os parâmetros de rede obtidos, com exceção dos ângulos internos, foram alterados. No caso da MOF-74 tiveram uma redução na sua magnitude nas três coordenadas de maneira linear. Ao comparar com as coordenadas descritas pelos dados apresentados no CIF de Ding e Yazaydin (2012), há um impacto na geometria, resultando em parâmetros diferente do experimental, ao longo dos funcionais estudados. Essa redução pode ser identificada na Tabela (3). Os funcionais B3LYP e B3LYP-D3 foram os que apresentaram melhores resultados da geometria da MOF-74.

Tabela 3 – Parâmetros de rede MOF-74 experimentais e otimizados

Otimizações MOF-74						
Fonte dos dados	**Parâmetros de rede**					
	A	**B**	**C**	**α**	**β**	**γ**
CIF (dados experimentais)	26,1360	26,1360	6,9420	90,0000	90,0000	120,0000
B3LYP	26,0787	26,0787	6,9046	90,0000	90,0000	120,0000
B3LYP-D3	26,0114	26,0114	6,8284	90,0000	90,0000	120,0000
HSE06	25,9555	25,9555	6,8590	90,0000	90,0000	120,0000
HSE06-D3	25,9258	25,9258	6,8063	90,0000	90,0000	120,0000

Baseada nos dados de Ding e Yazaydin (2012) e cálculos funcionais DFT no CRYSTAL-17

Ao analisar os dados oferecidos pelos cálculos, a Tabela 4, nos mostra que a estrutura da MIL-47 também apresentou uma redução nos parâmetros de rede, bem perceptível ao comprar com os dados do CIF divulgado por Barthelet e colaboradores (2002), com exceção do B3LYP. No entanto, a diminuição da magnitude não foi linear, um comportamento devido, provavelmente, ao tipo de célula. Já que a célula unitária da MOF-74 é hexagonal, e a MIL-47, têm uma estrutura ortorrômbica.

Tabela 4 – Parâmetros de rede MIL-47 experimentais e otimizados

Otimizações MIL-47						
Fonte dos dados	**Parâmetros de rede**					
	A	**B**	**C**	**A**	**β**	**γ**
CIF (dados experimentais)	6,8179	16,1433	13,9392	90,0000	90,0000	90,0000

B3LYP	6,8839	15,7989	14,2584	90,0000	90,0000	90,0000
B3LYP-D3	6,7918	15,9582	13,9808	90,0000	90,0000	90,0000
HSE06	6,7926	15,8235	14,0406	90,0000	90,0000	90,0000
HSE06-D3	**	**	**	**	**	**

Adaptado de Barthelet e colaboradores (2002) e calculado com os funcionais DFT no CRYSTAL-17 (** = Resultado não obtido)

Outro resultado que foi originado dos cálculos de otimização foram as geometrias dos gases que estão expostas sendo pela Tabela 5, assim como os dados experimentais de cada gás. Apesar da distância na fase gás dos monômeros ser um pouco maior que o valor experimental, os valores obtidos pelos funcionais variam em pequena escala, exceto quando se trata da distância S···S, que é consideravelmente menor que a experimental, mas não é algo que impacta na nossa análise.

Tabela 5– Geometrias experimentais e otimizadas de H_2S, SO_2 e $H_2S{\cdots}SO_2$

Dados experimentais	**$d_{(S\text{-}H)\ H2S}$ (Å)**	**$d_{(S\text{-}O)\ SO2}$ (Å)**	**$d_{(S\ldots S)\ H2S\ldots SO2}$ (Å)**
	1,3356	1,4321	4,112
Monômeros (H_2S e SO_2 respectivamente)			
Funcional	**$d_{(S\text{-}H)\ H2S}$ (Å)**	**$d_{(S\text{-}O)\ SO2}$ (Å)**	-
B3LYP	1,3617	1,5084	-
B3LYP-D3	1,3617	1,5084	-
HSE06	1,3617	1,5084	-
HSE06-D3	1,3617	1,5084	-
Dímero			
Funcional	**$d_{(S\text{-}H)\ H2S\ldots SO2}$ (Å)**	**$d_{(S\text{-}O)\ H2S\ldots SO2}$ (Å)**	**$d_{(S\ldots S)\ H2S\ldots SO2}$ (Å)**
B3LYP	1,3619	1,5111	3,2679
B3LYP-D3	1,3628	1,5112	3,1506
HSE06	1,3601	1,5020	3,1357
HSE06-D3	1,3600	1,5026	3,1065

Baseada nos dados de Cook e colaboradores (1975), Herzberg (1966), DAS e colaboradores (2018), Magalhães, Cabral e Martins (2023) e com os cálculos funcionais DFT no CRYSTAL-17

Como visamos analisar o comportamento de gases nas estruturas estudadas, é de grande importância que as coordenadas do sistema que representem a energia mínima de forma confiável. A importância da fidelidade de descrição dos parâmetros de rede são fundamentais para descrever as energias envolvidas nos sistemas estudados. Outro fator que nos indica a

presença de interações entre as MOFs e os gases são as distâncias entre os átomos. Que discutiremos a seguir.

5.2 – Distâncias

Antes de informar os dados e relatar sobre as distâncias, algumas informações devem ser clarificadas, nas tabelas as distâncias estão representadas em Angstrons (Å), e são nomeadas da seguinte maneira Y-X em que Y representa o átomo da MOF mais próximo de X, que por sua vez representa o átomo do gás que também é indicado em parênteses (gás). Na Tabela 6, temos como exemplo O-H $_{(H2S)}$, este dado representa a distância do hidrogênio mais próximo do oxigênio presente na MOF. Esta perspectiva segue para todas as informações da tabela distância internuclear. Com exceção para o dado S-S que indica a distância entre os átomos de enxofres dos gases presentes no dímero. Vale ressaltar que os valores experimentais são referentes a ligações químicas específicas e servem apenas como um referencial para traçar um paralelo de quão forte poder ser aquela interação indicada de acordo com a distância.

Tabela 6 – Distâncias Internucleares

Fonte do dado	**Pares de átomos envolvidos**	**Valores de distância por Funcionais (Å)**				**Valor Experimental**
		B3LYP	**B3LYP-D3**	**HSE06**	**HSE06-D3**	
MOF-74 (H2S)	O-H $_{(H2S)}$	2,8291	2,8801	2,8842	2,8581	0,9697
MIL-47 (H2S)	O-H $_{(H2S)}$	2,2985	2,3160	**	**	
MOF-74 (Dímero)	O-H $_{(H2S)}$	3,7381	3,2817	**	**	
MIL-47 (Dímero)	O-H $_{(H2S)}$	4,1177	3,2973	**	**	
MOF-74 (SO2)	Mg-O $_{(SO2)}$	2,0964	2,0785	2,0769	2,0725	1,749
MOF-74 (Dímero)	Mg-O $_{(SO2)}$	2,1036	2,0765	**	**	
MIL-47 (SO2)	V-O $_{(SO2)}$	4,7297	4,2530	**	**	1,5893
MIL-47 (Dímero)	V-O $_{(SO2)}$	4,7604	4,4144	**	**	
MOF-74 (H2S)	Mg-S $_{(H2S)}$	2,7911	2,7080	2,7335	2,7017	2,1425
MOF-74 (SO2)	Mg-S $_{(SO2)}$	3,1844	3,1472	3,1547	3,1356	

MOF-74 (Dímero)	Mg-S $_{(H2S)}$	5,0182	4,0369	**	**	
MOF-74 (Dímero)	Mg-S $_{(SO2)}$	3,1854	3,1195	**	**	
MIL-47 (H2S)	V-S $_{(H2S)}$	4,6123	4,2373	**	**	2,33
MIL-47 (SO2)	V-S $_{(SO2)}$	3,8934	3,6363	**	**	
MIL-47 (Dímero)	V-S $_{(H2S)}$	5,9171	6,4425	**	**	
MIL-47 (Dímero)	V-S $_{(SO2)}$	4,2859	3,9333	**	**	
MOF-74 (Dímero)	S-S	3,2821	3,3280	**	**	1,8892
MIL-47 (Dímero)	S-S	3,2538	3,1683	**	**	

Baseada nos dados de Cook e colaboradores (1975), Huber e Herzberg (1979), DAS e colaboradores (2018), Zheng e colaboradores (2020), Magalhães, Cabral e Martins (2023) e com os cálculos funcionais DFT no CRYSTAL-17

Como a tabela envolve diversas variáveis para facilitar a leitura e compreensão do texto trataremos as distâncias por pares.

Começando com os valores referentes aos dados distância de O-H $_{(H2S)}$. Ao comparamos os valores de distâncias em todos os casos com a distância experimental da ligação de O-H temos que uma grande diferença, mais que o dobro no valor da distância, o que indica que caso haja alguma interação, esta interação é bem fraca entre os hidrogênios dos gases com os receptivos oxigênios de cada MOF, seja nas adsorções de H_2S ou no próprio dímero as distâncias indicam que há pouca interação entre os átomos.

Por outro lado, as distâncias referentes ao par Mg-O $_{(SO2)}$, presentes nas adsorções de SO_2 e do dímero na MOF-74 é algo que nos chamou a atenção, justamente pelo comprimento da distância Mg-O $_{(SO2)}$, que se encontra bem próximo do valor da distância da ligação MgO (1,749 Å) (HUBER; HERZBERG, 1979). Onde o valor mínimo, que é expresso por HSE06, tem uma diferença de 0,32 Å. O que dá indícios da presença de uma interação, mais forte do que a relatada, nos casos anteriores. É importante frisar, que não temos dados experimentais do sistema em questão, assim serão utilizados sistemas homólogos, neste caso fizemos uma comparação entre a distância apresentada pelo cristal MgO e a interação que ocorre entre o MOF-74 e o oxigênio do SO_2. O que nos traz uma forma de avaliar qualitativamente a força da interação MOF-SO_2. As distâncias do enxofre em relação ao magnésio mais próximo da MOF-74, São consideradas longas para representar uma ligação química, ou até uma interação forte

entre a ambos os átomos. Quando tentamos traçar um paralelo entre o valor obtido em Mg-S $_{(H2S)}$ e a distância da ligação química MgS, que possui 2,1425 Å de extensão (dados de Huber e Herzberg), percebe-se uma diferença de quase 0,56 Å (HUBER; HERZBERG, 1979), o que pode levar a uma interpretação de uma interação não tão fraca na adsorção de H_2S.

No caso da MIL-47, os valores de distância V-O $_{(SO2)}$ dos átomos de SO_2 referente ao vanádio mais próximo são bem altos. Quando comparamos com distâncias de outras situações, como por exemplo a ligação V-O (presente em V_2O_5) que tem valores próximos a 1,60 Å (ZHENG et al., 2020). Como as distâncias foram mais que o dobro, torna-se complicado sugerir uma interação significativa entre a MIL-47 e o gás, como fizemos no caso da adsorção de SO_2 na MOF-74. O que nos leva a considerar que as interações do vanádio da MIL-47 são mais fortes V-$S_{(SO2)}$ apresentam cenários mais favoráveis à presença de interações no caso do SO_2 e dímero, apesar de que os valores de distância também altos, promovendo interações mais fracas. Quando nos referimos as adsorções de H_2S as distâncias O-H se encontram menores, o que é evidência de uma interação mais fraca entre o oxigênio da MIL-47 e o hidrogênio do gás.

Por fim para as distâncias de S-S que ocorre entre os enxofres dos dímeros também indicam que há uma baixa interação entre as moléculas. Para justificar o comportamento dos gases um dos fatores que devemos levar em conta é a carga envolvida nas interações dos gases com as MOFs.

5.3 – Cargas envolvidas

Os dados de variação de carga foram obtidos a partir das estruturas otimizadas isoladamente e comparamos com as estruturas adsorvidas após otimizá-las. Todos os valores de variação de carga foram calculados de acordo com a equação (16):

$$\Delta q = q(gás)_{(gás-MOF\ otimizados)} - q(gás)_{(gás\ otimizado)} \quad (16)$$

A tabela 7 representa a variação de cargas de todas as adsorções que envolveram o H_2S, incluindo o dímero, em cada MOF. Os símbolos S, H(1) e H(2) representa respectivamente a variação de carga parcial dos átomos de enxofre e hidrogênio. Já H_2S representa a variação carga total do gás.

Tabela 7 – Variação de Carga H_2S

Fonte do dado	Referente	Variação de carga H2S (Mulliken)			
		B3LYP	**B3LYP-D3**	**HSE06**	**HSE06-D3**
MOF-74 (H2S)	S	-0,0817	0,0042	0,0002	0,0023
	H (1)	0,0575	-0,0316	-0,0357	-0,0374
	H (2)	0,0892	-0,0356	-0,0353	-0,0351
	H2S	0,0650	-0,0630	-0,0708	-0,0702
MOF-74 (Dímero)	S	-0,0324	-0,0257	**	**
	H (1)	0,0332	-0,0227	**	**
	H (2)	0,0329	0,0180	**	**
	H2S	0,0338	-0,0304	**	**
MIL-47 (H2S)	S	-0,1157	0,0355	**	**
	H (1)	0,004	-0,0368	**	**
	H (2)	0,0494	0,0088	**	**
	H2S	-0,0623	0,0075	**	**
MIL-47 (Dímero)	S	-0,1131	-0,0007	**	**
	H (1)	-0,0092	0,0072	**	**
	H (2)	0,0678	-0,0309	**	**
	H2S	-0,0545	-0,0245	**	**

Calculado com os funcionais DFT no CRYSTAL-17 (** = Cálculo não finalizado)

Ao observamos a tabela 7, podemos ver que no caso da MOF-74, a maior variação de carga está nos átomos de hidrogênio do gás, que favoreceram o processo de adsorção, do modelo computacional, doando carga à MOF. O átomo de enxofre, recebe carga da MOF, no entanto em uma escala bem menor. O comportamento é descrito ao longo de quase todos os funcionais, com exceção do Funcional B3LYP, o qual durante a maioria dos cálculos apresentou valores bem distintos dos outros, o que acaba demonstrando a importância da dispersão GD3 para a descrição de interações fracas. Considerando a variação total do gás, a molécula de H_2S atua como uma doadora de carga da MOF-74. Quando nos referimos ao dímero, as cargas referentes ao H_2S caíram pela metade e um dos hidrogênios perde o caráter de doador e torna-se um receptor, evidenciando que a interação entre H_2S e a MOF-74 é mais fraca quando nos referimos à adsorção do dímero.

Ao observar os dados da MIL-47 seguem o mesmo padrão, mas com valores de variação de carga menores, o que também indica que são interações fracas. Os valores de variação de carga de H_2S apresentam uma variação não tão expressiva quanto os valores de

variação de carga de SO_2 que serão expostos a seguir na tabela 8:

Tabela 8 – Variação de carga SO_2

Fonte do dado	Referente	Variação de carga SO2			
		B3LYP	B3LYP-D3	HSE06	HSE06-D3
MOF-74 (SO2)	S	0,0801	-0,0399	-0,0372	-0,0339
	O (1)	0,0422	0,1473	0,1467	0,1461
	O (2)	0,0289	0,0555	0,0576	0,0600
	SO2	0,1511	0,1630	0,1672	0,1722
MOF-74 (Dímero)	S	-0,0328	-0,0612	**	**
	O (1)	0,0152	0,1256	**	**
	O (2)	0,0161	0,0624	**	**
	SO2	-0,0015	0,1269	**	**
MIL-47 (SO2)	S	0,0051	-0,0661	**	**
	O (1)	0,0240	0,0411	**	**
	O (2)	0,0005	0,0410	**	**
	SO2	0,0297	0,0160	**	**
MIL-47 (Dímero)	S	-0,0446	-0,0723	**	**
	O (1)	0,0436	0,0493	**	**
	O (2)	0,1076	0,0626	**	**
	SO2	0,1065	0,0396	**	**

Calculado com os funcionais DFT no CRYSTAL-17 (** = Cálculo não finalizado)

No caso da MOF-74 os valores de variação de carga corroboram com os resultados de distância. Apresentam a maior variação parcial, sendo a maior contribuição proveniente do oxigênio O (1), que atua como o receptor primário de carga da molécula de SO_2, mediante uma interação, forte o suficiente para fazer a molécula inteira receber carga da MOF-74. O comportamento acontece tanto na adsorção de SO_2 quanto do dímero. É perceptível interação do oxigênio com o centro metálico da MOF-74.

Por outro lado, a MIL-47 apresenta valores de transferência de carga nos átomos de oxigênio bem menores quando comparado com a MOF-74. Comportamento que pode ser evidenciado tanto na adsorção do gás isolado, quanto na adsorção do dímero. A maior variação

é de caráter doador do átomo de enxofre, o que ressalta que a maior interação é dada pela interação V-S como indicam as distâncias abordadas anteriormente.

5.4 – Energia de adsorção

Outro fator de extrema importância para a interpretar as interações são as energias de adsorção dos gases, BSSE e *Bandgap* que estão expostas na Tabela 9.

Tabela 9 – Energia de adsorção, BSSE e *Bandgap*

Fonte do dado	**Adsorção**	**Energia de Adsorção (kcal.mol-1)**			
		B3LYP	**B3LYP-D3**	**HSE06**	**HSE06-D3**
MOF-74	H2S	-5,9805	-31,6687	-10,9905	-24,8449
MIL-47	H2S	-1,2335	-23,7128	**	**
MOF-74	SO2	-13,7349	-44,9068	-19,0083	-35,9679
MIL-47	SO2	-0,9169	-28,9414	**	**
MOF-74	Dímero	-14,4457	-57,0005	**	**
MIL-47	Dímero	-3,2886	-47,2753	**	**
Fonte do dado	**Adsorção**	**BSSE (kcal.mol-1)**			
		B3LYP	**B3LYP-D3**	**HSE06**	**HSE06-D3**
MOF-74	H2S	2,4967	2,7679	2,3493	2,4439
MIL-47	H2S	2,1221	3,1283	**	**
MOF-74	SO2	4,7042	5,0187	4,6137	4,7119
MIL-47	SO2	3,7667	4,7265	**	**
MOF-74	Dímero	4,9988	6,0748	**	**
MIL-47	Dímero	4,3765	6,4265	**	**
Fonte do dado	**Adsorção**	***Bandgap* (eV)**			
		B3LYP	**B3LYP-D3**	**HSE06**	**HSE06-D3**
MOF-74	H2S	3,2963	3,2755	2,9552	2,9466

MIL-47	H2S	0,2135	0,2079	**	**
MOF-74	SO2	1,7944	1,8943	1,6616	1,6757
MIL-47	SO2	0,1944	0,1796	**	**
MOF-74	Dímero	1,8284	1,8623	**	**
MIL-47	Dímero	0,2079	0,1946	**	**

Calculado com os funcionais DFT no CRYSTAL-17 (** = Cálculo não finalizado)

Os dados indicam que os funcionais que possuem a correção GD3, apresentaram valores de maior magnitude de energia de adsorção calculados. Resultado que pode ser proveniente das interações intermoleculares entre o gás e as MOFs, demonstrando novamente a relevância do termo de dispersão.

Os dados referentes as adsorções da MOF-74 corroboram com as distâncias internucleares obtidas. Evidenciando que não há a formação de ligações entre as duas estruturas, mas há uma interação, que é suficientemente, forte, para manter o gás na superfície da MOF-74. Outro fator que corrobora, são os valores de *band gap* que, no caso da MOF-74, se apresentam menor que os de outras estruturas cristalinas de magnésio, $Mg(OH)_2$ (4,18 eV), mas são superiores ao de MgS (2,76 eV), dados que podem ser encontrados no banco de dados do aplicativo *Materials Project* (MUNRO et al., 2020).

Os valores de energia de adsorção de H_2S, estão próximos à energia de adsorção de H_2S obtidos em DFT de outros cristais que possuem geometria hexagonal, como por exemplo: Disseleneto de molibdênio ($MoSe_2$), ao ser calculado com o funcional PBE-D2, gera valores de adsorção de H_2S próximos à -5,7652 $kcal.mol^{-1}$ (AYESH, 2022). No caso da adsorção de SO_2 na MOF-74, os valores de energia têm, novamente o acréscimo da correção GD3, mas apresentam valores ainda maiores, indicando que adsorção do SO_2 é muito mais forte, preferencialmente em relação à de H_2S, na MOF-74, mesmo quando se utiliza o funcional B3LYP sem o GD3.

Quando nos referimos à MIL-47, os resultados que temos apresentam que as interações na MIL-47 são mais fracas que os resultados obtidos das adsorções da MOF-74, e a ausência de alguns cálculos que não foram concluídos a tempo não ambre para comparações mais profundas, mas temos uma última análise que evidencia de maneira visual as interações a análise de IGMH, a qual será abordada no próximo tópico.

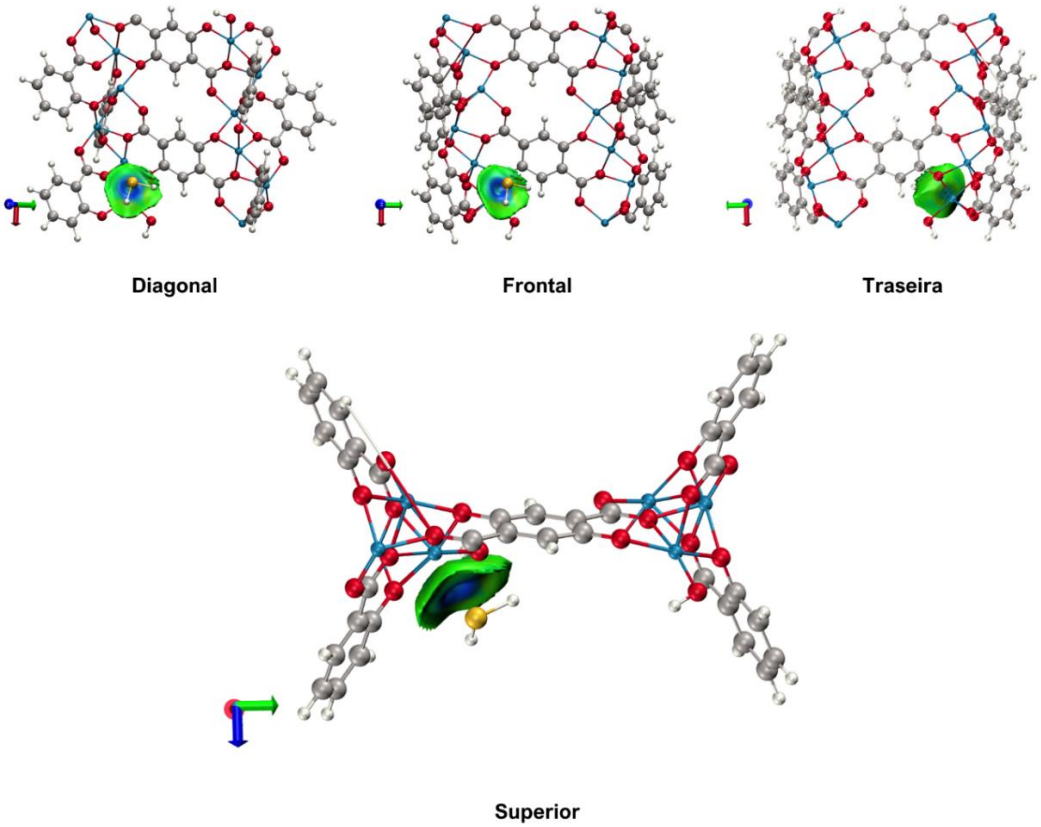
5.4 – IGMH

Quando nos referimos ao IGMH é necessário saber que é utilizado um sistema de codificação pela cor, funciona de maneira similar a um mapa de calor. Porém nos nossos resultados duas cores são predominantes, verde e azul. A parte em verde é resultante de interações fracas, enquanto a parte em azul de interações mais fortes. Como tivemos diversas adsorções trataremos cada MOF separadamente, a fim de trazer os resultados com mais clareza.

5.4.1 Adsorções MOF-74

Ao observar a figura 9, que representar as interações da MOF-74 com o gás H_2S, é possível notar que há uma interação mais forte entre o magnésio e o enxofre. O que favorece a adsorção de H_2S na MOF-74.

Figura 9 – IGMH da adsorção de H_2S na MOF-74



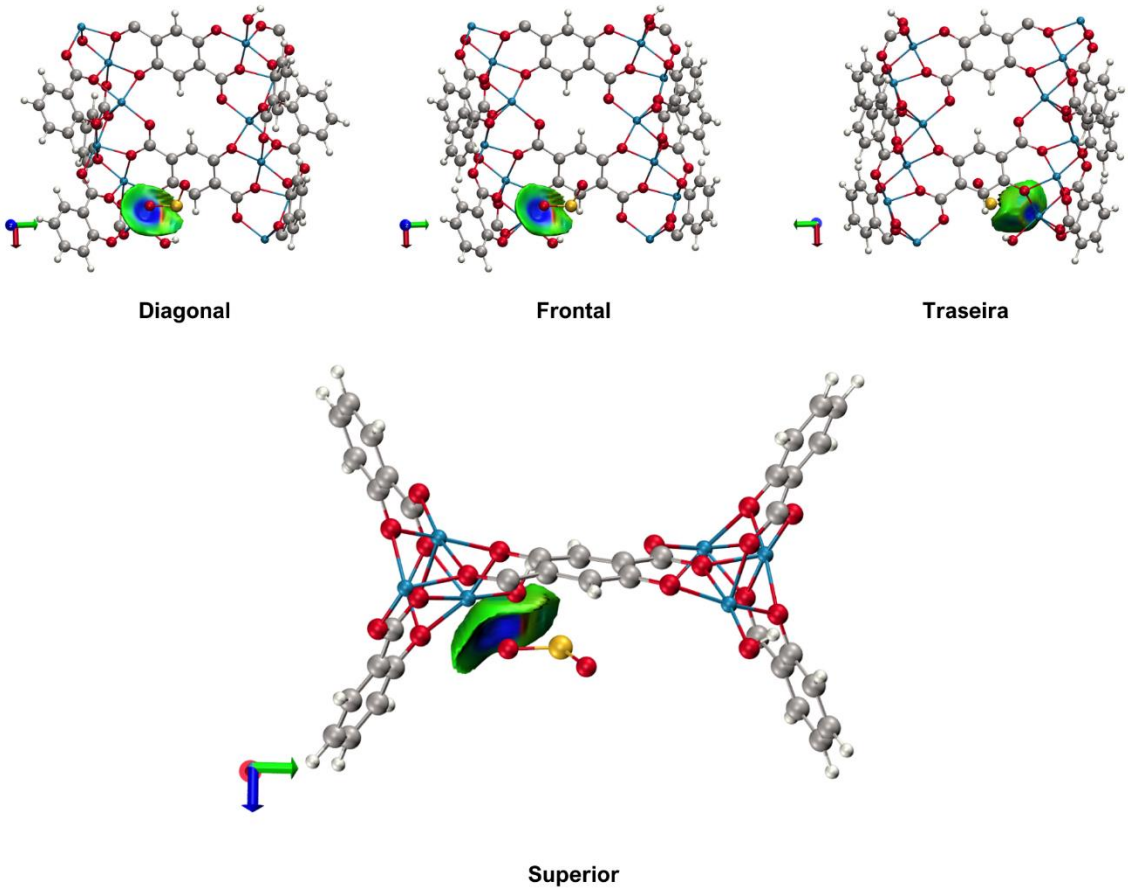
Fonte: imagens geradas pelo programa VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996)

A imagem corrobora com as informações fornecidas pelos cálculos feitos. Mostrando que a estrutura MOF-74 demonstra indícios que é possível capturar moléculas de H_2S em seus poros.

A figura 10 representa a adsorção de SO_2 na MOF-74. Os dados de IGMH demonstram que há a presença de uma interação entre o gás e a MOF-74, de forma mais intensa,

apresentando um leve tom avermelhado na área de interação, de repulsão oxigênio-oxigênio, mas com um grande centro azul da forma atrativa do oxigênio com o metal.

Figura 10 – IGMH da adsorção de SO_2 na MOF-74

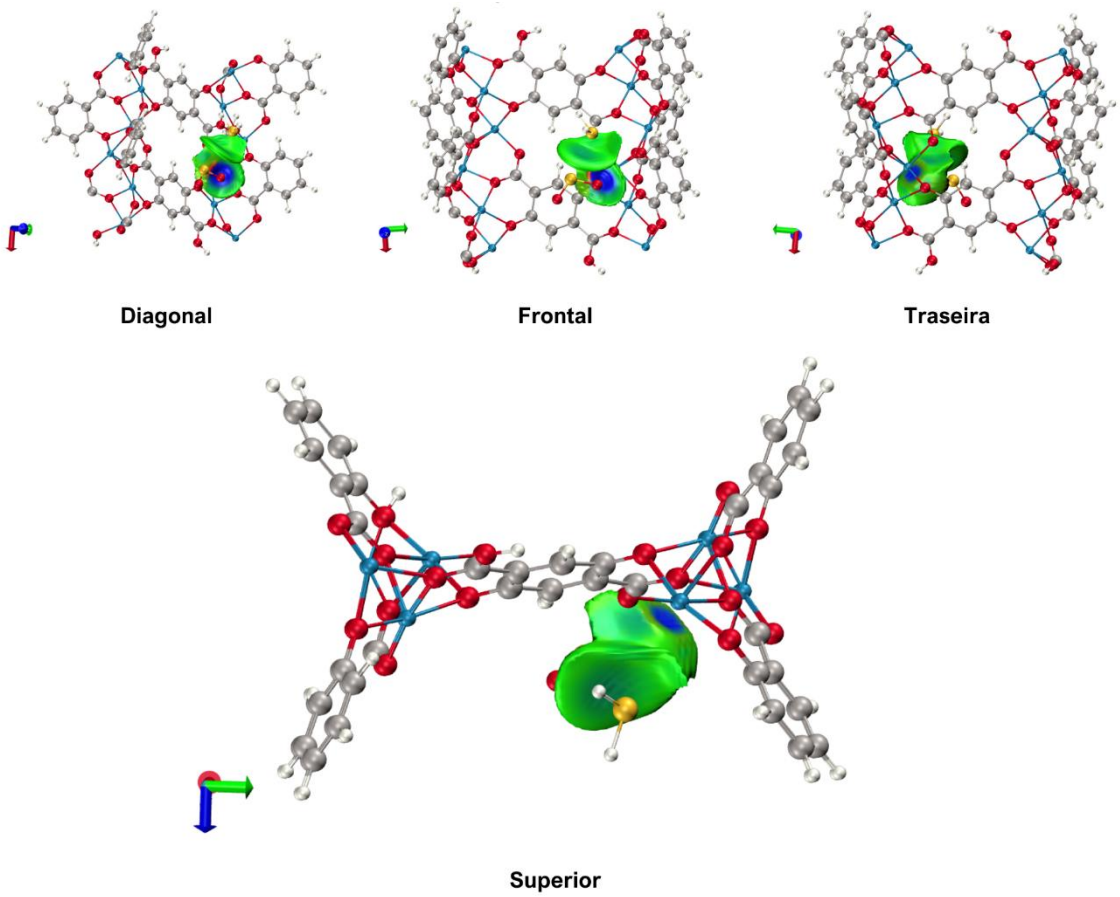


Fonte: imagens geradas pelo VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996)

Quando comparamos com a imagem da adsorção de H_2S na MOF-74, podemos ver a adsorção de SO_2 possui uma notável a diferença de coloração envolta do centro metálico, o que justificado pela distância obtida, transferência de carga que foram mencionados anteriormente. Tal diferença poder ser um resultado de uma preferência do centro metálico a nuvem eletrônica do oxigênio ao invés do hidrogênio.

O que é ressaltado pela Figura 11, a qual representa a adsorção do dímero na MOF-74 e expõe a mesma interação mais forte na parte azulada, semelhante ao do SO_2.

Figura 11 – IGMH da adsorção de $H_2S^{\cdots}SO_2$ na MOF-74



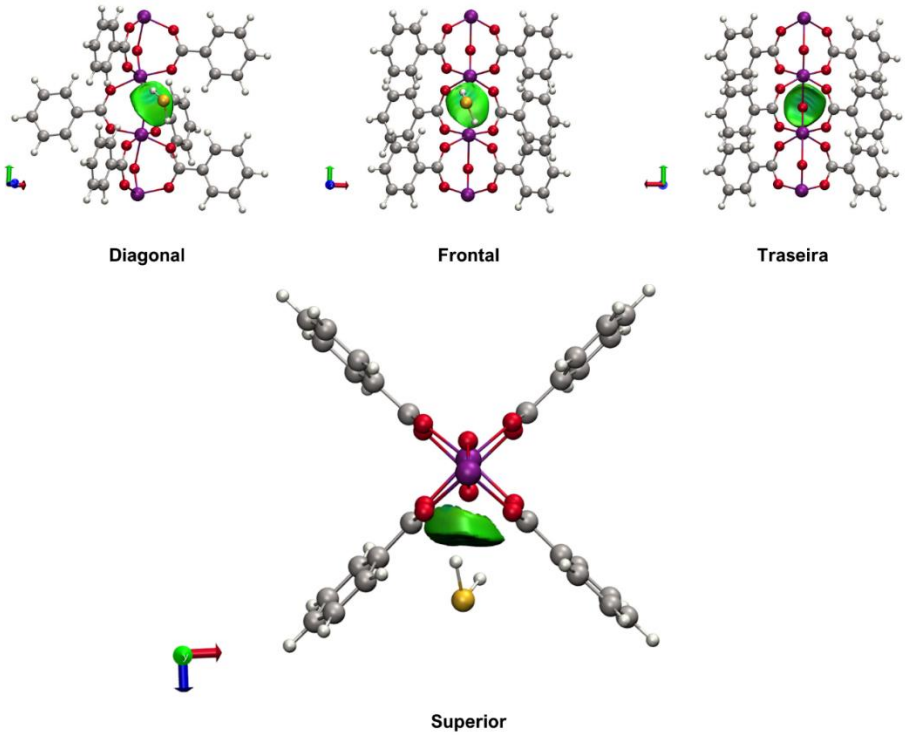
Fonte: imagens geradas pelo VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996)

Os resultados da adsorção do dímero apresentam uma coerência com as adsorções anteriores, descrevendo que há uma seletividade do gás SO_2 na adsorção do dímero. Ao longo de todas as adsorções padrões referentes às cargas, distâncias e energia podem ser identificados na MOF-74. Destacando a capacidade de adsorção gases, especialmente quando nos referimos ao SO_2 que teve resultados bem evidentes e claros, quanto à sua adsorção.

5.4.2 Adsorções MIL-47

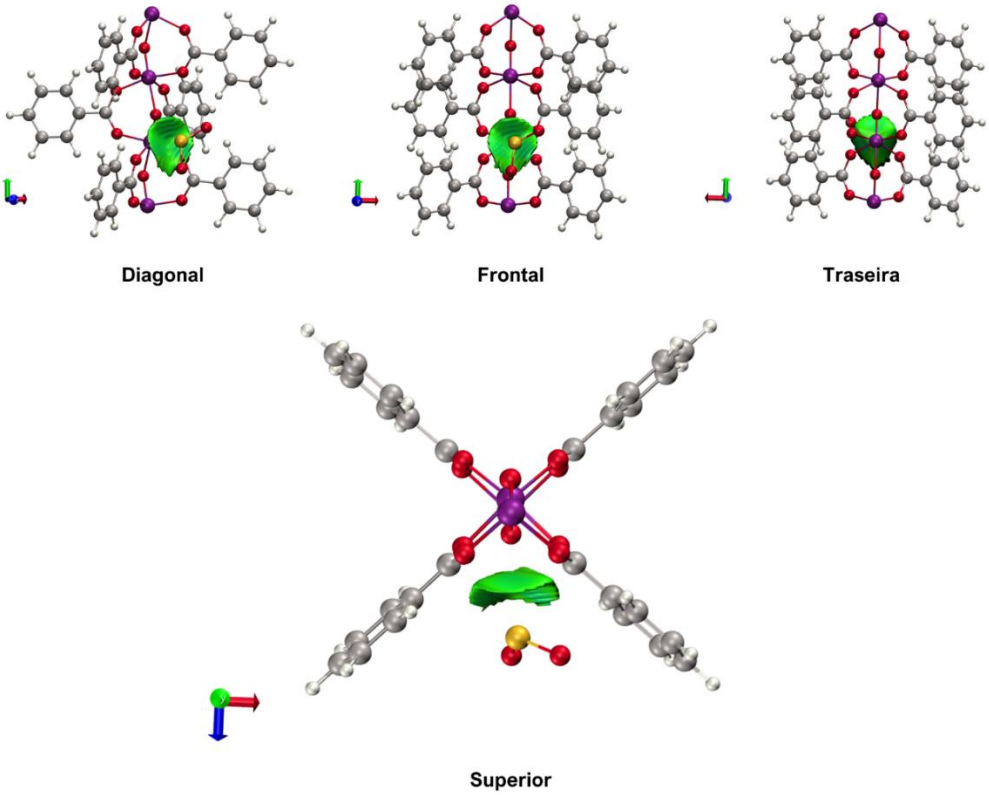
As imagens sugerem que há uma baixa interação entre o gás e a MIL-47, algo que pode ser evidenciado pela figura 12. Em que não há apenas uma área esverdeada entre as moléculas, o que indica a falta de interações significante fortes a para estabilizar o gás na superfície da MIL-47. O que justifica os grandes valores de distância e baixa energia de adsorção, obtidos. Outra observação interessante é que a interação da MIL-47 na adsorção do H_2S não se dá pelo enxofre e sim pelos hidrogênios, como foi indicado pelas distâncias. O mesmo ocorre na Figura 13, a interação ocorre mediante a interação V-S, como indicou as distâncias.

Figura 12 – IGMH da adsorção de H_2S na MIL-47



Fonte: imagens geradas pelo VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996)

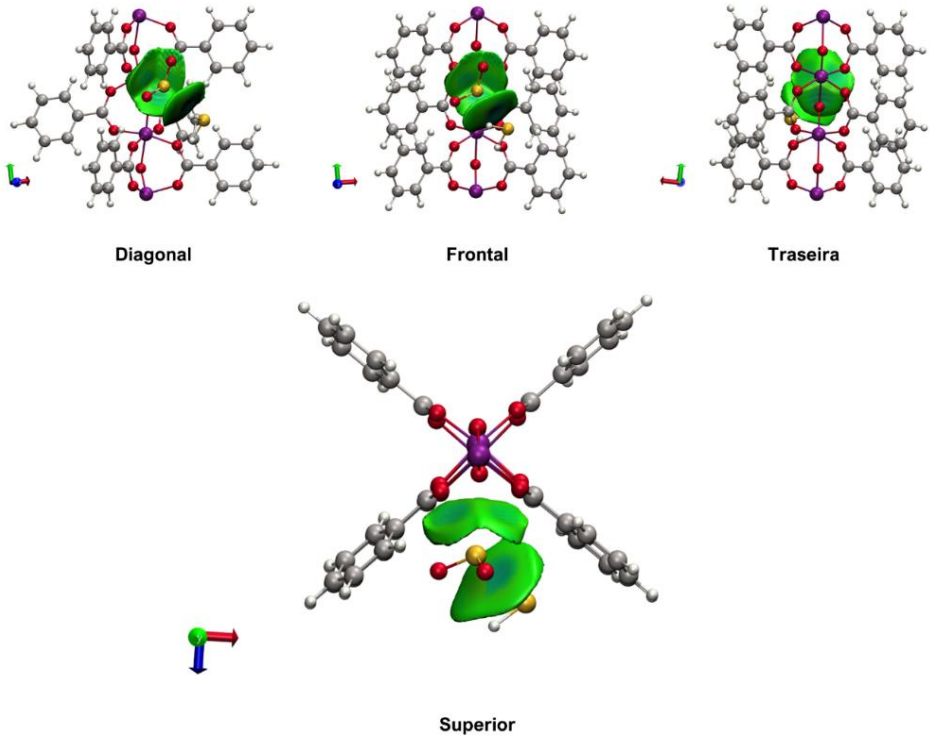
Figura 13 – IGMH da adsorção de SO2 na MIL-47



Fonte: imagens geradas pelo VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996)

O dímero segue o mesmo padrão, apresentando interações fracas entre os gases e também entre os gases e a MIL-47, como pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 – IGMH da adsorção de $H_2S\cdots SO_2$ na MIL-47



Fonte: imagens geradas pelo VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996)

As imagens da MIL-47 apresentam poucas evidências de que é possível adsorver H_2S, SO_2 e o dímero em seus poros. O que deixa clara as evidências indicadas pelos cálculos de Otimização e adsorção, ao juntar todas as informações, torna-se explicito que há um baixo nível de interação dos gases apresentados com a MIL-47. Um padrão que pode ser derivado da sua seletividade de compostos orgânicos, que foi citada em seu capítulo específico.

6. CONCLUSÃO

Quando nos referimos ao comportamento dos gases H_2S, SO_2 e o seu dímero nas MOFs estudadas, podemos afirmar que às características de adsorção desses gases na MIL-47, em relação à MOF-74, são bem fracas. A MOF-74, apresenta uma maior interação, especialmente para o SO_2 em sua superfície. Tendência que apresenta uma seletividade do dióxido de enxofre, mesmo quando analisamos os resultados de adsorção do dímero. Uma característica fundamental, para fomentar e abrir espaço para a discussão sobre a capacidade de capturar gases utilizando a MOF-74. Considerando isso, é possível sugerir novas tecnologias e formas de

capturar gases com a MOF-74.

Este estudo mostra de maneira evidente a importância de análises computacionais para poder prever propriedades e características de um sistema químico. A detecção dessas propriedades previamente, gera oportunidade para uma melhor escolha de área de análises e focos de investigação do sistema químico estudado. Este direcionamento, pode aprimorar e otimizar o tempo de pesquisa de novos materiais e método de captura de gases. Podendo gerar pontos de partida para o desenvolvimento de novas tecnologias que contribuam, tanto para a manutenção da atmosfera, terrestre quanto para o desenvolvimento industrial eficiente.

7. REFERÊNCIAS

ALCÁLCER, LUIS. **Introdução à química quântica computacional**. 1. ed. [s.l.] Instituto Superior Técnico, 2007. v. 1

AYESH, A. I. H2S and SO2 adsorption on Cu doped MoSe2: DFT investigation. **Physics Letters A**, v. 422, p. 127798, jan. 2022.

BARTHELET, K. et al. A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 2, p. 281, 18 jan. 2002.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1 set. 1988.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, n. 4, p. 553–566, 23 out. 1970.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 18 ago. 1980.

CHOE, J. H.; KIM, H.; HONG, C. S. MOF-74 type variants for CO_2 capture. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 14, p. 5172–5185, 2021.

COOK, R. L.; DE LUCIA, F. C.; HELMINGER, P. Molecular force field and structure of hydrogen sulfide: recent microwave results. **Journal of Molecular Structure**, v. 28, n. 2, p. 237–246, out. 1975.

DAS, A. et al. The H_2S Dimer is Hydrogen-Bonded: Direct Confirmation from Microwave Spectroscopy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 46, p. 15199–15203, 12 nov. 2018.

DENG, H. et al. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 336, n. 6084, p. 1018–1023, 25 maio 2012.

DENNINGTON, R.; KEITH, T. A.; MILLAM, J. M. **GaussView**. KansasSemichem Inc, , 2016.

DING, L.; YAZAYDIN, A. Ö. How Well Do Metal–Organic Frameworks Tolerate Flue Gas Impurities? **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 43, p. 22987–22991, 1 nov. 2012.

DOVESI, R. et al. **CRYSTAL17 User's Manual**. TorinoTheoretical Chemistry Group - University of Turin, , 20 abr. 2018a. . Acesso em: 1 out. 2024

DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, 4 jul. 2018b.

FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, 30 ago. 2013.

GARCÍA, F. C. **Desenvolvimento de sistema de baixo custo para o monitoramento da qualidade do ar**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 12 set. 2024.

GONÇALVES, C. F. **Novos materiais: síntese, crescimento e propriedades físicas**. **Universidade do Minho**, out. 2006.

GRANT GLOVER, T. et al. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 2, p. 163–170, jan. 2011.

GRIMME, S. 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**, v. 132, n. 15, 21 abr. 2010.

HENDERSON, T. M. et al. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 4, 28 jul. 2009.

HERZBERG, G. **Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecule**. Nova York: Van Nostrand, 1966. v. 3

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 8 maio 2003.

HUBER, K. P.; HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure**. Boston, MA: Springer US, 1979.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: Visual molecular dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, n. 1, p. 33–38, fev. 1996.

LAZARO, S. R. DE. **Estudo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO3 e Pb1-XMXTiO3 (M=Ca, Sr, Ba).** São Carlos - SP: Universidade Federal de São Carlos, 2007.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789,

15 jan. 1988.

LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276–279, nov. 1999.

LIMA, Í. P. DE. **Estudo teórico de espécies adsorvidas em ZnO envolvidas na síntese de metanol**. **Repositório Institucional da UnB** BrasíliaUniversidade de Brasília, , 7 nov. 2014.

LU, L. et al. An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1015, p. 64–71, jul. 2013.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 15 fev. 2012.

LU, T.; CHEN, Q. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems. **Journal of Computational Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 539–555, 30 mar. 2022a.

LU, T.; CHEN, Q. **Erratum to "Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems"**. , 26 out. 2022b.

MAGALHÃES, I. O. M.; CABRAL, B. J. C.; MARTINS, J. B. L. Ab Initio Approach to the Structure, Vibrational Properties, and Electron Binding Energies of H2S···SO2. **Molecules**, v. 28, n. 18, p. 6656, 16 set. 2023.

MARANA, N. L.; CASASSA, S. M.; SAMBRANO, J. R. Adsorption of NH_3 with Different Coverages on Single-Walled ZnO Nanotube: DFT and QTAIM Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 14, p. 8109–8119, 13 abr. 2017.

MINOT, C.; MARKOVITS, A. Introduction to theoretical approaches to chemisorption. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 424, n. 1–2, p. 119–134, fev. 1998.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007. v. 1

MOUSSA, J. E.; SCHULTZ, P. A.; CHELIKOWSKY, J. R. Analysis of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof density functional parameter space. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 20, 28 maio 2012.

MUNRO, J. M. et al. An improved symmetry-based approach to reciprocal space path selection in band structure calculations. **npj Computational Materials**, v. 6, n. 1, p. 112, 29 jul. 2020.

OLIVEIRA, D. V. et al. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 40, n. 27, p. 2364–2376, 15 out. 2019.

OLIVEIRA, A. A. B. DE. **Inventário das emissões atmosféricas na indústria siderúrgica**. **https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/11914** Rio de Janeiro, fev. 2024. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/11914>. Acesso em: 19 jan. 2025

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996.

RAMOS, J. M. T. D. A. **ESTUDO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICO VIBRACIONAL DE COMPLEXOS BIOINORGÂNICOS METAL: AMINOÁCIDOS, COM OS METAIS ZN, CD E NI**. Rio de Janeiro, Brazil: PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 18 jun. 2009.

ROSI, N. L. et al. Rod Packings and Metal−Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1504–1518, 1 fev. 2005.

SANTANA, A. M. **Poluição atmosférica e mudanças climáticas: suas influências na perda de biodiversidade**. **Repositório da produção científica e intelectual do SENAI CIMATEC**BahiaSENAI CIMATEC, , 29 mar. 2017.

THOMAS, S.; MAYR, F.; GAGLIARDI, A. Adsorption and sensing properties of SF6 decomposed gases on Mg-MOF-74. **Solid State Communications**, v. 363, p. 115120, 1 abr. 2023.

TODD A; KEITH, T. **AIMAll**. Overland Park KSTK Gristmill Software, , 2019.

UGLIENGO PIERO; VITERBO, D.; CHIARI GIACOMO. MOLDRAW: Molecular graphics on a personal computer. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 207, n. 1, p. 9–23, 1 jan. 1993.

VELA, A. et al. Improved constraint satisfaction in a simple generalized gradient approximation exchange functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 14, 14 abr. 2012.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1 ago. 1980.

WANG, X. et al. Applications of Material Institute Lavoisier (MIL) based materials as nano drug delivery carriers in biomedicine. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 517, p. 216040, out. 2024.

WIEME, J. et al. Exploring the Flexibility of MIL-47(V)-Type Materials Using Force Field Molecular Dynamics Simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 27, p. 14934–14947, 14 jul. 2016.

YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705–714, jun. 2003.

ZHENG, H. et al. Grain boundary properties of elemental metals. **Acta Materialia**, v. 186, p. 40–49, mar. 2020.