

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

Vinicius Gonçalves Souto Fontenelle

**EFEITO DA FUNCIONALIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DA MOF**

**UIO-66**

Belo Horizonte

2024

UFMG/ICEX/DQ. 1.615

D. 876

Vinicius Gonçalves Souto Fontenelle

**EFEITO DA FUNCIONALIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DA MOF  
UIO-66**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Guilherme Ferreira de Lima

Coorientador: Willian Ricardo Rocha

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

F683e Fontenelle, Vinicius Gonçalves Souto.  
2024 Efeito da funcionalização nas propriedades fotofísicas da MOF UiO-66 / Vinicius  
D Gonçalves Souto Fontenelle. 2024.  
98 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Guilherme Ferreira de Lima.  
Coorientador: Willian Ricardo Rocha.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 74-88.  
Apêndices: f. 89-98.

1. Físico-química – Teses. 2. Biofísica – Teses. 3. Fotocatálise – Teses. 4. Catalisadores – Teses. 5. Mecânica quântica – Teses. 6. Funcionais de densidade – Teses. 7. Efeito estufa (Atmosfera) – Teses. 8. Aquecimento global – Teses. 9. Redução (Química) – Teses. 10. Dióxido de carbono atmosférico – Teses. 11. Compostos organometálicos – Teses. I. Lima, Guilherme Ferreira de, Orientadora. II. Rocha, Willian Ricardo, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Efeito da Funcionalização nas Propriedades Fotofísicas da MOF UIO-66"****Vinicius Gonçalves Souto Fontenelle**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Guilherme Ferreira de Lima - Orientador  
UFMGProf. Willian Ricardo Rocha - Coorientador  
UFMGProf. Heitor Avelino de Abreu  
UFMGProf. Thiago Teixeira Tasso  
UFMG

Belo Horizonte, 08 de julho de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Professor do Magistério Superior**, em 08/07/2024, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 08/07/2024, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Teixeira Tasso, Professor do Magistério Superior**, em 08/07/2024, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Willian Ricardo Rocha, Professor do Magistério Superior**, em 08/07/2024, às 11:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3353256** e o código CRC **5B022FAD**.

## AGRADECIMENTOS

A conclusão desta dissertação contou com o apoio e a colaboração de muitas pessoas às quais sou muito grato.

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Prof. Guilherme Ferreira de Lima, que me orienta desde a graduação. Sua orientação, paciência e experiência foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e para minha trajetória até aqui.

Ao meu coorientador, Prof. Willian Ricardo Rocha, que aceitou se juntar ao projeto no mestrado, sou grato pela valiosa contribuição, pelo apoio contínuo ao longo da pesquisa e pela confiança.

Agradeço à minha família, especialmente aos meus pais Pedro e Gabriela, pelo suporte constante. Também agradeço aos meus avós, cujo incentivo sempre foi muito importante para mim.

Aos meus colegas de laboratório pela colaboração e apoio durante esta jornada, pela troca de conhecimento e pelos momentos de descontração no laboratório.

Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES, FAPEMIG e INCT-Acqua, pelo financiamento da pesquisa.

Finalmente, ao departamento de química e ao programa de pós-graduação da UFMG pela oportunidade.

A todos, meu sincero obrigado.

## RESUMO

Diante dos desafios ambientais enfrentados nos dias de hoje, provocados pelo aumento constante nas emissões de gases de efeito estufa, especialmente o CO<sub>2</sub>, torna-se crucial desenvolver métodos sustentáveis para mitigar os impactos ambientais e sociais causados. Uma alternativa para a diminuição do CO<sub>2</sub> na atmosfera é a reação de redução fotocatalítica dessa molécula em compostos de fração C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>, a partir da luz solar. Essa estratégia possibilita, além da diminuição do CO<sub>2</sub> na atmosfera, transformar um poluente em produtos de alto valor agregado. Por ser uma molécula com uma energia de ligação muito elevada e considerada muito estável, é imprescindível a presença de um catalisador para a reação ocorrer. Para um material ser utilizado como fotocatalisador, é necessário que ele absorva a maior quantidade de luz solar possível, otimizando assim a utilização da luz solar como fonte primária de energia. As redes metalorgânicas (MOFs) aparecem como materiais promissores para essa função. Esses materiais são constituídos por cátions metálicos e ligantes orgânicos que formam um sólido poroso com uma elevada área superficial e uma estrutura facilmente modificada. Um dos principais diferenciais das MOFs como fotocatalisadores é que, particularmente, os ligantes orgânicos, desempenhando o papel de antenas, têm a capacidade de captar luz para gerar elétrons fotoinduzidos, reduzindo diretamente o dióxido de carbono. Particularmente, a MOF UiO-66 é um material largamente utilizado por apresentar uma estabilidade térmica considerável. Porém, essa MOF não apresenta atividade óptica satisfatória para ser utilizada como fotocatalisador. A funcionalização dessa MOF com a inserção de grupos funcionais (NH<sub>2</sub>) e moléculas ricas em elétrons (ferroceno) é uma estratégia interessante para potencializar esse material como catalisador. Neste trabalho, foram investigadas computacionalmente as MOFs UiO-66, NH<sub>2</sub>-UiO-66 e NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc para avaliar as propriedades estruturais, eletrônicas e fotofísicas desses materiais, com o objetivo de avaliar o potencial desses materiais como catalisadores para a reação de redução do dióxido de carbono. Os resultados obtidos indicam que a funcionalização e a introdução de defeitos nas MOFs podem desempenhar um papel importante na melhoria da eficiência fotocatalítica para a redução de CO<sub>2</sub>, sendo possível observar nitidamente efeitos positivos da inserção do ferroceno e do grupo amino às estruturas.

**Palavras-chave:** redes metalorgânicas; fotocatalise; DFT; estado excitado.

## ABSTRACT

Given the contemporary environmental challenges, such as global warming and ocean acidification, caused by the constant increase in greenhouse gas emissions, particularly CO<sub>2</sub>, it is crucial to develop sustainable methods to mitigate these environmental and social impacts. One alternative for reducing atmospheric CO<sub>2</sub> is the photocatalytic reduction of this molecule using solar energy. This strategy not only reduces atmospheric CO<sub>2</sub> but also transforms a pollutant into high-value-added products. Due to the high bond energy and stability of CO<sub>2</sub>, the presence of a catalyst is essential for the reaction to occur. For a material to be used as a photocatalyst, it must absorb as much solar energy as possible, thereby optimizing the use of solar energy as the primary energy source. Metal-organic frameworks (MOFs) are promising materials for this purpose. These materials consist of metal cations and organic ligands that form a porous solid with a high surface area and easily modifiable structure. One of the main advantages of MOFs as photocatalysts is that the organic ligands, acting as antennas, can capture light to generate photoinduced electrons, directly reducing carbon dioxide. Specifically, the MOF UiO-66 is widely used due to its considerable thermal stability. However, this MOF does not exhibit sufficient optical activity to be used as a photocatalyst. Functionalizing this MOF by incorporating functional groups (NH<sub>2</sub>) and electron-rich molecules (ferrocene) is an interesting strategy to enhance its catalytic potential. In this study, the MOFs UiO-66, NH<sub>2</sub>-UiO-66, and NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc were computationally investigated to assess the structural, electronic, and photophysical properties of these materials, with the objective of evaluating their potential as catalysts for the reduction of carbon dioxide. The results indicate that the functionalization and introduction of defects in the MOFs can play a crucial role in improving the photocatalytic efficiency for CO<sub>2</sub> reduction, clearly showing positive effects from the incorporation of ferrocene and amino groups into the structures.

**Keywords:** metal-organic frameworks; photocatalysis; DFT; excited states.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES:

Figura 1: Consumo energético global por fontes de energia em quatrilhões de BTU. Adaptado de YONG <i>et.al</i> <sup>12</sup> .....	12
Figura 2: Emissões de CO <sub>2</sub> por tipo de combustível. Adaptado de YONG <i>et.al</i> <sup>12</sup> .....	12
Figura 3: A) Esquema representando a fotossíntese natural, B) Esquema representando a fotossíntese artificial. Retirado de OSTERLOF <i>et.al</i> <sup>19</sup> .....	13
Figura 4: Ciclo de liberação e armazenamento do H <sub>2</sub> , através da reação do ácido fórmico .....	15
Figura 5: ciclo catalítico para carbonilação do metanol a partir de complexos de irídio. Retirado de SUNLEY <i>et al</i> <sup>52</sup> .....	17
Figura 6: Semicondutores utilizados como foto catalisadores na reação fotocatalítica do dióxido de carbono. Adaptado de OLA <i>et.al</i> <sup>71</sup> .....	17
Figura 7: Esquema demonstrando o princípio básico da reação de CO <sub>2</sub> RR na presença de um fotocatalisador. Retirado de XIE <i>et.al</i> <sup>72</sup> .....	19
Figura 8: a) Representação de algumas SBUs com diferentes pontos de extensão e geometria. b) Exemplos de ligantes orgânicos utilizados para a construção de MOFs.....	21
Figura 9: Representação da série isoreticular da MOF-5 (IRMOF-1), IRMOF-8, IRMOF-10, IRMOF-12 IRMOF-14, IRMOF-16. ....	22
Figura 10: Redes metalorgânicas atuando como fotocatalisadores. ....	23
Figura 11: Representação da aplicação física da aproximação LDA. A densidade de energia $\epsilon$ em um elemento de volume infinitesimal em uma posição $r$ é dada pela densidade de energia de um sistema referência com densidade uniforme $\rho$ . Adaptado de ULLRICH <i>et al.</i> <sup>141</sup>	32
Figura 12: a) Representação de uma função de onda com a atuação de um potencial Coulombiano e b) Descrição da função de onda a partir de um pseudopotencial descrevendo os elétrons de caroço. Figura retirada da referência <sup>165</sup> .....	37
Figura 13a) Estrutura da MOF UiO-66 com o recorte da célula unitária; b) Célula unitária da MOF UiO-66; c) Célula unitária da MOF UiO-66 com representação de átomos adicionais a fim de melhor visualização. A legenda dos átomos apresenta os átomos presentes em todas as MOFs estudas no trabalho. ....	38
Figura 14: a) Estrutura da NH <sub>2</sub> -UiO-66 e sua célula unitária com representação de átomos adicionais a fim de melhor visualização; b) Estrutura da NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc e sua célula unitária com representação de átomos adicionais a fim de melhor visualização.....	39
Figura 15: a) Estrutura da MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66, ilustrando a conexão do ligante orgânico BDC com os átomos do cluster Zr-O. b) Estrutura da MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc, ilustrando a conexão da molécula de Ferroceno e do grupo metila com o cluster Zr-O. ....	40
Figura 16: Distribuição eletrônica do Fe <sup>2+</sup> de acordo com a TCC considerando: a) Ligante de campo forte e b) Ligante de campo fraco. ....	42
Figura 17: Modelagem das aproximações moleculares. Modelo a) estrutura coordenada completamente com os ligantes orgânicos. Modelo b) estrutura com 2 ligantes orgânicos em sua estrutura. ....	43
Figura 18: Modelo molecular 1 das MOFs: a) UiO-66; b) NH <sub>2</sub> -UiO-66; c) NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc. ....	44
Figura 19: Modelo molecular 2 das MOFs: a) UiO-66; b) NH <sub>2</sub> -UiO-66; c) NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc. ....	44
Figura 20: Configuração eletrônica dos sistemas moleculares no estado fundamental e nos estados excitados. ....	46
Figura 21: Mecanismo simplificado para formação de HCOOH e CO. Adaptado de ZHOU <i>et.al</i> <sup>178</sup> .....	47

Figura 22: Modelos periódicos e moleculares de: a) MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc sem defeitos; b) MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc com defeito saturando o cluster com o grupo OH; c) MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc removendo uma das ligações do grupo CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> . .....	48
Figura 23: Demonstração do método de análise de cargas CHELPG. Retirado de Lu. Et al. <sup>182</sup> .....	49
Figura 24: Estrutura inicial e otimizada para a adsorção do CO <sub>2</sub> na MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66.54	
Figura 25: Gráfico de densidade de estado para as MOFs NH <sub>2</sub> -UiO-66 e NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc. ....	56
Figura 26: Gráfico das estruturas de bandas das MOFs NH <sub>2</sub> -UiO-66 e NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc respectivamente. ....	58
Figura 27: Orbitais de fronteira dos modelos moleculares das MOFs: UiO-66, NH <sub>2</sub> -UiO-66 e NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc .....	59
Figura 28: Distribuição eletrônica dos orbitais de fronteira para as diferentes multiplicidades. ....	63
Figura 29: Espectro de absorção da MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc, utilizando diferentes funcionais de troca e correlação.....	65
Figura 30: Espectro de absorção das MOFs: UiO-66, NH <sub>2</sub> -UiO-66 e NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc. 66	
Figura 31: Orbitais naturais de transição (NTOs) para as MOFs: NH <sub>2</sub> -UiO-66 e NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc. ....	67
Figura 32: NTOs dos orbitais de fronteira para a MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc nas multiplicidades singleto, tripleto e quinteto. ....	69
Figura 33: Adsorção do CO <sub>2</sub> na MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66 com seus respectivos defeitos. ....	70
Figura 34: Estado de transição para a formação de HCOO <sup>*</sup> . ....	71
Figura 35 : Estrutura inicial e otimizada para a adsorção do CO <sub>2</sub> na MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc. ....	89
Figura 36: Estrutura inicial e otimizada para a adsorção do CO <sub>2</sub> na MOF UiO-66. ....	89
Figura 37: Adsorção de CO <sub>2</sub> na MOF UiO-66 com a molécula adsorvida perto do átomo de zircônio .....	90
Figura 38: Adsorção de CO <sub>2</sub> na MOF UiO-66 com a molécula adsorvida perto do anel aromático do ligante BDC .....	90
Figura 39: Adsorção de CO <sub>2</sub> na MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66 com a molécula adsorvida perto do átomo de zircônio .....	91
Figura 40: Adsorção de CO <sub>2</sub> na MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66 com a molécula adsorvida perto do anel aromático do ligante BDC .....	91
Figura 41: Adsorção de CO <sub>2</sub> na MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc com a molécula adsorvida perto do átomo de zircônio .....	91
Figura 42 : Adsorção de CO <sub>2</sub> na MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc com a molécula adsorvida perto da molécula de Ferroceno.....	92
Figura 43: Densidade de estados calculada a partir de cálculos DFT para a MOF UiO-6693	
Figura 44: Estrutura de bandas da MOF UiO-66 .....	94
Figura 45: Orbitais internos da MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc no estado fundamental. ....	95
Figura 46: Espectro de absorção da MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc calculados por TD-DFT e obtido experimentalmente.....	96
Figura 47: NTOs dos orbitais mais internos que possuem uma pequena influência no espectro de absorção da MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc.....	97
Figura 48: Pontos críticos dos modelos defeituosos da MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc. ....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reações de redução da molécula de CO <sub>2</sub> e seus potenciais de redução. ....	15
Tabela 2: Parâmetros de cálculo para as estruturas das MOFs.....	41
Tabela 3: Diferença de energia dos sistemas da MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc com os elétrons do átomo de ferro totalmente emparelhados e com os elétrons desemparelhados. ....	51
Tabela 4: Propriedades estruturais das MOFs UiO-66, NH <sub>2</sub> -UiO-66 e NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc.	52
Tabelas 5: Energias de adsorção (E <sub>ads</sub> ) e as distâncias da molécula de CO <sub>2</sub> com os átomos das redes metalorgânicas UiO-66, NH <sub>2</sub> -UiO-66, NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc.....	55
Tabelas 6: Energias no ponto da MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc para diferentes multiplicidades.	62

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	<b>11</b>
1.1 Aspectos Ambientais .....	11
1.2 Fotoredução do CO <sub>2</sub> .....	14
1.3 Fotocatalisadores .....	17
1.4 Redes Metalorgânicas .....	20
1.5 MOFs como fotocatalisadores .....	22
1.6 MOFs baseadas no cluster Zr-O .....	24
<b>2. Métodos Teóricos</b> .....	<b>26</b>
2.1 Fundamentos da mecânica quântica .....	26
2.1.1 Separação de Bohr Oppenheimer .....	27
2.2 Teoria do Funcional da Densidade.....	29
2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn.....	29
2.2.2 Equações de Kohn-Sham .....	30
2.2.3 Funcionais de Troca e Correlação .....	31
2.3 Teoria do funcional da densidade dependente do tempo .....	33
2.4 Sistemas Periódicos .....	34
2.4.1 Condições Periódicas de contorno .....	34
2.4.2 Ondas Planas .....	36
2.4.3 Pseudopotenciais .....	37
<b>3. Métodos Computacionais</b> .....	<b>38</b>
3.1 Sistemas Periódicos .....	38
3.2 Modelos Moleculares .....	43
3.2.1 Cálculos no estado excitado .....	45
3.3 Estados de Transição .....	47
3.4 Defeitos na MOF NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc .....	47
3.5 Análises topológicas e eletrônicas .....	48
<b>4. Resultados</b> .....	<b>51</b>
4.1 Sistemas Periódicos .....	51
4.2 Modelos Moleculares.....	59
4.3 Estruturas defeituosas .....	69
<b>5. Conclusões e perspectivas</b> .....	<b>73</b>
<b>Referências</b> .....	<b>74</b>
<b>Apêndices</b> .....	<b>89</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Aspectos Ambientais

No contexto do rápido e incessante avanço tecnológico, é observado um aumento constante nas emissões dos gases efeito estufa, especialmente o CO<sub>2</sub>, ao longo dos anos.<sup>1</sup> Esse aumento tem alcançado níveis recordes recentemente. Essa elevação progressiva está provocando uma perturbação no equilíbrio natural desses gases, resultando em consequências ambientais graves, como o aumento da temperatura global, o derretimento das calotas polares, a acidificação dos oceanos e diversas consequências que afetam diretamente a saúde da população e a existência de outras espécies.<sup>2</sup> Os principais gases do efeito estufa que têm impactado negativamente o planeta terra são o metano (CH<sub>4</sub>), os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Embora o metano e os óxidos de nitrogênio sejam mais potentes que o CO<sub>2</sub> no aquecimento global, o dióxido de carbono fica presente na atmosfera por muito mais tempo, além de ser o principal produto na queima de combustíveis fósseis.<sup>3</sup>

No panorama atual, o consumo e produção de energia são as maiores fontes de contribuição para a emissão de gases na atmosfera, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis. Esse consumo de energia inclui especialmente o setor de transporte e eletricidade.<sup>4</sup> Assim, ao longo das últimas décadas, várias estratégias de mitigação têm sido delineadas.<sup>5</sup> No entanto, mesmo com as medidas propostas no Acordo de Paris, os níveis de dióxido de carbono continuam a crescer anualmente.<sup>6</sup> Diante desse crescimento incessante, se não houver uma mudança drástica no comportamento global e na implementação de novas estratégias, a tendência é que esses índices continuem a aumentar até meados de 2100.<sup>7</sup>

A partir da resolução estabelecida na COP 27, em Paris, na qual foi determinado o objetivo de limitar o aumento médio da temperatura global abaixo de 2°C, visando reduzi-lo ainda mais para 1,5°C,<sup>8</sup> espera-se um notável aumento na transição da matriz energética para fontes renováveis até 2030.<sup>9</sup> Esse impulso será fundamental para conduzir a transição global rumo a sistemas energéticos que não dependam de combustíveis fósseis, idealmente alcançando essa meta até meados do século.<sup>10</sup> Portanto, essa necessidade vem mobilizando o mundo científico para o desenvolvimento de técnicas sustentáveis na produção energética.

No primeiro trimestre do ano de 2023, o Brasil registrou o maior marco em sua história de produção de energia limpa.<sup>11</sup> No entanto, em escala global, apesar do crescente número de usinas de energia eólica, hidrelétrica e solar, a demanda por produtos baseados em carbono

continua a aumentar ano após ano. A figura 1 e a figura 2 apresentam, respectivamente, o consumo global de energia por tipo de combustível e as emissões de CO<sub>2</sub> associadas a cada fonte de energia.<sup>12</sup>

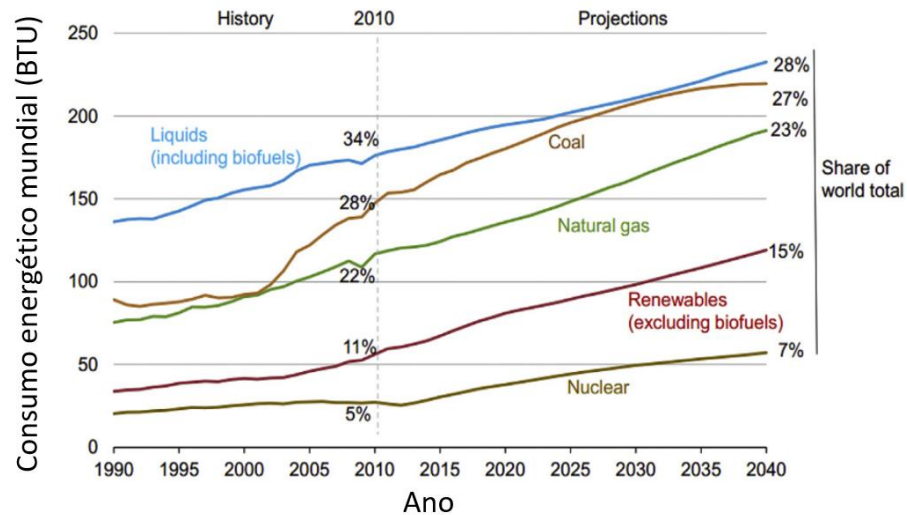


Figura 1: Consumo energético global por fontes de energia em quatrilhões de BTU. Adaptado de YONG *et.al*<sup>12</sup>

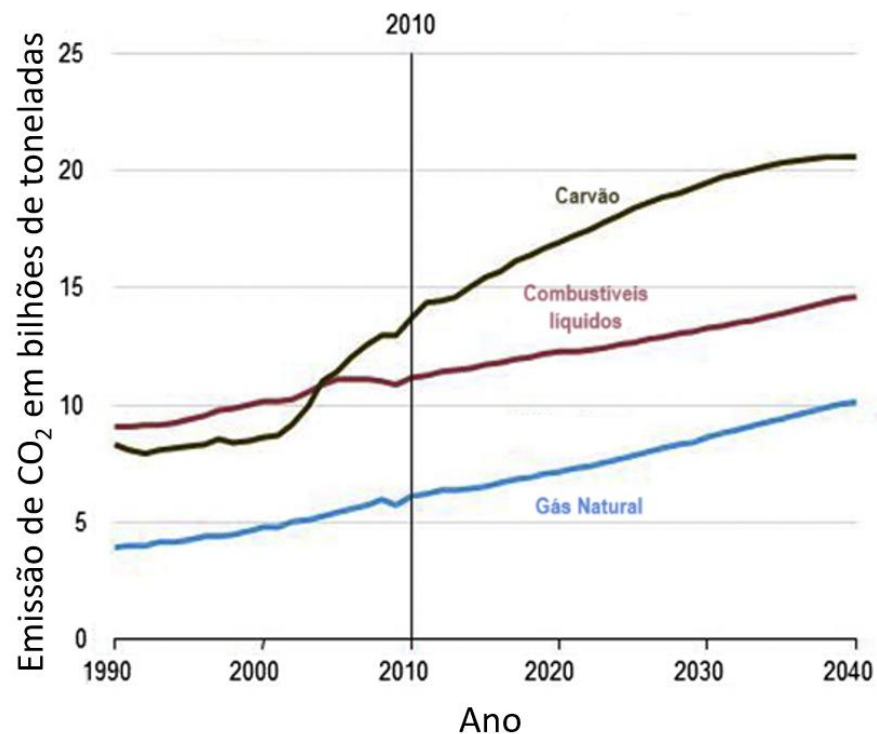


Figura 2: Emissões de CO<sub>2</sub> por tipo de combustível. Adaptado de YONG *et.al*<sup>12</sup>

Além da mudança na matriz energética, é crucial explorar o potencial do dióxido de carbono como matéria prima na produção de substratos mais valiosos e úteis. Essa abordagem

não apenas reduziria as emissões de gases do efeito estufa, mas também transformaria o CO<sub>2</sub> de um poluente ambiental em um recurso valioso para a indústria. Ao fazer isso, além de mitigar as mudanças climáticas globais, gera uma economia circular mais eficiente e sustentável, onde o CO<sub>2</sub> seria reutilizado para gerar produtos de alto valor agregado. Uma das técnicas promissoras para essa redução é, a partir de conversão química que, permitindo reduzir o CO<sub>2</sub> para produzir produtos químicos de alto valor industrial.<sup>13,14</sup> Nos últimos anos, diversas estratégias para a conversão de CO<sub>2</sub> vem sendo exploradas incluindo processos catalíticos,<sup>15</sup> eletrocatalíticos<sup>16</sup> e fotocatalíticos<sup>17</sup>. A redução fotocatalítica se destaca por utilizar a luz solar como fonte primária de energia para a conversão desse composto em produtos de alto valor de mercado como o metano, metanol, etanol e outros compostos. Além disso, a fotoredução desse composto juntamente com a água com a utilização de um catalisador heterogêneo, processo conhecido como fotossíntese artificial, pode perfeitamente simular a fotossíntese natural e alcançar a produção de combustíveis e produtos químicos de alto valor.<sup>18</sup> Portanto esse processo artificial fotossintético apesar de enfrentar desafios complexos em relação à termodinâmica e cinética, tem se mostrado umas das melhores estratégias para lidar com essas duas questões ambientais: a mudança climática global e a potencial escassez de energia.<sup>19</sup> Sua grande vantagem reside na ausência de emissão adicional de CO<sub>2</sub> para a atmosfera durante o processo, e na utilização abundante da luz solar como fonte primária de energia renovável. A figura 3 ilustra a diferença entre a fotossíntese natural e a fotossíntese artificial.

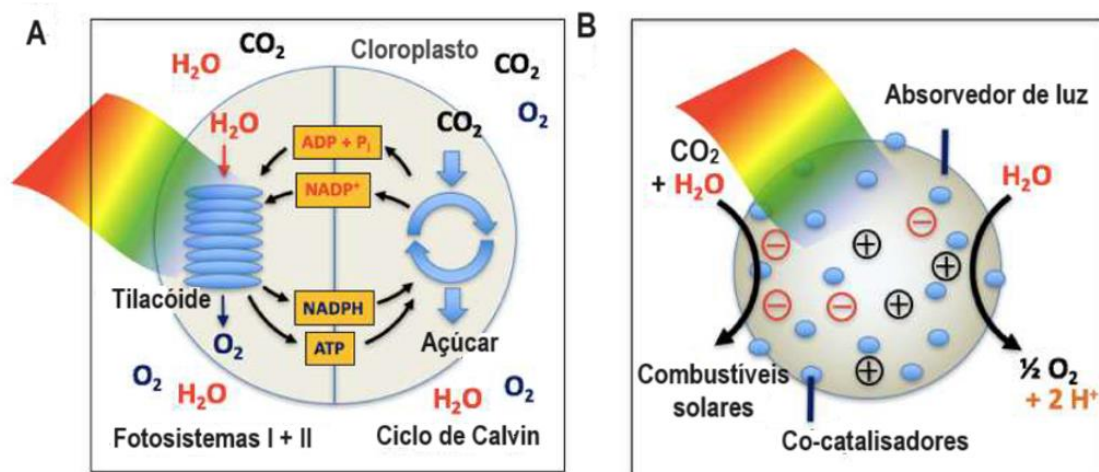


Figura 3: A) Esquema representando a fotossíntese natural, B) Esquema representando a fotossíntese artificial. Retirado de OSTERLOF *et.al*<sup>19</sup>

## 1.2 Fotoredução do CO<sub>2</sub>

A redução fotocatalítica do dióxido de carbono é altamente promissora, porém enfrenta vários obstáculos tecnológicos significativos, principalmente devido à notável estabilidade da molécula de CO<sub>2</sub>. A alta energia da ligação C=O, que é cerca de 750 kJ mol<sup>-1</sup>,<sup>20-22</sup> comparado com as ligações C-C (336 kJ mol<sup>-1</sup>), C-O (327 kJ mol<sup>-1</sup>) e C-H (414 kJ mol<sup>-1</sup>) torna essa molécula estável e, portanto, uma baixa taxa de conversão,<sup>23,24</sup> além de não apresentar atividade óptica na região do UV e visível,<sup>25</sup> exigindo condições de temperatura e pressão elevadas para iniciar o seu mecanismo de reação. Portanto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos é um aspecto fundamental para o avanço desse processo.<sup>26</sup> A partir da escolha de um catalisador adequado e utilizando luz solar como fonte energética, a molécula de dióxido de carbono pode ser reduzida em combustíveis de frações C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>, como CO, HCOOH, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e HCHO.<sup>27-32</sup>

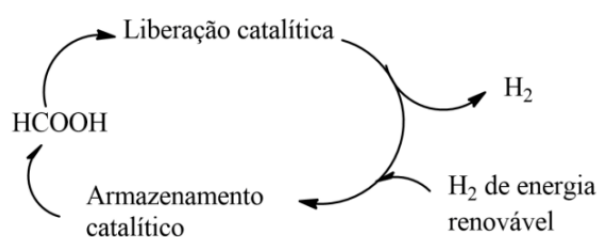
A reação fotocatalítica de redução do CO<sub>2</sub> envolve vários aspectos importantes, como a absorção de luz, a separação e transferência de cargas (elétrons e buracos), e a adsorção e conversão do CO<sub>2</sub>.<sup>33</sup> Durante esse processo, o material catalisador é excitado pela radiação, gerando elétrons que são transferidos para sua superfície.<sup>34</sup> Uma transferência subsequente desses elétrons para longe da superfície aceleram o processo de separação dos pares elétron-buraco, prevenindo a recombinação das cargas fotogeradas.<sup>35</sup> Além disso, os sítios ativos na superfície do catalisador podem aumentar a energia de adsorção das moléculas de CO<sub>2</sub>, diminuindo, conseqüentemente, a barreira energética da reação de redução.<sup>36</sup>

No entanto, a reação de redução dessa molécula envolvendo a transferência de apenas um elétron é termodinamicamente desfavorável, devido ao potencial redox CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (1,28 eV).<sup>37</sup> Porém, as reações de redução envolvendo processos multieletrônicos são relativamente favoráveis, devido aos menores valores de potenciais redox, que já são praticados em alguns sistemas para esse tipo de reação, como é possível observar na tabela 1.<sup>38-40</sup> Esse processo de redução da molécula requer geralmente, um composto chamado de sacrificante, que servirá como fonte de prótons para a reação. Uma das alternativas mais viáveis e promissoras é utilizar a água como fonte de prótons. Portanto, esse conjunto de semirreações envolvidas na redução do CO<sub>2</sub> são reações multieletrônicas assistidas por prótons que ocorrem simultaneamente com a oxidação da água. O conjunto de semirreações envolvidas no processo de redução do CO<sub>2</sub> com a presença de H<sub>2</sub>O para a formação de compostos C<sub>1</sub> estão representadas na tabela 1, juntamente com os respectivos potenciais redox.<sup>41</sup>

Tabela 1: Reações de redução da molécula de CO<sub>2</sub> e seus potenciais de redução. Adaptado de <sup>41</sup>

Reação	Produto	Potencial Redox (eV)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{HCOOH}$	Ácido Fórmico	$E = - 0,61$
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Monóxido de carbono	$E = - 0,53$
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	Formaldeído	$E = - 0,48$
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Metanol	$E = - 0,38$
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Metano	$E = - 0,24$

A partir dos valores da tabela, é possível observar que todos os produtos da redução do dióxido de carbono possuem potenciais redox negativos. Isso indica que a formação de todos esses produtos a partir da molécula de CO<sub>2</sub> é termodinamicamente favorável. Dentre eles, o ácido fórmico (FA), se destaca como um produto significativo na reação de redução do CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>RR) e é um composto que possui potencial para ser produzido em larga escala industrialmente.<sup>42,43</sup> O ácido fórmico demonstra características vantajosas, como baixa toxicidade, biodegradabilidade<sup>44</sup> e sua capacidade de ser obtido a partir de biomassa, tornando um produto de alto valor para o Brasil. Além disso, apresenta uma capacidade volumétrica de armazenamento de hidrogênio alta,<sup>45</sup> acima dos outros compostos armazenadores de hidrogênio, podendo ser facilmente dehidrogenado para a produção de H<sub>2</sub>. A figura 3 mostra um esquema contendo ciclo de formação e liberação do ácido fórmico.

Figura 4: Ciclo de liberação e armazenamento do H<sub>2</sub>, através da reação do ácido fórmico

Devido à sua notável cinética de reação, o ácido fórmico tem se destacado com uma promissora opção para o armazenamento de hidrogênio, capaz de impulsionar os veículos com células de combustível de hidrogênio nos próximos anos.<sup>46</sup> Atualmente, a produção desse composto ultrapassou a marca de 700 mil toneladas gerando um faturamento superior a 1,6 bilhões de dólares, com a expectativa de atingir quase 4 bilhões até o ano de 2030.<sup>47</sup> A principal rota de produção do ácido fórmico é a partir da reação do metanol (CH<sub>3</sub>OH) com monóxido de

carbono (CO) para gerar metanoato de metila ( $C_2H_4O_2$ ), que ao ser hidrolisado gera o ácido fórmico (figura 4)<sup>45,48</sup>. Todos esses processos químicos envolvendo essa produção de FA estão associados com uma emissão de  $CO_2$  considerável.<sup>49</sup> Portanto, o uso da energia solar como fonte primária para a foto redução do  $CO_2$  para produção de FA é um método valioso para controlar os níveis de  $CO_2$  na atmosfera.<sup>50</sup>

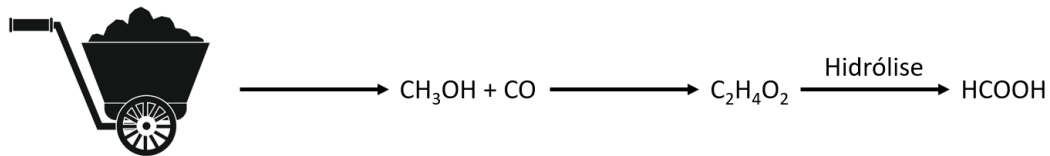


Figura 4: Atual método de produção industrial do ácido fórmico a partir de matéria prima não renovável. Adaptado de CHEN *et.al*<sup>45</sup>

Como observado na tabela 1, a reação de redução do  $CO_2$  envolvendo dois elétrons, além da formação de ácido fórmico, também pode gerar como produto o monóxido de carbono (CO). Apesar de ser extremamente prejudicial a presença desse composto na atmosfera, o CO pode ser utilizado na indústria química como produto de partida em várias aplicações.<sup>51</sup> Um dos principais processos industriais envolvendo essa molécula é o chamado processo cativa, que é uma rota para a produção de ácido acético a partir da carbonilação do metanol, em que o CO é utilizado para sintetizar os catalisadores de irídio utilizados nesse processo,<sup>52</sup> ilustrado na figura 5. Além disso, o monóxido de carbono é um agente redutor eficiente e importante matéria prima para a síntese de diversos produtos químicos orgânicos e intermediários.<sup>53</sup> Outras aplicações em potencial para essa molécula é a produção de compostos carbonílicos a partir de sua reação com metais como níquel e cobalto.<sup>54</sup>

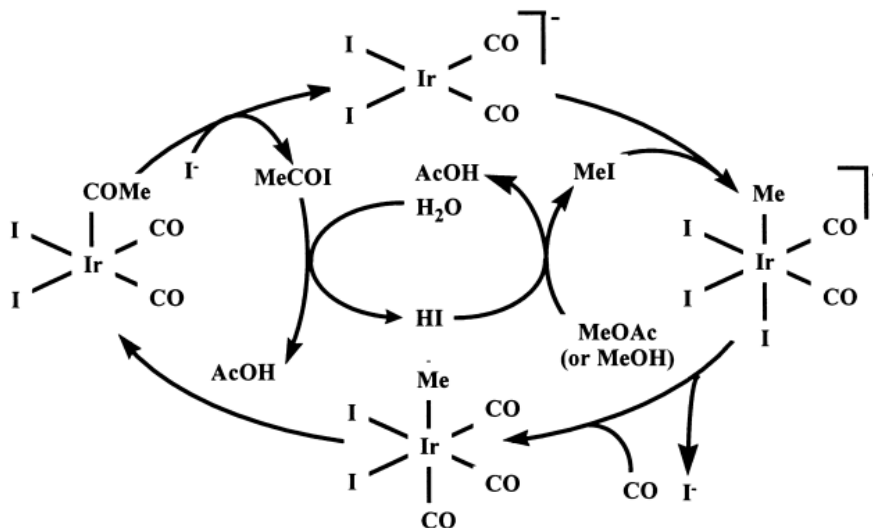


Figura 5: ciclo catalítico para carbonilação do metanol a partir de complexos de irídio. Retirado de SUNLEY et al <sup>52</sup>

Portanto, apesar de terem diferentes potenciais redox, tanto o ácido fórmico quanto o monóxido de carbono podem ser observados como produtos na reação envolvendo dois elétrons. Portanto, um dos principais fatores que irão influenciar na seletividade desses produtos é a escolha do catalisador utilizado na reação.<sup>55</sup> Na sessão a seguir, será abordado os principais aspectos dos fotocatalisadores e suas respectivas funções nessa reação.

### 1.3 Foto catalisadores

Como citado previamente, a presença de um catalisador é essencial para a reação de fotorredução do dióxido de carbono acontecer. O desenvolvimento de catalisadores para essa reação já tem sido feito desde 1979, quando INOUE *et.al*<sup>56</sup> descobriram o uso do  $\text{TiO}_2$  como um fotocatalisador na reação de  $\text{CO}_2\text{RR}$ . A partir dessa descoberta, diversos compostos inorgânicos semicondutores desenvolvidos para catalisar essa reação, tem apresentado relativamente boa performance. Exemplos disso são os óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{HNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{BiWO}_6$ ),<sup>57-59</sup> nitretos de carbono ( $\text{C}_3\text{N}_4$ ),<sup>60</sup> perovskitas<sup>61</sup> entre outros compostos. A figura 5 mostra diversos semicondutores inorgânicos utilizados como fotocatalisadores para a  $\text{CO}_2\text{RR}$ .

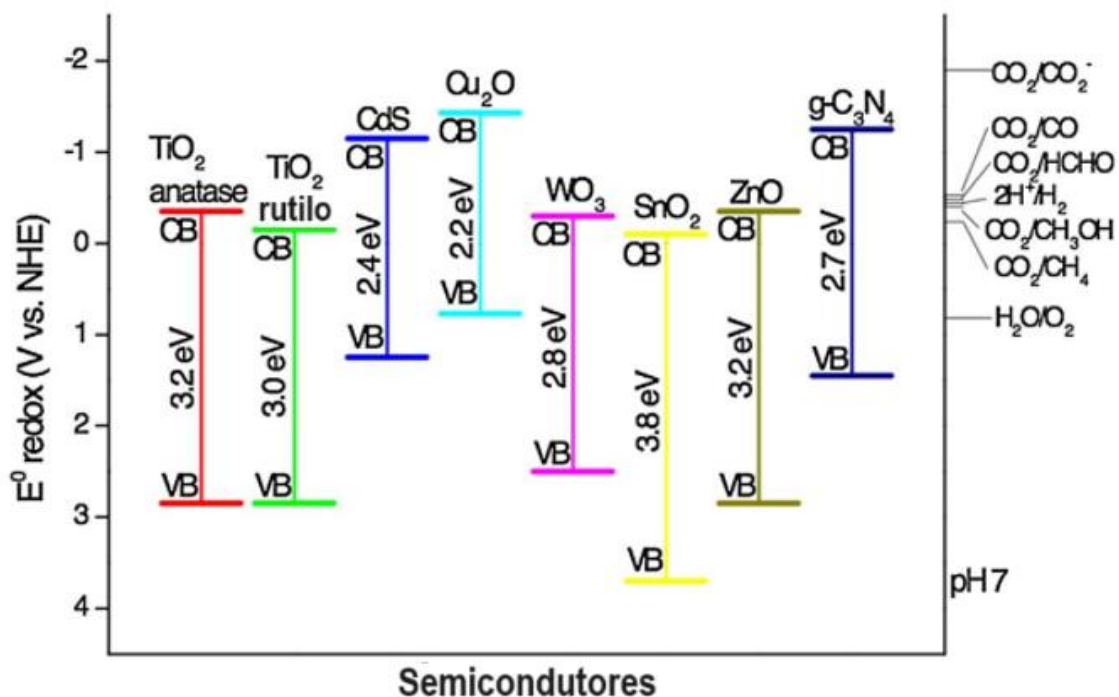


Figura 6: Semicondutores utilizados como fotocatalisadores na reação fotocatalítica do dióxido de carbono. Adaptado de OLA *et.al*<sup>71</sup>.

Para um material ser utilizado com fotocatalisador, é necessário que ele absorva a maior quantidade de luz solar possível, otimizando assim a utilização da luz solar como fonte primária de energia. Dessa forma, é essencial que o material seja capaz de absorver luz na região do visível, visto que cerca de 52% da radiação solar alcança a Terra nessa faixa de comprimento ( $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ ), enquanto apenas 4% são raios na região do ultravioleta ( $\lambda < 400\text{nm}$ ).<sup>62</sup> A maioria dos materiais semicondutores mais utilizados, possuem atividade óptica somente na região do ultravioleta, o que como visto anteriormente, limita sua atividade na reação de foto redução do dióxido de carbono.<sup>63,64</sup> Além do mais, na maior parte dos semicondutores, a reação ocorre na superfície do material, com isso a recombinação dos pares elétron-buraco foto excitados irão acontecer durante o processo de transferência de carga.<sup>65</sup> A etapa da geração de pares elétron-buraco e a transferência dessas cargas foto geradas ocorre da seguinte maneira: inicialmente, o semicondutor absorve fótons provenientes da luz, cuja energia deve ser superior ao band gap do semicondutor.<sup>66</sup> Consequentemente, elétrons são excitados da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), resultando na formação de vacâncias na banda de valência.<sup>67,68</sup> Essa dinâmica possibilita que os pares de elétron-buraco gerados se desloquem em direção às superfícies do condutor e se recombinem, seja na superfície ou no interior do material.<sup>69</sup> Portanto quando essa recombinação ocorre junto com a transferência de cargas, a eficiência da reação diminui e a geração de produtos é limitada.<sup>70</sup> A figura 7 ilustra o mecanismo de geração e transferência desses pares elétron buraco nos catalisadores e a formação dos produtos na reação.

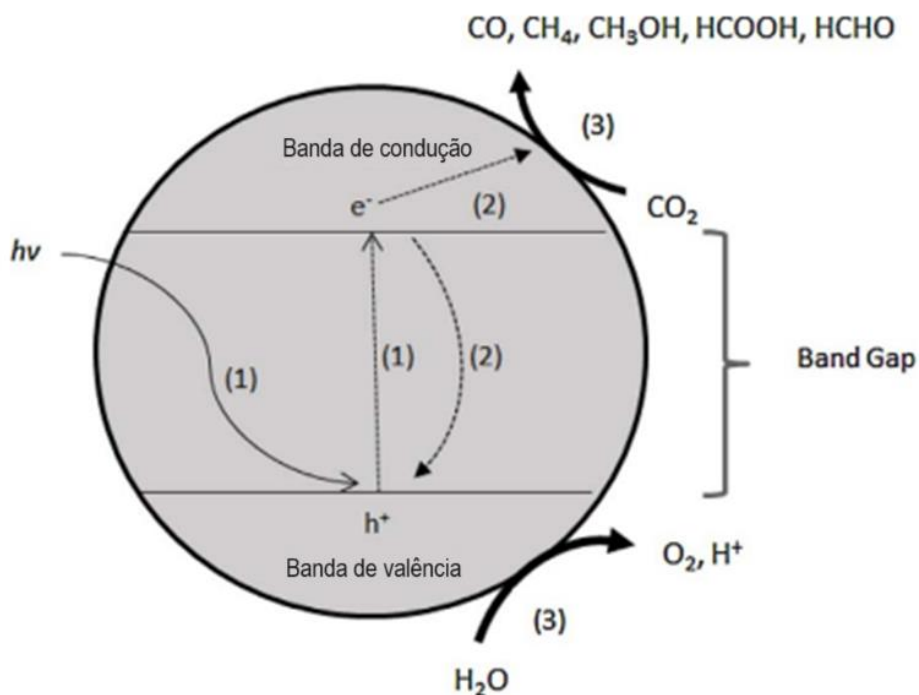


Figura 7: Esquema demonstrando o princípio básico da reação de CO<sub>2</sub>RR na presença de um fotocatalisador. Retirado de XIE et.al.<sup>72</sup>.

Adicionalmente, os materiais semicondutores mais comuns apresentam um band gap consideravelmente elevado, aproximadamente 3,0 eV, o que restringe a atividade óptica desses materiais, resultando em uma formação reduzida de elétrons foto gerados e, conseqüentemente diminuindo a eficiência da reação.<sup>73</sup> Outro desafio significativo para o emprego desses compostos como catalisadores reside na baixa seletividade dos produtos obtidos.<sup>74</sup> A maioria dos materiais à base de óxidos metálicos demonstra seletividade apenas para a formação de monóxido de carbono e metano (CH<sub>4</sub>).<sup>75</sup> Embora recentemente os pesquisadores tenham desenvolvido diversas estratégias para aumentar a eficiência na conversão de energia e ampliar a faixa de absorção óptica desses fotocatalisadores semicondutores, é crucial direcionar esforços ao desenvolvimento de novos fotocatalisadores.<sup>76</sup> Estes devem possuir características vantajosas, como a capacidade ajustável de absorver luz, uma baixa taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, abundância de locais com atividade catalítica e uma excelente capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Isso é essencial para a otimização dos processos fotocatalíticos. Recentemente, a utilização de materiais porosos, destacando-se as redes metalorgânicas (MOFs) como fotocatalisadores, tem ganhado evidência. Isso se deve às diversas características essenciais, já descritas, que esses materiais apresentam como catalisadores.

#### 1.4 Redes Metalorgânicas (MOFs)

As redes metalorgânicas (do inglês, MOFs) são materiais sólidos cristalinos, que pertencem à classe dos materiais porosos e são construídos a partir de nós metálicos e espaçadores orgânicos, que a partir de suas coordenações, podem formar diversas arquiteturas.<sup>77-81</sup> Esses materiais nos últimos anos passaram a ocupar um papel de destaque nos estudos científicos, principalmente por possuírem características únicas, como terem uma área superficial extremamente alta, uma estrutura porosa uniforme e ajustável e por fim, sítios metálicos com alta densidade de coordenação insaturada.<sup>82-84</sup> Devido a essas propriedades, esses materiais passaram a ter aplicação em diversas áreas, como na área de adsorção e separação de gases,<sup>85</sup> detecção e sensoriamento químico,<sup>86</sup> catálise e captura e conversão de CO<sub>2</sub>.<sup>87-89</sup>

As MOFs, como mencionado anteriormente, são formados a partir da coordenação de nós metálicos e ligantes orgânicos. Esses componentes inorgânicos, são denominados de unidades secundárias de construção (SBU: *Secondary Building Units*), que são representações geométricas limitadas por pontos de extensão. Esses, podem ser constituídos por somente um nó metálico, ou então por um aglomerado metálico que podem possuir diferentes geometrias de coordenação (figura 8a).<sup>90-91</sup> Essas unidades, são responsáveis por determinar a topologia do poro do material, resultando, portanto, em diferentes geometrias no poro do material. Em relação à parte orgânica das MOFs, predominam espaçadores que possuem anéis aromáticos e que usualmente sejam ligantes di, tri ou tetra dentados.<sup>92</sup> Esses podem pertencem a diversas classes, como ligantes carboxílicos, dicarboxílicos, tricarboxílicos, piridínicos e ligantes que contém heteroátomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio (figura 8b), que irão modular a dimensão do poro do material.<sup>93</sup> O principal diferencial das MOFs é que aplicando o conceito de Química Reticular, o tamanho e o formato do poro podem ser ajustados de forma racional.

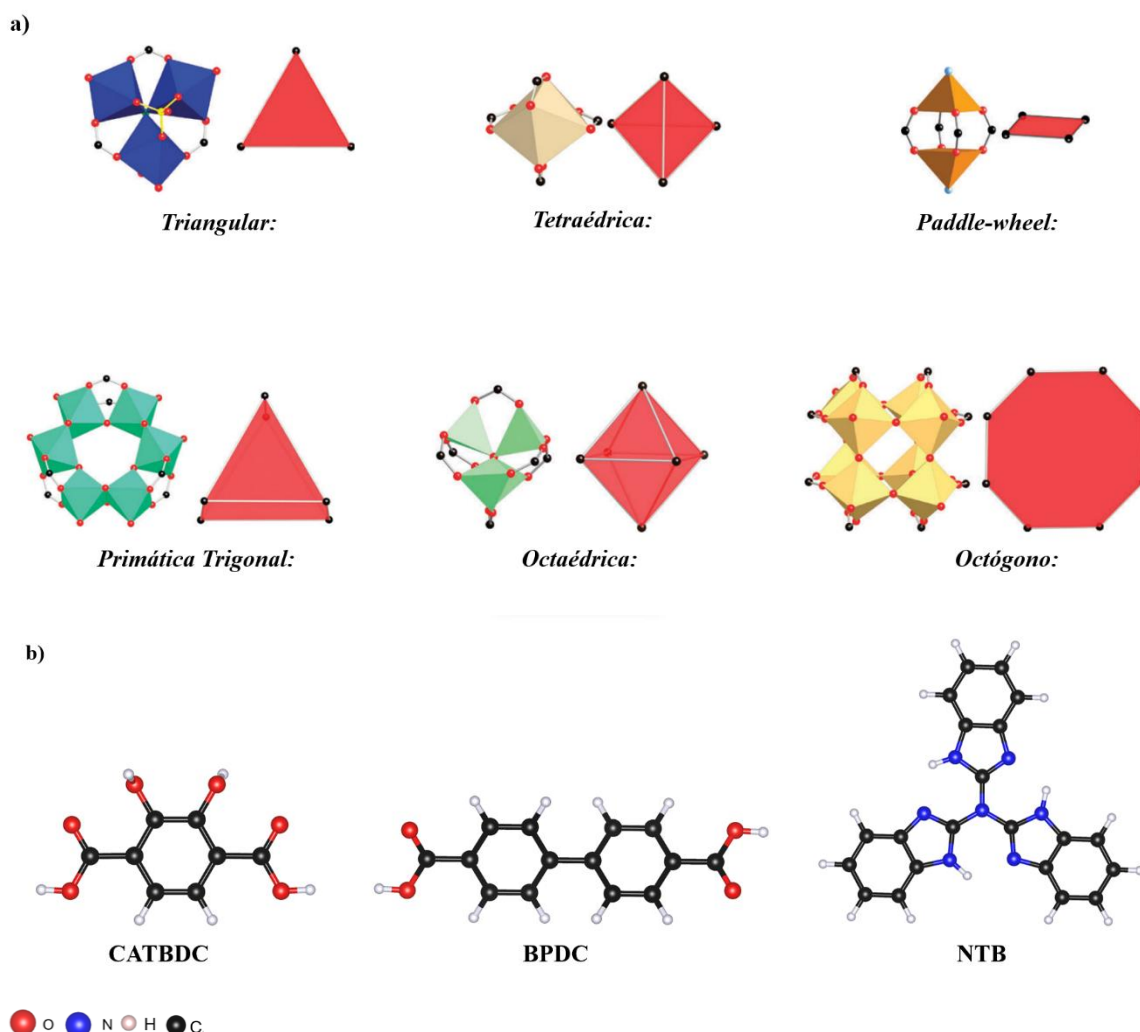


Figura 8: a) Representação de algumas SBUs com diferentes pontos de extensão e geometria. b) Exemplos de ligantes orgânicos utilizados para a construção de MOFs.

À medida que a técnica para a síntese desses materiais se tornou mais bem conhecida, tornou-se possível realizar diversas manipulações nesses materiais. Isso inclui variações nos ligantes orgânicos ao redor de um mesmo aglomerado metálico, resultando nas chamadas séries isoreticulares das redes metalorgânicas (IRMOFs),<sup>94</sup> conhecidas em inglês como *isorecticular metal-organic framework*. Partindo da MOF-5, composta por um aglomerado octaédrico de Zn-O-C e ligações com o benzeno, foi demonstrado que é viável expandir o poro com estruturas orgânicas longas.<sup>95</sup> A MOF-5 (IRMOF-1) e suas variantes, como IRMOF-8, IRMOF-10, IRMOF-12, IRMOF-14 e IRMOF-16, ilustram essa capacidade de manipulação. Diferentes espaçadores orgânicos, como o fenilbenzeno, tretra-hidropireno, pireno e terc fenil, foram utilizados para expandir os poros dessas estruturas isoreticulares.<sup>96</sup> Algumas representações dessas estruturas isoreticulares podem ser observadas na figura 9.

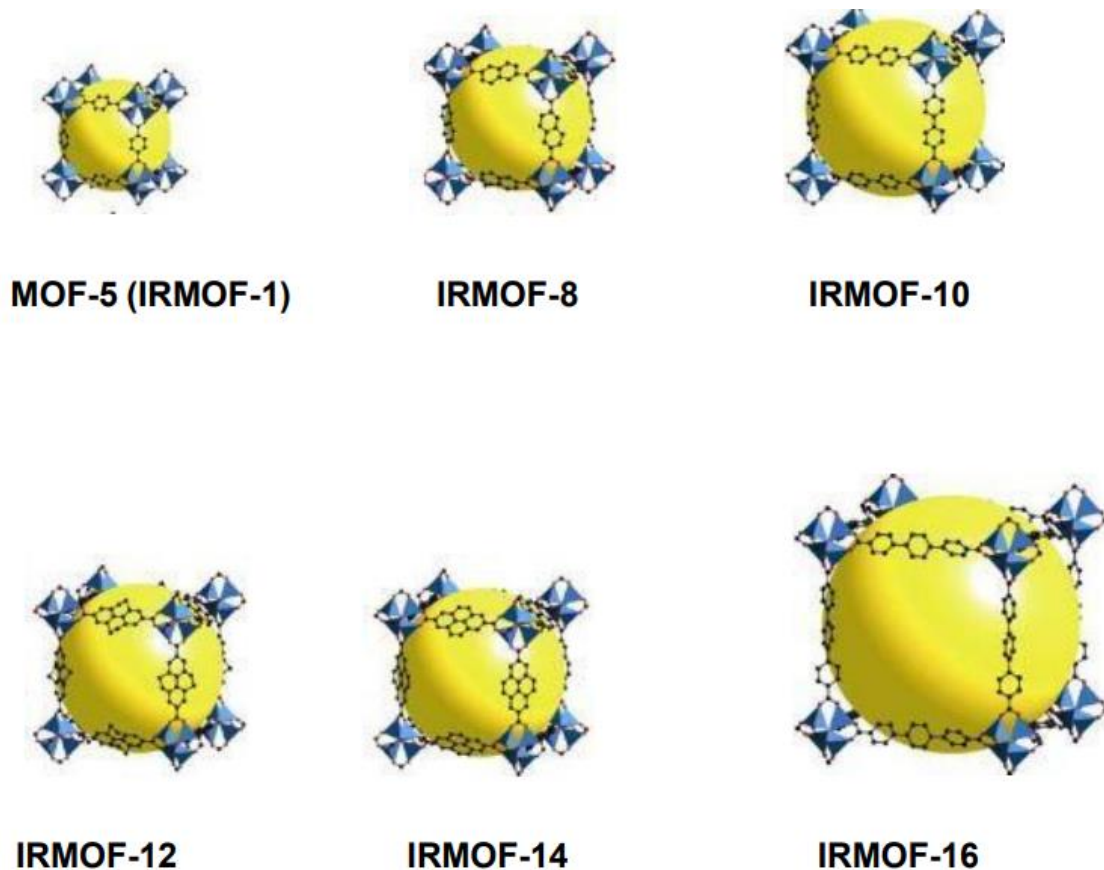


Figura 9: Representação da série isoreticular da MOF-5 (IRMOF-1), IRMOF-8, IRMOF-10, IRMOF-12, IRMOF-14, IRMOF-16.

Considerando suas propriedades e aplicações, as redes metalorgânicas (MOFs), principalmente devido à sua alta capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  e à presença de componentes orgânicos e inorgânicos que contribuem para a absorção de luz, surgem como materiais promissores para atuarem como catalisadores em reações de foto redução do dióxido de carbono.<sup>97,98</sup> Além disso, as técnicas atuais de trocas e modificações pós-sintéticas para aprimorar as propriedades desses materiais na aplicação da  $\text{CO}_2\text{RR}$  tem despertado considerável interesse na comunidade científica.<sup>99</sup>

### 1.5 MOFs como foto catalisadores

Similarmente aos materiais semicondutores utilizados como catalisadores para essa reação de foto redução, algumas MOFs também demonstram atividade fotocatalítica quando expostas à radiação de luz na região do UV-VIS.<sup>100-</sup> Os aglomerados metálicos desses materiais são considerados como pontos quânticos (*Quantum Dots*) de semicondutores inorgânicos.<sup>101</sup> Ainda, a considerável quantidade de nós metálicos presente nesses materiais, permite a existência

de diversos sítios ativos catalíticos e a alta porosidade das redes metalorgânicas permite que as moléculas dos reagentes fiquem perto dos sítios ativos.<sup>102</sup> Um dos principais diferenciais das MOFs como foto catalisadores, é que particularmente, os ligantes orgânicos, desempenhando o papel de antenas, têm a capacidade de captar luz para gerar elétrons fotoinduzidos, transferindo os elétrons da parte orgânica para a parte inorgânica a partir de uma transferência de carga ligante-metal (LMCT), reduzindo diretamente nos sítios metálicos, em vez de depender do transporte externo da superfície inteira das MOFs.<sup>103,104</sup> Essa abordagem reduz consideravelmente a recombinação em grande escala dos pares elétron-buraco foto excitados. A figura 10 ilustra o papel das MOFs atuando como fotocatalisadores na reação de CO<sub>2</sub>RR.

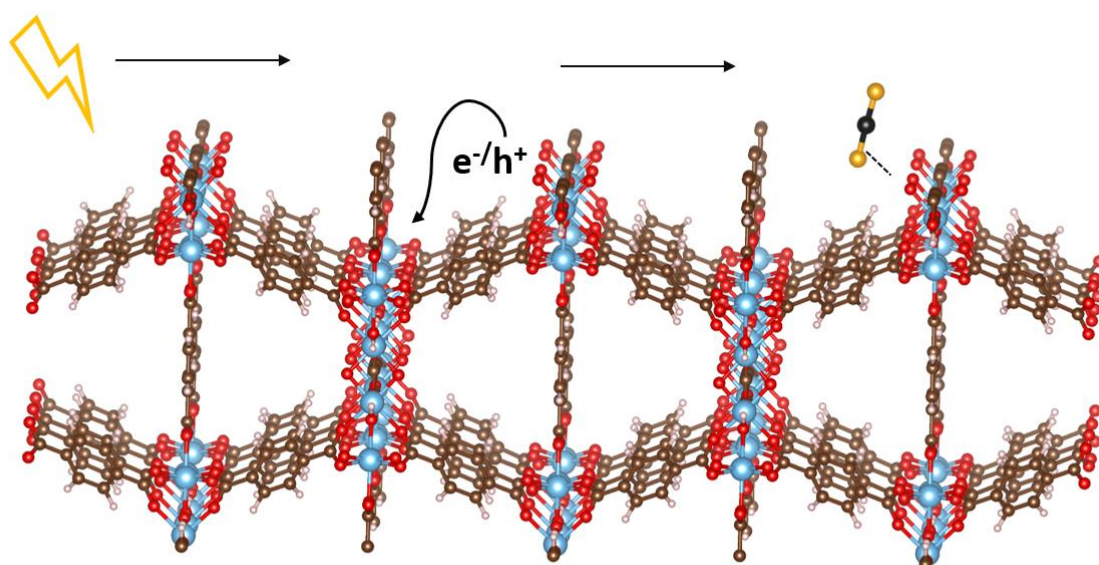


Figura 10: Redes metalorgânicas atuando como fotocatalisadores.

No entanto, uma das principais limitações ao utilizar esses materiais como catalisadores é a considerável disparidade de energia e a baixa simetria dos orbitais entre os ligantes e o centro metálico.<sup>105</sup> Essa condição resulta em uma transferência de carga insuficiente entre metal e ligante (LMCT), ocasionando, por conseguinte, uma separação ineficiente de pares elétron-buraco.<sup>106</sup> Portanto, por possuírem poros ajustáveis, a modificação desses materiais com o intuito de aumentar a LMCT dessas MOFs e, portanto, aumentar a eficiência da CO<sub>2</sub>RR é essencial para o processo.<sup>107</sup> Uma estratégia que tem sido empregada para aumentar a separação de cargas é acoplar às MOFs outros materiais semicondutores, permitindo a formação de heterojunções, onde os elétrons podem se movimentar nos materiais semicondutores acoplados por meio do campo elétrico gerado nas interfaces das fases dos materiais.<sup>108-110</sup> Contudo, a

formação dessas heterojunções geralmente é aleatória e difícil de ser controlada, resultando em uma força insuficiente para migração de portadores de carga e uma eficiência baixa na separação dos pares elétron-buraco.<sup>111</sup> Assim, para evitar a aleatoriedade e simplificar os processos, a modificação pós sintética com a introdução de sistemas ricos em elétrons em MOFs estáveis e fotoativas é considerada a melhor estratégia atualmente. As MOFs semicondutoras com o cluster metálico composto por Zr-O, especialmente as MOFs da série UiO-66, apresentam um potencial enorme como fotocatalisadores, por serem altamente estáveis e aceitarem bem a introdução de sistemas rico em elétrons em sua estrutura.

### 1.6 MOFs baseadas no cluster Zr-O

As estruturas metálicas das redes metalorgânicas são predominantemente compostas por íons bivalentes ou trivalentes de metais de transição 3d, metais do grupo 3p ou lantanídeos.<sup>112</sup> Esses íons metálicos exibem estados de valência variáveis e se ligam aos átomos de oxigênio presentes nos ligantes policarboxílicos aromáticos, formando clusters metal-oxo. Esses clusters têm a capacidade de capturar elétrons fotoexcitados, reduzindo seu estado de valência e prolongando a duração das cargas fotoexcitadas.<sup>113</sup> Em particular, o aglomerado metálico Zr-O, que compreende íons  $Zr^{4+}$  e  $Zr^{3+}$ , destaca-se nesse contexto. As redes metalorgânicas derivadas desse cluster são reconhecidas com MOFs altamente porosas e promissoras para aplicações em reações de redução fotocatalítica.

A MOF UiO-66, descoberta por Cavka *et.al*,<sup>114</sup> na universidade de Oslo, é uma rede composta por um cluster hexanuclear  $Zr_6O_4(OH_4)$ , conectado pelo ligante 1,4-benzenodicarboxilato ( $BDC^{2-}$ ), que possui uma enorme área superficial interna ( $1187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e poros muito bem estruturados.<sup>114</sup> A MOF UiO-66, a partir da coordenação dos aglomerados metálicos e dos espaçadores orgânicos, possui uma célula unitária cúbica com os parâmetros de rede  $a = 20,75 \text{ \AA}$  e ângulo de 90 graus, além de pertencer ao grupo espacial Fm-3m. Essa MOF, se destaca com uma notável estabilidade térmica e resistência química à água, atribuída às ligações de coordenação originadas das interações ácido-base forte entre os átomos de Zr (IV) e os grupos carboxilato do ligante.<sup>115</sup> Embora exiba inúmeras características propícias para a utilização, a UiO-66 (Zr), comparado com outros fotocatalisadores, exibe uma baixa absorção de luz, portanto uma atividade fotocatalítica limitada. Além disso, o elevado potencial redox do aglomerado metálico contribui para uma transferência ineficiente de elétrons fotogerados dos ligantes BDC.<sup>115</sup> No entanto, estudos conduzidos por SUN *et.al*<sup>116</sup> demonstraram que a funcionalização do ligante orgânico com a adição do grupo  $NH_2$  ativa o material opticamente.

Com o resultado, a maioria dos estudos atuais, toma como base a versão NH<sub>2</sub>-UiO-66 para otimizar a eficácia do fotocatalisador. Embora a adição do grupo amino tenha melhorado a absorção de luz, as disparidades de simetria e energia entre os orbitais do cluster metálico e do ligante continuam a restringir sua aplicabilidade. Como dito anteriormente, a implementação de grupos ricos em elétrons é uma alternativa para contornar esse problema. Complexos contendo ferroceno (Fc), apresentam características interessantes, como uma alta capacidade de absorção de luz e têm surgido como doadores de elétrons eficazes e consistentes em diversas aplicações fotoeletrônicas.<sup>116</sup> O ferroceno em especial, apresenta uma transferência de carga do átomo de ferro para o ligante (MLCT), promovendo a geração de fotoelétrons de alta energia e sua subsequente migração rápida para os centros catalíticos.<sup>117</sup> Recentemente, XIA *et.al*<sup>118</sup> mostrou que ao realizar a implementação de ferroceno nas estruturas da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66, a atividade fotocatalítica para a reduzir o CO<sub>2</sub> em CO aumentou consideravelmente. Porém o mecanismo de reação dessa reação de redução e a seletividade na formação dos produtos ainda não é bem estabelecida quando utilizado essa série da NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc.<sup>118</sup>

Portanto, essa dissertação tem como objetivo, investigar as propriedades eletrônicas e estruturais da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66 funcionalizada com ferroceno para elucidar o mecanismo de transferência eletrônica e energética no material ao ser excitado por radiação. Além disso, estudar o mecanismo de reação da CO<sub>2</sub>RR e investigar a possível formação de ácido fórmico além do monóxido de carbono, já reportado na literatura.

## 2 MÉTODOS TEÓRICOS

### 2.1 Fundamentos da Mecânica Quântica

O desenvolvimento da mecânica quântica teve início no século XX com o estudo de Planck sobre a luz emitida por sólidos aquecidos. Ela estende as ideias clássicas para comportamentos de partículas microscópicas como átomos e moléculas.<sup>119</sup> Atualmente, a mecânica quântica serve como base sobre a qual toda a química é construída, sendo essencial para explicar conceitos fundamentais como estrutura atômica e ligação química.<sup>120</sup> Segundo essa teoria, as partículas estão deslocalizadas no espaço e podem exibir comportamentos duais, como ondas e partículas. Dessa forma, sistemas de partículas podem ser completamente descritos por funções de onda que contém todas as informações do sistema. Essas funções de onda são representações matemáticas dos estados quânticos de um conjunto de partículas, cujas propriedades correspondem a operadores mecânicos quânticos.<sup>121</sup> Portanto, a química quântica utiliza os fundamentos e princípios da mecânica quântica para obter a descrição de sistemas químicos.<sup>122</sup>

Considerando a Equação Schroedinger dependente do tempo (Eq. 2.1), é possível obter a descrição desses sistemas. onde o operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) atua sob a função de onda ( $\psi$ ).<sup>122</sup>

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial r^2} + V(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Na equação 2.1,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $m$  é a massa dos corpos envolvidos no sistema,  $\mathbf{r}$  indica a posição,  $t$  representa a variável temporal e  $V$  é a energia potencial do sistema. A equação de Schroedinger dependente do tempo contém a primeira derivada da função de onda em relação ao tempo e permite calcular o estado do sistema em qualquer momento, desde que a função de onda no tempo inicial seja conhecida. A função de onda contém todas as informações possíveis para descrever um sistema químico. É possível escrever a equação 2.1 de forma a separar temporal da parte espacial, desde que a energia potencial não dependa explicitamente do tempo  $t$ , como é observado na equação 2.2.<sup>123</sup>

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\varphi(t) \quad (2.2)$$

em que  $\psi(\mathbf{r})$  representa a função de onda espacial, que depende somente das coordenadas do sistema, enquanto  $\varphi(t)$  é a parte temporal. A partir da separação da eq. 2.1, é possível obter a

equação de Schroedinger independente do tempo para uma única partícula (Eq. 2.3), juntamente com a expressão que descreve a parte temporal (Eq.2.4).

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r},t)}{\partial r^2} + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

$$\varphi(t) = e^{\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2.4)$$

### 2.1.1 Separação de Born-Oppenheimer

A equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema poliatômico que contém N elétrons e M núcleos (2.5) é:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

em que  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$  são as coordenadas dos elétrons e  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M)$  são as coordenadas dos núcleos do sistema. O hamiltoniano que descreve esse sistema pode ser descrito pela equação 2.6<sup>124</sup>.

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (2.6)$$

em que  $\hat{T}_N$  é o operador de energia cinética nuclear,  $M_A$  a massa nuclear do corpo A,  $\hat{T}_e$  o operador de energia cinética eletrônica,  $\hat{V}_{Ne}$  o operador que descreve a atração elétron-núcleo,  $Z_A$  a carga do núcleo do corpo A,  $\hat{V}_e$  o operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron e  $\hat{V}_N$  o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

A teoria da separação de Born-Oppenheimer é baseada na ideia de que a razão entre as massas do elétron é suficientemente pequena, implicando que o movimento dos núcleos não acompanha a rápida mudança dos elétrons e, portanto, podem ser considerados fixos. A partir dessa aproximação proposta e levando em conta a equação 2.6, o termo de energia cinética em relação aos núcleos  $\hat{T}_N$  é muito menor que os outros termos. Assim, é possível escrever a equação que descreve o hamiltoniano na forma da equação 2.7:<sup>125-128</sup>

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N = \hat{H}_T \quad (2.7)$$

Portanto, o hamiltoniano total  $\hat{H}_T$  pode ser descrito pela equação 2.8:

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N \quad (2.8)$$

Sendo que o hamiltoniano que descreve os elétrons,  $\hat{H}_{ele}$ , pode ser descrito por:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e \quad (2.9)$$

Portanto, o hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular com  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, pela aproximação de Born-Oppenheimer, é dado em unidades atômicas por:

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.10)$$

onde  $i$  e  $j$  representam elétrons,  $A$  e  $B$  representam os núcleos dos átomos;  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{R}_A$ , as coordenadas do elétron  $i$  e do núcleo  $A$ , respectivamente; e  $Z_A$  é o número atômico do átomo  $A$ . O primeiro e o segundo termos da equação referem-se ao operador de energia cinética ( $\hat{T}$ ) e ao potencial externo referente aos elétrons ( $\hat{U}$ ), respectivamente. A resolução da equação de Schroedinger para um sistema multieletrônico torna-se problemática devido ao terceiro termo da equação 2.10, relacionado ao operador de repulsão elétron-elétron, que inclui a repulsão Coulombiana e os termos de troca e correlação.

Com o avanço da mecânica quântica, surgiram diversos métodos aproximados para lidar com sistemas multieletrônicos com alto nível de precisão, ultrapassando as limitações da solução analítica da equação de Schroedinger para sistemas monoelétrônicos.<sup>129</sup> Entre os métodos utilizados atualmente, o método de Hartree-Fock (HF) se destaca como um dos mais populares e desempenha papel crucial, pois serve como ponto de partida para outros métodos.<sup>130</sup> No contexto da estrutura eletrônica, o método de Hartree-Fock busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema, aproximando a função de onda do sistema em apenas um determinante de Slater.<sup>131</sup> A ideia por trás do método HF é combinar o princípio variacional<sup>132</sup> com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater. A partir disso é possível inferir que a melhor função para descrever o sistema é aquela que minimiza o valor do operador Hamiltoniano.<sup>130</sup> O método de Hartree-Fock, no entanto, apresenta algumas limitações, como imprecisões na expansão em um conjunto de bases finito. Outra limitação é que o método HF negligência a correlação eletrônica, a qual, embora relativamente pequena em comparação com a energia total do sistema, é essencial para descrever os processos eletrônicos.<sup>130</sup> Como resultado, surgiram grandes esforços no desenvolvimento de métodos para capturar a contribuição da energia de correlação no problema de muitos corpos, conhecidos como métodos *post* Hartree-Fock (*post* HF).<sup>132-134</sup>

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade.

### 2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Diferentemente dos métodos *post* Hartree-Fock, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) não utiliza a função de onda como variável básica, mas sim a densidade eletrônica ( $\rho$ ). Uma das principais vantagens da DFT é conseguir incluir a correlação eletrônica e ter um custo computacional comparável ao método de Hartree-Fock.<sup>130,135</sup> Isso permite o estudo de sistemas relativamente grandes, como proteínas e materiais na área da química do estado sólido.<sup>136</sup> A densidade eletrônica é descrita a partir da equação 2.11:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.11)$$

Portanto, a energia total do sistema é dada pela equação 2.12:

$$E_o = \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H}_{BO} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \langle \psi | \hat{H}_{BO} | \psi \rangle \quad (2.12)$$

Ainda, é possível separar o potencial externo em um funcional da densidade eletrônica e então reescrever a equação 2.12 na forma da equação 2.13:

$$E_o = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

A partir da equação 2.13, é possível afirmar que o número N de elétrons de um sistema e o potencial externo ( $v(\mathbf{r})$ ) definem completamente o sistema e, portanto, o Hamiltoniano do sistema.

A base da teoria do funcional da densidade está fundamentada em dois principais teoremas formalizados por Hohenberg-Kohn.<sup>13</sup> O primeiro teorema afirma que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons N. Já o segundo teorema é de natureza vibracional e estabelece que ao obter uma densidade eletrônica aproximada de um sistema, a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema, conforme expresso pela equação 2.14:

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_o \quad (2.14)$$

em que  $\tilde{\rho}$  é densidade eletrônica aproximada e, portanto,  $E[\tilde{\rho}]$  é a energia aproximada associada a essa densidade eletrônica. A partir do segundo teorema, é possível definir um funcional universal válido para qualquer sistema onde as interações são do tipo coulombianas, definido pela equação 2.15:

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle \quad (2.15)$$

tendo que o operador energia cinética ( $\hat{T}$ ) e o operador de repulsão elétron-elétron ( $\hat{V}_e$ ) aplicam-se a todos os sistemas eletrônicos. Portanto, de acordo com o princípio variacional, têm-se que a energia do estado fundamental do sistema ( $E_0$ ) é dada por:

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

Ambos os teoremas demonstram como determinar o estado fundamental e um sistema a partir de um potencial externo, considerando a densidade eletrônica tridimensional como variável em vez de utilizar a função de onda de N-elétrons. Na prática, o potencial externo é conhecido ou facilmente obtido com o conhecimento do sistema químico. Assim, utilizando o princípio variacional, busca-se a densidade eletrônica para obter suas propriedades.

### 2.2.2 Equações de Kohn-Sham

A partir dos postulados formulados por Hohenberg e Kohn, foram desenvolvidas equações com o objetivo de obter as propriedades dos sistemas, principalmente por Kohn e Sham. Eles introduziram o conceito de sistemas de elétrons não interagentes para viabilizar o cálculo da energia ( $E(\rho)$ ) em estruturas eletrônicas envolvendo múltiplas partículas. Propuseram também a reformulação da equação 2.13 para explicitar o termo de repulsão eletrostática de Coulomb, definindo um novo funcional universal ( $G[\rho]$ ), como visto na equação 2.17.<sup>138</sup>

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

O funcional G pode ser expresso pela equação 2.18:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.18)$$

Na equação 2.18,  $T_s[\rho]$  é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes com a mesma densidade eletrônica do sistema interagente ( $\rho(\mathbf{r})$ ), enquanto  $E_{xc}[\rho]$  inclui a correção de troca e correlação dos elétrons, bem como a correção da energia cinética para os sistemas não interagentes. O hamiltoniano que descreve esse sistema de elétrons não interagentes, sob um potencial efetivo ( $v_{ef}(\mathbf{r})$ ), pode ser descrito pela equação 2.19:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

O operador  $H^{KS}$  atua sob uma função de onda ( $\psi^{KS}$ ), que é obtida pela mesma aproximação utilizada pelo método Hartree-Fock, ou seja, é aproximada em um produto de N funções de um elétron,  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ , representado pelo determinante de Slater<sup>131</sup>. Assim, os orbitais

de Kohn-Sham (KS),  $\psi_i^{KS}$ , são obtidos considerando a equação de Schroedinger de um elétron (Eq. 2.20):<sup>138</sup>

$$\epsilon_i \psi_i^{KS} = \psi_i^{KS} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right) \quad (2.20)$$

O sistema de elétrons não interagentes e o sistema real, são conectados com a escolha do potencial efetivo, sendo que a densidade eletrônica resultante seja a mesma à densidade fundamental (Eq. 2.21).<sup>130</sup> Esse potencial efetivo é calculado, a partir da equação 2.22:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N 2 |\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 = \rho_o(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

$$v_{ef}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r_1)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

sendo que o potencial de troca e correlação  $v_{xc}(\mathbf{r})$  pode ser descrito por (Eq. 2.23):

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.23)$$

As equações 2.20, 2.22 e 2.23, compõe o que é chamado de *Kohn-Sham Self Consistent Field* (KS-SCF). Portanto, as equações de Kohn-Sham são resolvidas por meio de um procedimento autoconsistente, e a energia total do sistema pode ser determinada pela equação 2.24:<sup>130</sup>

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_1-r_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho_o(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r}) V_{ex}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Com base nas equações de KS apresentadas, a DFT permite a obtenção da energia exata do sistema, desde que saiba o potencial de troca e correlação. Porém, a obtenção analítica desse termo ainda é desconhecida, necessitando então obter aproximações para o termo de troca e correlação, que são conhecidos por funcionais de troca e correlação (XC).

### 2.2.3 Funcionais de Troca e Correlação

Devido à forma exata do funcional de troca e correlação não ser conhecida, a obtenção desses funcionais é baseada em aproximações, sendo avaliados pela capacidade de reproduzir a energia de correlação tradicional. Como mencionado, a energia de troca e correlação inclui os termos de troca relacionados à correlação entre elétrons de mesmo spin, bem como os termos que refletem a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética dos sistemas não interagentes. Além disso, é importante considerar a correlação eletrônica entre elétrons de spin contrário, que também contribui significativamente para a energia de troca e correlação.<sup>139</sup> Atualmente, é consenso entre os pesquisadores que trabalham no desenvolvimento de XC que dificilmente haverá um funcional universal. Portanto, a escolha de um funcional de XC deve ser feita com base no sistema de interesse e nas propriedades desejadas a serem obtidas.<sup>130</sup>

Uma das aproximações mais antigas da DFT é a aproximação da densidade local (LDA) ou *Local-density approximation*, que foi desenvolvida por Kohn e Sham no ano de 1965.<sup>140</sup> Essa aproximação, expressa a energia de troca e correlação de um sistema heterogêneo a partir da integral sobre a densidade de energia de XC de um gás de elétron homogêneo (Eq.2.25):

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \epsilon_{XC}^h(\bar{\rho})|_{\bar{\rho}=\rho(r)} \quad (2.25)$$

em que  $\bar{\rho}$  é a densidade uniforme do sistema e  $\rho$  a densidade local<sup>141</sup>.

A significado físico da aproximação local do gradiente (LDA), pode ser ilustrado pela figura 11.

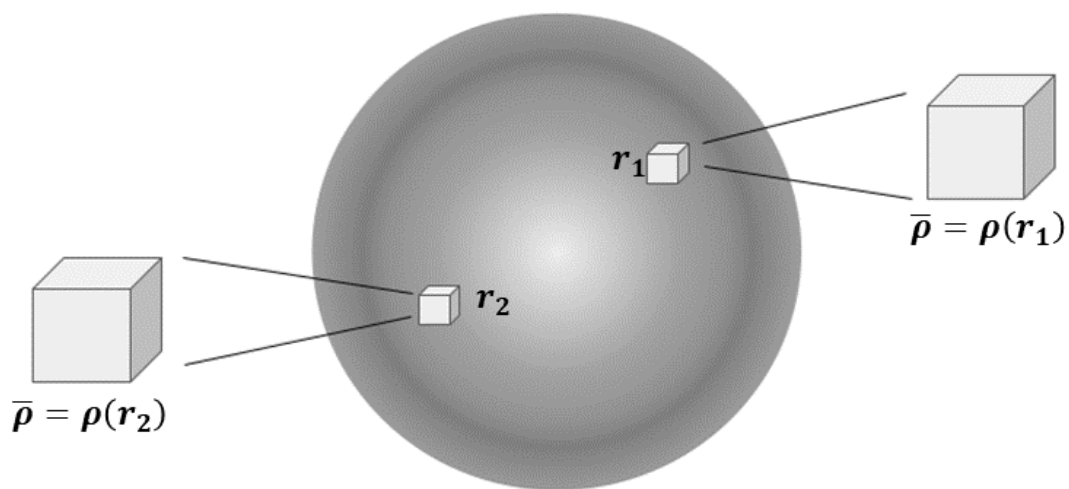


Figura 11: Representação da aplicação física da aproximação LDA. A densidade de energia xc em um elemento de volume infinitesimal em uma posição  $r$  é dada pela densidade de energia de um sistema referência com densidade uniforme  $\bar{\rho}$ . Adaptado de ULLRICH et al.<sup>141</sup>

Para cada ponto  $r$  no espaço, a densidade de energia de troca e correlação ( $e_{XC}(r)$ ) é aproximada pela energia que se obteria de um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho(r)$  em todo espaço. Por não considerar a heterogeneidade da densidade eletrônica real, foram desenvolvidas novas aproximações com o intuito de melhorar a descrição dos sistemas.<sup>141</sup>

A Aproximação do Gradiente Generalizado surge como uma melhoria do método anterior, por levar em conta a variação da densidade eletrônica no espaço, adicionando o gradiente da densidade eletrônica (Eq.2.26):<sup>142-144</sup>

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r)) \nabla \rho(r) dr \quad (2.26)$$

Um aspecto extremamente importante no estudo do desenvolvimento de novos funcionais é o método da conexão adiabática, que permitiu o desenvolvimento dos funcionais híbridos Hartree-Fock/DFT, como o B3LYP.<sup>145</sup> Esse método permite que sistemas que interagem

eletronicamente se conectem a sistemas que não interagem, mantendo a densidade eletrônica igual à exata. O método híbrido HF/DFT foi proposto para incorporar a não localidade do método na Teoria do Funcional da Densidade.<sup>146,147</sup> O método híbrido ainda possui algumas restrições em relação a sistemas com interações fracas; porém, ele tem a capacidade de melhorar a precisão do método DFT.<sup>148</sup>

### 2.3 Teoria do funcional da densidade dependente do tempo

Na seção 2.2, foram abordados os aspectos teóricos referente DFT independente do tempo. No entanto, para estudar sistemas em estados excitados, como em processos de absorção de luz e reações fotoquímicas, é necessário considerar a variável temporal nas análises. A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT), combina os princípios da DFT com a dinâmica temporal dos sistemas, possibilitando a análise de propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte de regimes não estacionários.<sup>141</sup>

A evolução temporal de um sistema, é regida pela equação de Schroedinger de muitos corpos dependente do tempo (Eq.2.27):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x_1, \dots, x_N, t) = \hat{H}(t) \psi(x_1, \dots, x_N, t) \quad (2.27)$$

Em um sistema inicialmente no estado fundamental, ao submeter o sistema a um potencial externo dependente do tempo, é possível escrever esse potencial externo na seguinte forma (Eq.2.28):<sup>149</sup>

$$v(\mathbf{r}, t) = v_o(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t)\theta(t - t_0) \quad (2.28)$$

O teorema análogo ao de Hohenberg-Khon para problemas com dependência temporal é a relação unívoca entre a densidade e o potencial externo, provado por Runge-Gross.<sup>150</sup> Este teorema afirma que as densidades  $\rho(\mathbf{r}, t)$  e  $\rho'(\mathbf{r}, t)$ , a partir de um mesmo estado inicial  $\psi(t = 0)$  sob a influência de dois potenciais externos  $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$  e  $v'_{ext}(\mathbf{r}, t)$ , irão ser infinitesimalmente diferentes após o tempo  $t_0$ . Portanto, existe uma correspondência unívoca entre as densidades e os potenciais para quaisquer sistemas com estado inicial fixado. A partir dessa correspondência unívoca, observa-se que não só a densidade dependente do tempo é um funcional único do potencial, mas também o potencial externo é um funcional único da densidade dependente do tempo. Isso implica que ambos Hamiltoniano  $\hat{H}(t)$  e a função de onda de muitos corpos  $\psi(t)$  são funcionais da densidade (Eq. 2.29):<sup>150,151</sup>

$$v(\mathbf{r}, t) = v[n, \psi_o](\mathbf{r}, t) \Rightarrow \hat{H}(t) = \hat{H}[n, \psi_o](t) \Rightarrow \psi(t) = \psi[n, \psi_o](t) \quad (2.29)$$

Como consequência, é possível deduzir que os observáveis físicos ( $O$ ) também passem a ser dependentes da densidade (Eq. 2.30):

$$O(t) = \langle \psi[n, \psi_o] | \hat{O}(t) | \psi[n, \psi_o] \rangle = O[n, \psi_o](t) \quad (2.30)$$

Portanto, a partir do teorema de Runge-Gross, é possível afirmar que basta obter a densidade dependente do tempo para calcular qualquer observável físico de um sistema de muitos corpos.

Estabelecido que o potencial é um funcional da densidade e do estado inicial, é possível definir um sistema de elétrons não interagentes que satisfazem as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo (Eq. 2.31):<sup>141</sup>

$$\varepsilon i \frac{\psi_i^{KS}}{\partial t} = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[\rho](\mathbf{r}, t) \right] \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.31)$$

em que a densidade eletrônica que descreve sistemas dinâmicos é obtida de acordo com a equação 2.32:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.32)$$

Levando em conta o teorema de Runge-Gross, o potencial  $v_{KS}$  obtido a parti da densidade, é único. Então, define-se o potencial de troca e correlação  $v_{XC}$  a partir da equação 2.33:

$$v_{KS}(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_H(\mathbf{r}, t) + v_{xc}(\mathbf{r}, t) \quad (2.33)$$

Sendo o potencial de Hartree ( $v_H$ ) descrito por (Eq. 2.34):

$$v_H(\mathbf{r}, t) = \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.34)$$

O potencial de troca e correlação descrito pela Teoria do Funcional da Densidade, foi obtido pela minimização da energia total. Porém na TD-DFT, visto que a energia total do sistema não se conserva, é feita uma descrição análoga do potencial de troca e correlação aplicando-se a grandeza  $A$  (ação), obtida pelo método estacionário. Portanto, a obtenção do potencial de troca e correlação é feito por (Eq.2.35):

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial A_{XC}}{\partial \rho(\mathbf{r}, t)} \quad (2.35)$$

Portanto, ao resolver a equação de KS para sistemas dependentes do tempo, torna-se possível descrever a dinâmica dos sistemas de estudo.<sup>152-154</sup>

## 2.4 Sistemas Periódicos

### 2.4.1 Condições Periódicas de contorno

Em um sistema sólido cristalino, a periodicidade confere características estruturais, físicas e morfológicas específicas e fundamentais para a descrição desse sistema. Na simulação teórica de sistemas no estado sólido, replicar essa periodicidade garante maior precisão aos

cálculos, por garantir a inclusão de termos de longa distância inerentes a um sistema periódico. As células unitárias são definidas como a menor unidade de repetição que representa um determinado sólido e, ao serem replicadas infinitamente ao longo dos vetores cristalográficos  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ , dão origem ao sólido.<sup>155,156</sup> O vetor de translação  $\mathbf{R}$  é definido por (Eq.2.36):

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.36)$$

sendo um vetor que leva um ponto da rede a outro equivalente em outra célula unitária.

As operações de simetria de um cristal incluem translações, rotações, inversões e reflexões. Considerando as condições periódicas de contorno, o sólido cristalino é representado de forma finita através da célula unitária. Os estados eletrônicos dos sólidos são descritos pela equação de Schroedinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , em que o hamiltoniano comuta todas as operações de simetria do sistema.<sup>156</sup> A energia potencial desse hamiltoniano é descrita por (Eq. 2.37), indicando que a energia potencial do sistema é periódica de acordo com a propriedade periódica do sistema:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

O teorema de Bloch estabelece que a função de onda do elétron  $\Psi(\mathbf{r})$  em um sólido cristalino deve ter a mesma periodicidade do potencial da rede cristalina, conforme descrito pela equação 2.38:

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

em que  $\mathbf{k}$  são vetores de onda do espaço recíproco e  $u_{\mathbf{k}}$  tem a seguinte propriedade (2.39):

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.39)$$

A partir de uma rede cristalina composta pelos vetores cristalográficos  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ , é possível definir uma rede recíproca associada que satisfaz a relação expressa pela equação 2.40.

$$\mathbf{G}_m \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{inteiro} \quad (2.40)$$

Nesta equação,  $\mathbf{G}_m$  são os vetores de translação da rede recíproca, que definem os pontos dessa rede. Os vetores primitivos da rede recíproca são calculados de acordo com a equação 2.41.<sup>156,157</sup>

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Da mesma forma que na rede cristalina, é possível construir uma célula unitária da rede recíproca. Essa célula unitária possui todas as propriedades envolvendo a simetria da rede recíproca e é conhecida como primeira zona de Brillouin. Com base no teorema de Bloch, é

possível resolver a equação de Schroedinger para um número infinito de elétrons de um sólido, considerando apenas os elétrons contidos na célula unitária. Com isso, a solução passa a ser uma função dos vetores  $\mathbf{k}$  contidos dentro da primeira zona de Brillouin.<sup>158</sup> O volume no espaço  $\mathbf{k}$  ( $\Delta k$ ) é determinado pela equação 2.42:

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{b_1}{N_1} \left( \frac{b_2}{N_2} \times \frac{b_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) \quad (2.42)$$

Na qual  $N_1$ ,  $N_2$  e  $N_3$  são os números de divisões ao longo dos vetores de translação da rede recíproca. Portanto, o número de vetores de onda  $\mathbf{k}$  permitidos em uma célula unitária da rede recíproca é igual ao número de sítios do cristal.<sup>156</sup> Assim, a equação de Schroedinger é descrita da seguinte forma (Eq. 2.43):

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.43)$$

### 2.4.3 Ondas Planas

Expandir as funções de onda dos elétrons de um sistema em um conjunto de funções de base é uma estratégia para resolver as equações de Kohn-Sham. Para sistemas moleculares, as funções do tipo Gaussianas ou funções de Slater são as mais comuns e utilizadas.<sup>159</sup> No entanto, ao trabalhar com sólidos cristalinos, expandir os elétrons dos sistemas em uma dessas duas funções de base exige um alto custo computacional, tornando essa metodologia muitas vezes inviável.

Uma das alternativas, é expandir em funções de base do tipo ondas planas (PW). Assim, para um dado estado eletrônico  $\mathbf{k}$ , a função de onda pode ser expandida na seguinte forma (Eq.2.44):

$$\Psi_n = \sum_G C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.44)$$

Portanto, ao expandir as funções em bases de funções de ondas planas, a resolução da equação de Schroedinger fica da seguinte forma (Eq.2.45):

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_r \right] \left( \sum_G C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \right) = \varepsilon \sum_G C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.45)$$

O método de ondas planas para descrever os elétrons de valência oscila na região do caroço, requerindo muitas ondas planas para descrever o sistema, tornando um desafio em relação à metodologia. Portanto aproximações são utilizadas para reduzir o número de ondas planas requeridas mantendo o método preciso e aplicável.<sup>160,161</sup>

#### 2.4.4 Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais utilizam ondas planas para descrever apenas a camada mais externa do átomo, considerando os elétrons dos orbitais de valência. Assim, os elétrons próximos ao núcleo são substituídos por um potencial, que quando somado às outras contribuições, como a interação elétron-núcleo, resulta em um pseudopotencial sentido pelos elétrons de valência.<sup>162-164</sup> A figura 12 ilustra o tratamento dos elétrons próximos ao núcleo em um sistema utilizando o método dos pseudopotenciais.<sup>165</sup>

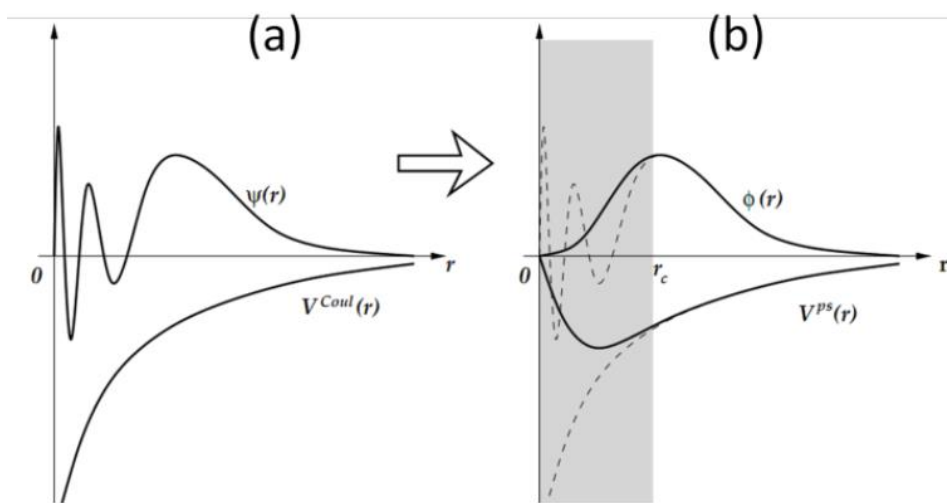


Figura 12: a) Representação de uma função de onda com a atuação de um potencial Coulombiano e b) Descrição da função de onda a partir de um pseudopotencial descrevendo os elétrons de caroço. Figura retirada da referência <sup>165</sup>.

### 3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Para a realização deste projeto, foram explorados diversos métodos computacionais para representar as estruturas das redes metalorgânicas (MOFs), bem como para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas desses sistemas. Também foram conduzidas simulações para estudar a reação fotoredução do dióxido de carbono nesses materiais. Foram utilizadas simulações com modelos periódicos para representar esses materiais no estado sólido, juntamente com modelagens de aproximações moleculares, desenvolvidas para uma compreensão mais aprofundada desses sistemas no estado excitado. Neste capítulo serão descritos os métodos de simulações computacionais utilizados, juntamente com as metodologias e técnicas de análise de propriedades dos materiais.

#### 3.1 Sistemas Periódicos

Para os cálculos dos sistemas periódicos, a modelagem das redes metalorgânicas foi baseada nos arquivos de informação cristalográfica (CIF) disponíveis na literatura.<sup>114</sup> A estrutura inicial escolhida para todas as modelagens foi a MOF UiO-66. Para reduzir o custo computacional, optou-se por utilizar a estrutura reduzida primitiva da UiO-66. A estrutura da MOF UiO-66, juntamente com a representação da célula unitária, pode ser visualizada na figura 13.

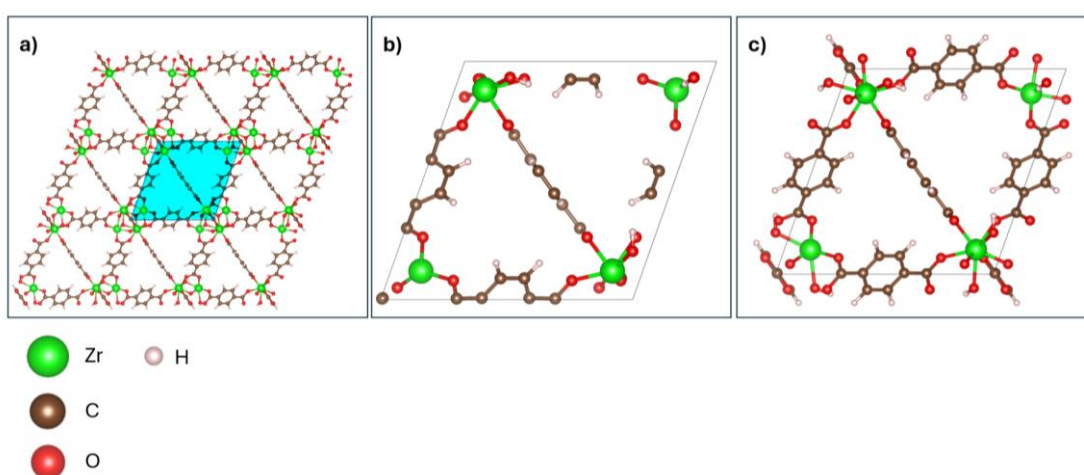


Figura 13a) Estrutura da MOF UiO-66 com o recorte da célula unitária; b) Célula unitária da MOF UiO-66; c) Célula unitária da MOF UiO-66 com representação de átomos adicionais a fim de melhor visualização. A legenda dos átomos apresenta os átomos presentes em todas as MOFs estudadas no trabalho. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom) e H (branco).

A partir da estrutura otimizada da MOF UiO-66, foi construída a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66, na qual um dos hidrogênios do anel aromático de cada ligante 1,4-benzenodicarboxilato (BDC<sup>2-</sup>) da célula unitária é substituído por um grupo NH<sub>2</sub>. Como já mencionado anteriormente e relatado na literatura,<sup>116</sup> a adição desse grupo ao espaçador orgânico visa melhorar a capacidade de absorção de luz do material. A partir da NH<sub>2</sub>-UiO-66, foi modelada a estrutura da MOF funcionalizada com ferroceno. Para isso, a inserção dessa molécula na estrutura da MOF foi realizada de acordo com o trabalho de XIA *et.al*,<sup>118</sup> em que um ligante BDC é removido da estrutura da MOF, criando-se um defeito na estrutura. Em seguida, o ferroceno é inserido na estrutura na forma carboxilada (FcCOO<sup>-</sup>), com o objetivo de preservar a conectividade do cluster Zr-O. Como o ligante BDC está ligado por dois átomos de zircônio na célula unitária, é necessário saturar o segundo sítio metálico para equilibrar o sistema em relação às cargas. Portanto, no outro sítio metálico, é adicionado um acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>). A figura 14 ilustra as estruturas e as células unitárias das MOFs NH<sub>2</sub>-UiO-66 e NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc.

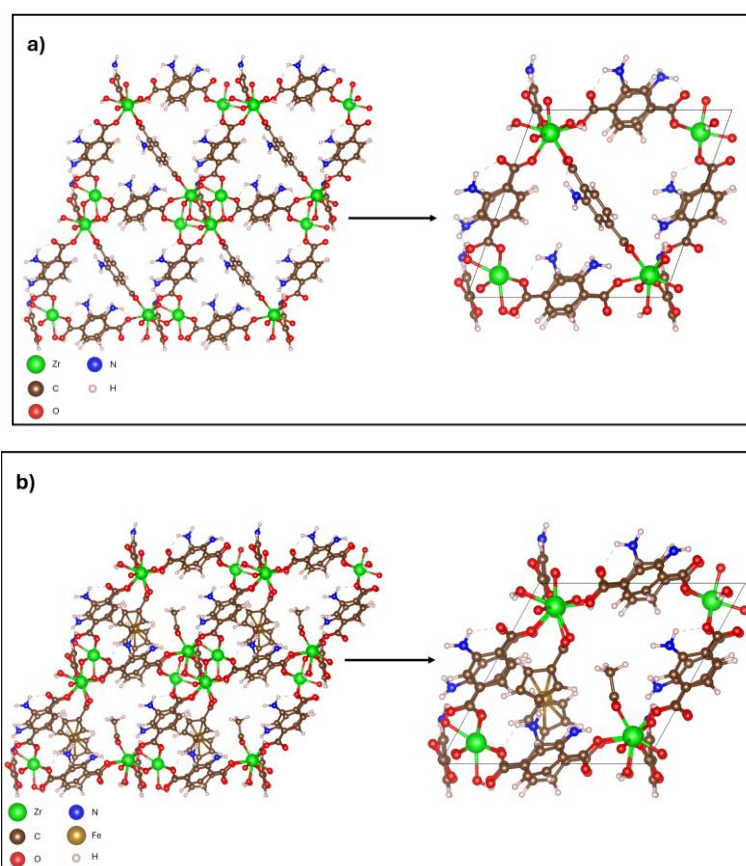


Figura 14: a) Estrutura da NH<sub>2</sub>-UiO-66 e sua célula unitária com representação de átomos adicionais a fim de melhor visualização; b) Estrutura da NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc e sua célula unitária com representação de átomos adicionais a fim de melhor visualização. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).

A substituição do ligante BDC para a funcionalização da estrutura com a molécula de ferroceno é detalhada na figura 15, na qual são destacados os átomos de zircônio conectados ao BDC através de átomos de oxigênio do cluster oxo-metálico, além da estrutura com o ferroceno e o grupo CH<sub>3</sub> inseridos na estrutura, mantendo a conexão com os átomos de zircônio por meio de suas formas carboxiladas.

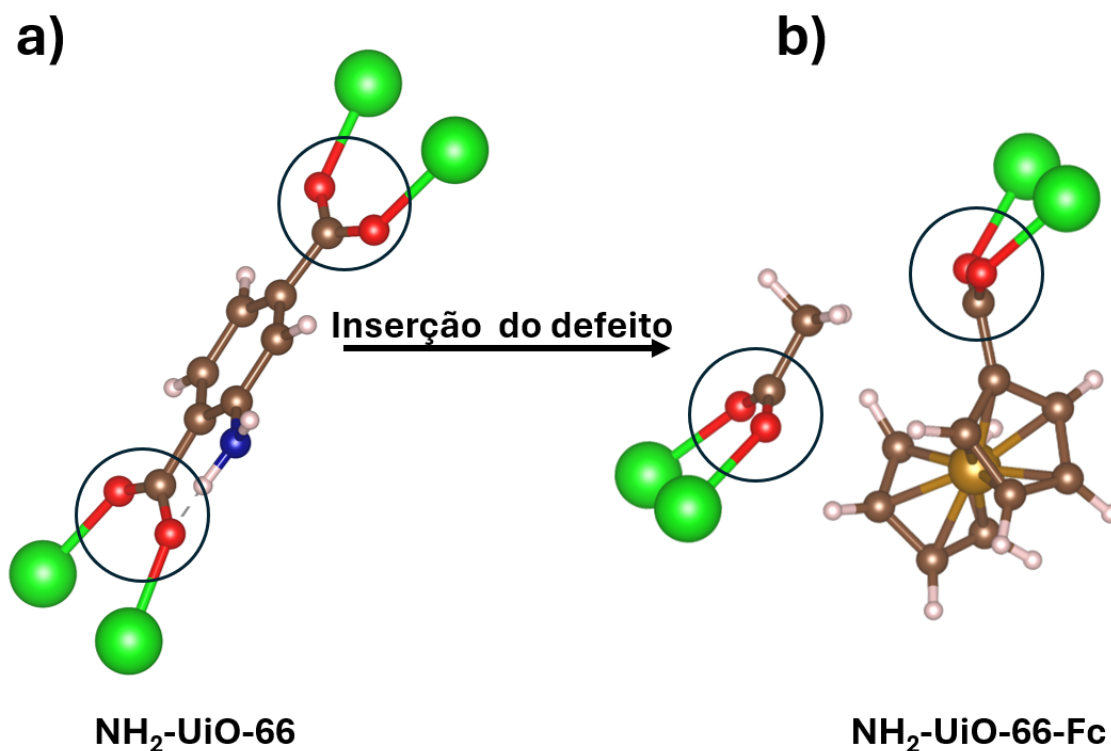
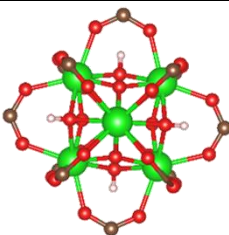
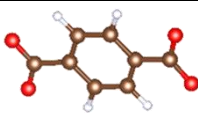
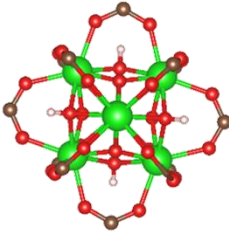
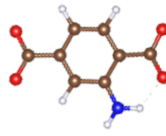
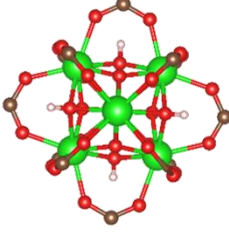
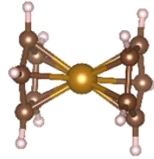


Figura 15: a) Estrutura da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66, ilustrando a conexão do ligante orgânico BDC com os átomos do cluster Zr-O. b) Estrutura da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc, ilustrando a conexão da molécula de Ferroceno e do grupo metila com o cluster Zr-O. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).

Para otimizar as estruturas das MOFs da série UiO-66 abordadas neste estudo, utilizou-se o pacote computacional *Quantum Espresso*<sup>166</sup> com base na teoria do funcional da densidade (DFT). Os cálculos foram realizados empregando o método das ondas planas (PW) como funções de base, o funcional de troca e correlação GGA parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e o pseudopotencial *Ultrasoft*.<sup>167</sup> Adicionalmente, foi aplicada a correção de dispersão de *Grimme-D3*<sup>168</sup> para uma melhor descrição das interações dispersivas.

Inicialmente, a estrutura reduzida da MOF UiO-66 apresenta uma geometria triclínica e pertence ao grupo espacial P-1. A tabela 2 fornece detalhes dos parâmetros de rede das três MOFs, juntamente com os protocolos de cálculo específicos para cada estrutura.

Tabela 2: Parâmetros de cálculo para as estruturas das MOFs.

MOF	Parâmetros de rede	Ecut(Ry)	Malha de Pontos K	Cluster O-M	Ligante
UiO-66	a=14,74Å b=14,74Å c = 14,74Å $\alpha=60^\circ$ $\beta=60^\circ$ $\gamma=60^\circ$	40	1x1x1		
NH <sub>2</sub> -UiO-66	a=14,71Å b=14,77Å c=14,68Å $\alpha = 60,01$ $\beta = 59,90$ $\gamma = 59,79$	40	1x1x1		
NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc	a=14,63Å, b=14,60Å, c=14,85Å $\alpha = 59,73$ $\beta = 59,53$ $\gamma = 52,06$	40	1x1x1		

Em relação à estrutura da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc, é importante considerar alguns aspectos relacionados à inserção do ferroceno na estrutura. O ferroceno é um complexo organometálico que contém dois grupos ciclopentadienil com carga negativa menos um. Portanto, o átomo de ferro no complexo está na forma Fe<sup>2+</sup>. A configuração eletrônica do Fe<sup>2+</sup> é: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>6</sup>. Considerando a Teoria do Campo Cristalino,<sup>169,170</sup> que descreve como a interação eletrostática entre o metal e os ligantes afeta o desdobramento dos orbitais d, é necessário determinar se o ligante ciclopentadienil é de campo forte ou campo fraco.

A otimização da estrutura NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc foi realizada considerando tanto os elétrons do átomo de ferro totalmente emparelhados quanto os elétrons desemparelhados. Para determinar qual estrutura é a mais favorável, foi realizada uma análise de estabilidade energética. A figura 16 ilustra as duas distribuições possíveis do orbital d para o átomo de ferro de acordo com a TCC.

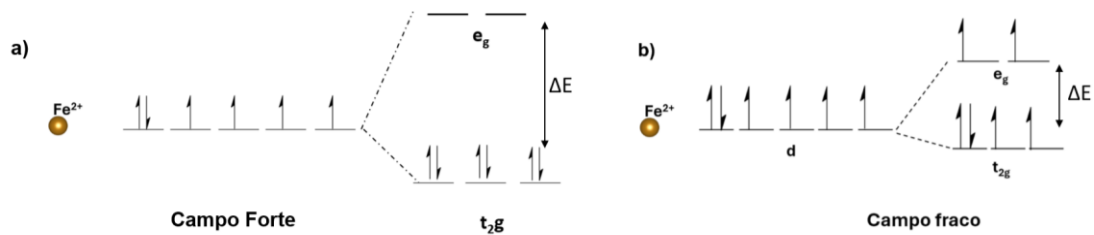


Figura 16: Distribuição eletrônica do Fe<sup>2+</sup> de acordo com a TCC considerando: a) Ligante de campo forte e b) Ligante de campo fraco.

Após otimizar as estruturas, foram conduzidos cálculos de pós-processamento, como bandas e PDOS (*Projected Density of States*), para determinar as propriedades eletrônicas dos materiais.<sup>171</sup> Essas propriedades incluem a E<sub>LMCT</sub> (Energia de transferência de carga ligante – metal) e os band gaps dos materiais, aspectos diretamente relevantes para a eficácia do material como fotocatalisador na CO<sub>2</sub>RR.

Outra propriedade calculada a partir de cálculos DFT utilizando os sistemas periódicos é a energia de adsorção das moléculas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O dos sistemas. Dessa forma, calculou-se a energia de adsorção ( $\Delta E_{ads}$ ) considerando as energias dos sistemas isolados, isto é, de cada uma das MOFs e moléculas, e dos sistemas contendo as MOFs com as moléculas adsorvidas. Para esses cálculos avaliou a adsorção da molécula de CO<sub>2</sub> dentro das MOFs e a adsorção simultânea de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nos poros dos materiais. As energias de adsorção foram calculadas a conforme a equação 3.1:

$$\Delta E_{ads} = (E_{MOF+molécula}) - (E_{MOF} + E_{molécula}) \quad (3.1)$$

Para a determinação das propriedades estruturais, como área superficial, volume acessível do poro e quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvida nas redes metalorgânicas, foram realizados cálculos clássicos utilizando o método de Monte Carlo. Os parâmetros de Lennard-Jones das MOFs foram coletados dos campos de força Universal Force Field e DREIDING. Já para moléculas, foi utilizado o campo de força TraPPE.

### 3.2 Modelos Moleculares

Além de estudar as propriedades estruturais das redes metalorgânicas em sistemas periódicos, é essencial compreender o mecanismo de transferência eletrônica e energética no material quando excitado por radiação, visando otimizar a formação dos produtos da reação. O estudo computacional de sistemas sólidos no estado excitado é metodologicamente complexo. Portanto, tratar esses sistemas como modelos moleculares é uma estratégia interessante para investigar os sistemas nesse estado. Para criar esses modelos, é crucial preservar e representar o ambiente químico das MOFs.

Inicialmente, as aproximações moleculares foram construídas a partir da estrutura otimizada da MOF UiO-66 do sistema periódico. Mantendo a estrutura do cluster Zr-O intacta, preservou-se, assim, a estrutura hexanuclear  $Zr_6O_4(OH)_4$ . Em seguida, a parte orgânica foi coordenada ao cluster metálico. Com base nesse método, foram criadas duas aproximações moleculares. A figura 16 ilustra o processo de modelagem das aproximações e os próprios modelos.

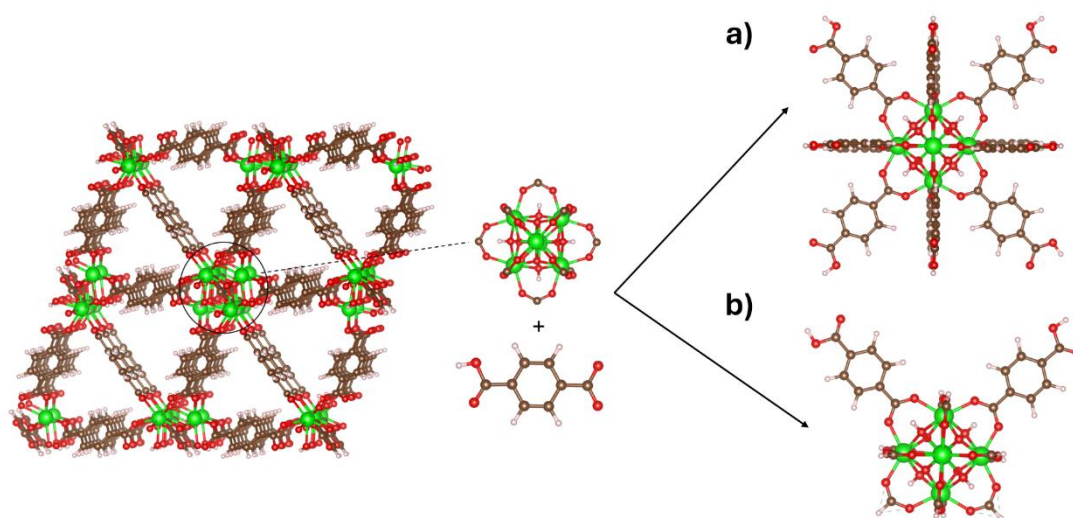


Figura 17: Modelagem das aproximações moleculares. Modelo a) estrutura coordenada completamente com os ligantes orgânicos. Modelo b) estrutura com 2 ligantes orgânicos em sua estrutura. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco).

A partir do modelo representado pela imagem **a** na figura 17 em que os sítios do cluster oxo-metálico estão completamente coordenados pelos ligantes orgânicos, foi derivado o modelo simplificado, representado pelo modelo **b** na mesma figura. Essa simplificação foi feita para reduzir o custo computacional e complexidade do sistema. Neste modelo, apenas dois

ligantes BDC estão presentes na estrutura, o que requer a complementação do sistema para equilibrar as cargas. Portanto, nos sítios que normalmente seriam coordenados pelos ligantes BDC, foram adicionados grupos formato para saturar esses sítios. Para facilitar a compreensão, a partir de agora, os modelos *a* e *b* da figura 17 serão referidos como modelos 1 e 2, respectivamente. O modelo 2, já foi reportado e validado anteriormente na literatura.<sup>115</sup>

Assim como feito nos sistemas periódicos, as funcionalizações dos modelos representativos das MOFs com os grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) e ferroceno (Fc) foram realizadas. A metodologia utilizada para as funcionalizações foi a mesma empregada no sólido. As figuras 18 e 19 mostram os modelos moleculares 1 e 2 respectivamente, das MOFs UiO-66,  $\text{NH}_2$ -UiO-66 e  $\text{NH}_2$ -UiO-66-Fc.

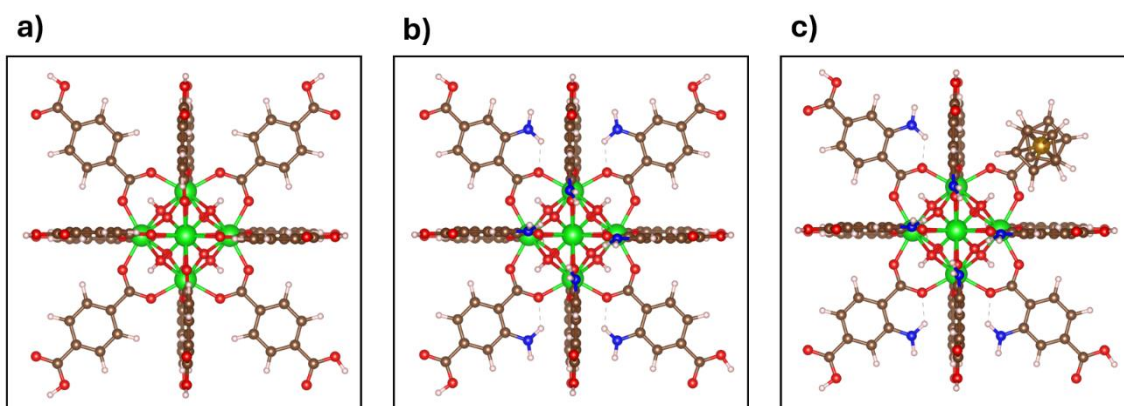


Figura 18: Modelo molecular 1 das MOFs: a) UiO-66; b)  $\text{NH}_2$ -UiO-66; c)  $\text{NH}_2$ -UiO-66-Fc. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).

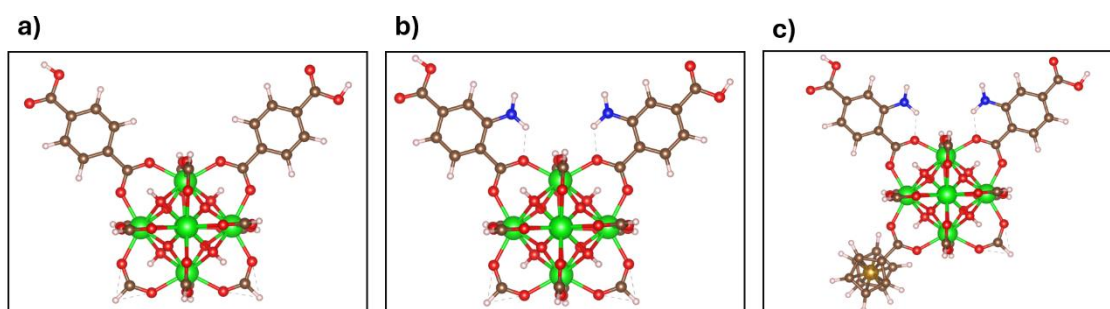


Figura 19: Modelo molecular 2 das MOFs: a) UiO-66; b)  $\text{NH}_2$ -UiO-66; c)  $\text{NH}_2$ -UiO-66-Fc. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).

Do ponto de vista metodológico, foram adotadas algumas aproximações para realizar as otimizações desses modelos. Inicialmente, o modelo a ser otimizado foi o da MOF UiO-66. Partiu-se da estrutura otimizada no sólido e construíram-se as estruturas dos modelos moleculares. Durante a otimização, os átomos do cluster Zr-O e os átomos do ligante BDC

foram congelados, enquanto apenas os átomos de hidrogênio da molécula foram relaxados. Após a otimização da estrutura, as funcionalizações foram realizadas nas estruturas resultantes.

Para a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66, apenas o grupo amino adicionado foi relaxado durante a otimização, mantendo os demais átomos fixos. Já para a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc, apenas a molécula de ferroceno foi relaxada, enquanto os demais átomos foram congelados. Essa abordagem de fixar os átomos durante a otimização foi adotada devido à natureza aproximada dos sistemas moleculares. Caso todo o sistema fosse otimizado simultaneamente, poderia haver perda da estrutura de coordenação do cluster Zr-O com os ligantes e uma geometria equivocada do sistema.

Todo os cálculos dos sistemas moleculares foram realizados utilizando a DFT por meio do software ORCA.<sup>172</sup> Para a otimização dos modelos, empregou-se o conjunto de funções de base Def2-SVP, o funcional de troca e correlação GGA parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), juntamente com a correção das interações de dispersão (D3). Todos os cálculos dos sistemas moleculares foram conduzidos no estado gasoso, sem a presença de solvente.

### 3.2.1 Cálculos no estado excitado

As modelagens moleculares foram desenvolvidas principalmente para proporcionar um melhor entendimento do comportamento dos sistemas no estado excitado, visando analisar o papel desses materiais como foto catalisador na reação de CO<sub>2</sub>RR. Para isso, os cálculos foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT), utilizando o software *ORCA*. Mantendo o conjunto de funções de base igual ao das otimizações nos estados fundamentais (Def2-SVP), foram testados diferentes funcionais de troca e correlação, incluindo funcionais híbridos, meta-GGA e funcionais com correção de longo alcance. Isso se deve ao fato de que a parametrização PBE não oferece uma descrição precisa dos sistemas no estado excitado.

Nos cálculos TD-DFT, foi avaliado o primeiro estado excitado dos sistemas utilizando a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA),<sup>173</sup> com limite de 100 transições (nroots=100). Além disso, para as modelagens moleculares com camada fechada, foram calculados os estados singletos e tripletos. Por fim, as análises das transições populacionais foram realizadas por meio dos orbitais naturais de transição (NTOs). Essa abordagem visa encontrar uma representação do orbital compacta para a matriz de densidade de transição eletrônica, aplicando

transformações unitárias separadas aos orbitais ocupados virtuais para estabelecer uma correspondência entre os elétrons excitados e os buracos gerados.<sup>174,175</sup>

Como mencionado anteriormente, este trabalho tem como objetivo estudar as semi-reações da CO<sub>2</sub>RR que envolvem apenas dois elétrons. Inicialmente, os sistemas no estado fundamental estão em camada fechada e em estado singlete, ou seja, todos os elétrons estão emparelhados. Ao considerar a transferência de dois elétrons nas semi-reações envolvidas, estão sendo consideradas três possibilidades de transferência eletrônica, representando os estados mais estáveis em cada multiplicidade, ilustradas na Figura 20:

- i) Os elétrons excitados estão nos orbitais HOMO e, ao serem excitados, permanecem totalmente emparelhados (singlete)
- ii) Os elétrons excitados estão nos orbitais HOMO e, ao serem excitados, os dois elétrons ficam desemparelhados (triplete)
- iii) Os elétrons das camadas mais internas da molécula (HOMO-X) e, ao serem excitados, formam 4 elétrons desemparelhados (quinteto)

As distribuições eletrônicas dos sistemas no estado excitado proposta pode ser visualizadas pela figura 20:

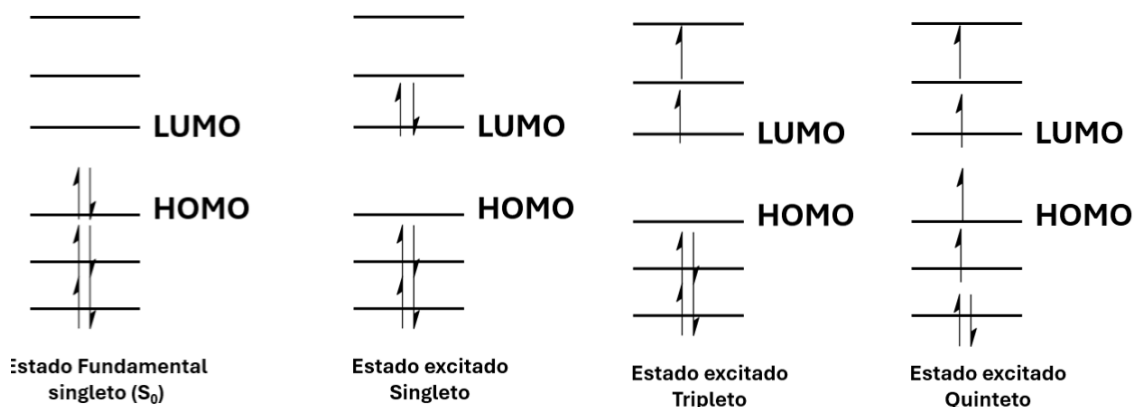


Figura 20: Configuração eletrônica dos sistemas moleculares no estado fundamental e nos estados excitados.

A multiplicidade de um sistema, mencionada anteriormente, representa o número de orientações possíveis dos elétrons em um orbital molecular que possui o mesmo momento angular total de spin. A equação para a multiplicidade ( $M$ ) é dada por (Eq.3.2)

$$M = 2S + 1 \quad (3.2)$$

onde  $S$  é o momento angular do spin. Portanto, nos cálculos dos modelos, todas as três multiplicidades (singlete, triplete e quinteto) foram consideradas para todas as análises.

### 3.3 Estados de Transição

O estudo da redução fotocatalítica do dióxido de carbono foi realizado através da abordagem molecular da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc, visto que tanto a MOF UiO-66 quanto a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66 apresentam atividades catalíticas muito baixas. Assim, a estratégia adotada consistiu em calcular os estados de transição<sup>176,177</sup> e as energias de ativação para as etapas de formação do ácido fórmico e do CO. Os possíveis mecanismos para a formação desses dois produtos já reportado na literatura pode ser observado de maneira simplificada na figura 21.<sup>178</sup>

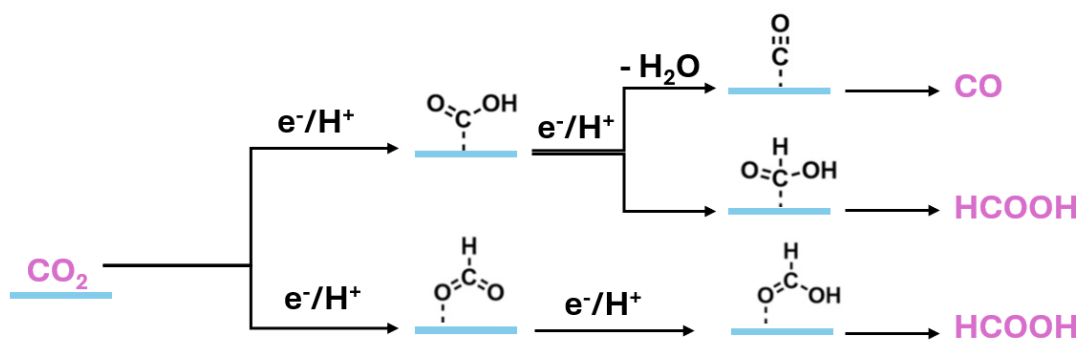


Figura 21: Mecanismo simplificado para formação de HCOOH e CO. Adaptado de ZHOU et.al<sup>178</sup>

### 3.4 Defeitos na MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc

Um dos principais fatores para melhorar o rendimento da reação CO<sub>2</sub>RR é a capacidade do material em adsorver a molécula de CO<sub>2</sub>. Uma estratégia promissora para aumentar essa capacidade é a criação de mais sítios ativos na estrutura da MOF UiO-66 por meio de defeitos controlados. Na série de MOFs UiO-66, os tipos mais comuns de defeitos são conhecidos com “*missing linker*”, que envolve a remoção de um ligante da estrutura, e “*missing cluster*”, que envolve a remoção de um cluster-oxo metálico. Neste estudo, como os estados de transição foram investigados apenas para a MOF NH<sub>2</sub> UiO-66-Fc, os defeitos foram modelados apenas nesse sistema.<sup>113</sup>

Foram criados dois tipos de defeitos para a estrutura, ambos do tipo “*missing linker*”, para ativar os sítios do átomo de zircônio. Como a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc já possui um defeito em sua estrutura devido à funcionalização do ferroceno, a introdução de um segundo defeito poderia alterar e desconfigurar a estrutura do sólido. Por isso, optou-se por substituir o grupo CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> por um grupo OH<sup>-</sup>. Ao adicionar o grupo hidroxila, um dos átomos de zircônio da MOF passa a ter um sítio ativo para interagir com a molécula de CO<sub>2</sub> adsorvida, uma vez que o grupo CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> era coordenado por dois átomos de Zr. O segundo tipo de defeito considerado

foi romper uma das ligações do grupo  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  com um dos átomos de zircônio, criando também, um sítio ativo para a adsorção de  $\text{CO}_2$ . As estruturas com defeitos podem ser visualizadas na figura 22, que mostra esses defeitos tanto nos modelos periódicos quanto nos sistemas moleculares.

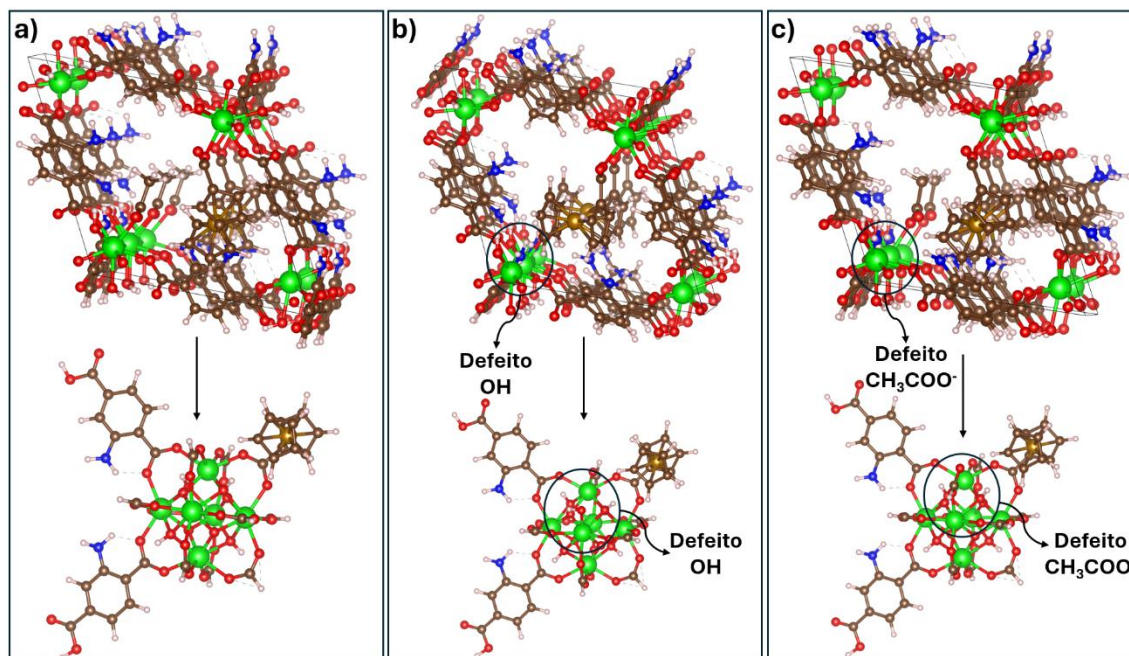


Figura 22: Modelos periódicos e moleculares de: a) MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$  sem defeitos; b) MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$  com defeito saturando o cluster com o grupo  $\text{OH}$ ; c) MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$  removendo uma das ligações do grupo  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).

### 3.5 Análises topológicas e eletrônicas

Além das simulações e otimizações realizadas para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas das MOFs, é crucial realizar análises detalhadas para compreender as características topológicas e populacionais desses sistemas. Para isso, foi utilizado o pacote computacional *Multiwfn*,<sup>180</sup> que oferece diversos métodos de análise de função de onda.

As análises de cargas de potenciais eletrostáticos (ESP) utilizando o método CHELPG<sup>181</sup> (cargas de potenciais eletrostáticos utilizando um método de “grid”) representam um modelo eficaz para ajuste das cargas ESP. Em comparação com outros métodos, as cargas CHELPG demonstram uma melhor invariância rotacional devido à distribuição uniforme dos pontos em grade cúbica. Neste método, uma caixa é inicialmente definida para abranger toda a molécula, com a distância entre a molécula e cada parede da caixa definida como  $2,8\text{\AA}$ . Essa abordagem pode ser observada na figura 23.<sup>182</sup>

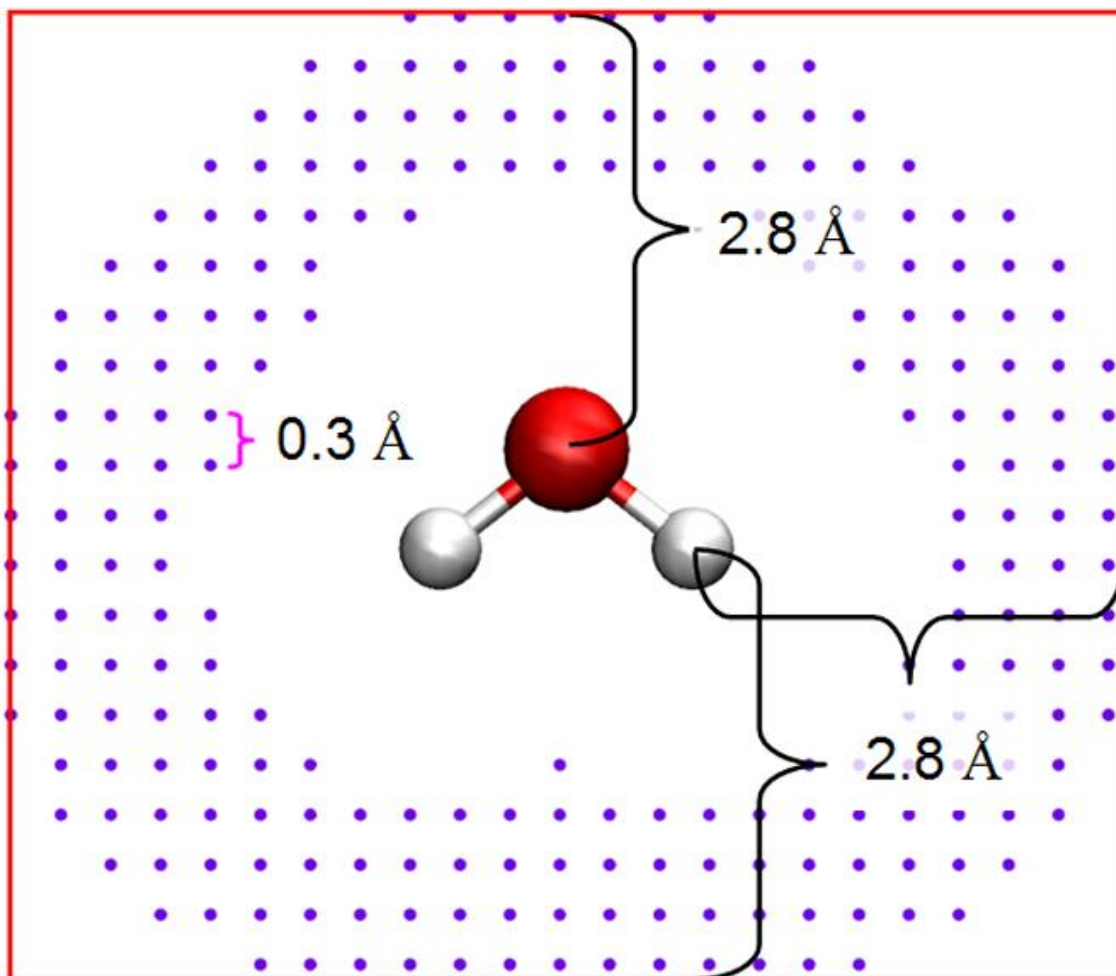


Figura 23: Demonstração do método de análise de cargas CHELPG. Retirado de Lu. Et al.<sup>182</sup>

sendo que os pontos roxos na figura são os pontos de ajuste utilizados para a determinação das cargas.

Além das análises de cargas CHELPG, foram realizadas análises topológicas para avaliar as interações das moléculas no estado de transição com a MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ . Nesse contexto, os pontos onde a forma do gradiente do valor da função é zero são denominados pontos críticos (CPs). Esses CPs podem ser classificados em quatro tipos de acordo com o número de autovalores negativos da matriz Hessiana da função no espaço real. Neste estudo, apenas dois tipos de CPs foram considerados relevantes para análise:<sup>183</sup>

- i) CPs do tipo (3, -1): Nesse caso, dois autovalores da matriz Hessiana são negativos. Esses pontos críticos geralmente aparecem entre pares de átomos atrativos, sendo frequentemente associados a ligações de hidrogênio em análises de densidade eletrônica.<sup>183</sup>
- ii) CPs do tipo (3, +1): Aqui, apenas um autovalor da matriz Hessiana é negativo, caracterizando o ponto como o primeiro “ponto de sela”.

Portanto, essa análise ajuda a identificar e complementar a existência dos estados de transição através dos CPs (3, +1), permitindo caracterizar o tipo de interação das moléculas com o fotocatalisador.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Sistemas Periódicos

Para as análises dos sistemas periódicos, o primeiro passo foi definir a magnetização da estrutura NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc. Como mencionado, a inserção da molécula de ferroceno à MOF permite que o sistema apresente uma configuração eletrônica com os elétrons do átomo de ferro totalmente emparelhados ou desemparelhados, dependendo da natureza do ligante BDC. A partir da tabela 3, que mostra as energias entre elas é mínima, sugerindo que a magnetização do ferro não influencia significativamente na estrutura. Essa pequena diferença, pode ser explicada pelo fato de que nos sistemas periódicos, as interações de longo alcance e a rede cristalina estendida estabilizam uniformemente os diferentes estados de spin, resultando nessa pequena diferença energética. No entanto, para as análises futuras, foi escolhida a configuração com os elétrons do ferro totalmente emparelhados, pois essa apresentou a energia mais baixa.

Tabela 3: Diferença de energia dos sistemas da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc com os elétrons do átomo de ferro totalmente emparelhados e com os elétrons desemparelhados.

NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc	$\Delta E_{\text{magnetização}}^a)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
Fe <sup>2+</sup> desemparelhado	
Fe <sup>2+</sup> emparelhado	-0,22

a)  $\Delta E$  foi calculada a partir da subtração da energia do sistema com os elétrons emparelhados com o sistema com os elétrons desemparelhados. O nível de cálculo utilizado foi utilizando funcional PBE e PW como função de base, além do pseudopotencial *Ultrasoft*

As características estruturais das redes metalorgânicas são importantes para entender como elas se aplicam na adsorção de gases. As áreas superficiais desses materiais desempenham um papel fundamental no armazenamento dos gases. Como mencionado anteriormente, a capacidade de adsorção da molécula é um ponto crucial para a eficiência da reação de redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub>. Além disso, as dimensões e o espaçamento dos poros desses materiais para CO<sub>2</sub>RR também são importantes para evitar a recombinação em grande escala dos pares elétron-buraco gerados, além de permitir que essas moléculas adsorvidas fiquem próximas aos sítios ativos do material. Portanto, devido a essas características, foi realizada uma caracterização das MOFs UiO-66, NH<sub>2</sub>-UiO-66 e NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc, incluindo a investigação dos

volumes acessíveis dos poros, as áreas superficiais e a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvida. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades estruturais das MOFs UiO-66, NH<sub>2</sub>-UiO-66 e NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc.

	UiO-66	NH <sub>2</sub> -UiO-66	NH <sub>2</sub> -UiO-66-Fc
<b>Dimensão do Poro</b> (Å)	6	8	12
<b>Volume Acessível do Poro</b> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,51	0,47	0,31
<b>Quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub></b> (mol kg <sup>-1</sup> )	3,1	3,6	1,1
<b>Área Superficial Calculada</b> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1133	925	460
<b>Área Superficial Experimental</b> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1187	800	693

Com base nos dados da tabela, é evidente que as MOFs estudadas possuem propriedades estruturais bastante próximas, uma vez que pertencem à mesma série e compartilham a mesma topologia de poros. No entanto, ao analisar os valores obtidos, observa-se que as dimensões dos poros não correspondem diretamente ao volume acessível e à área superficial desses materiais. Isso sugere que a funcionalização das MOFs com grupos NH<sub>2</sub> e ferroceno pode resultar na projeção desses grupos para dentro dos microporos, reduzindo o espaço disponível. Além disso, a inclusão do ferroceno intensifica esse efeito devido ao seu maior volume molecular, que pode ocupar parte do microporo, diminuindo tanto a área superficial quanto o volume acessível do poro.

Observa-se na tabela 4 uma discrepância entre os valores das áreas superficiais calculadas e os obtidos experimentalmente. Isso pode ser explicado pelo fato de que as estruturas calculadas teoricamente são estruturalmente perfeitas, sem defeitos nos cristais, e bastante ordenadas. Experimentalmente, isso dificilmente acontece, e a presença de defeitos nos materiais sintetizados, como a ausência de ligantes, pode acarretar no aumento da área superficial. Portanto, mesmo com a diferença de valores entre o teórico e o experimental, é possível observar que, com a funcionalização das MOFs, a área superficial decresce, correlacionando-se com o volume disponível dos poros desses materiais.

Em relação à quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub>, observa-se que a funcionalização do ligante da MOF UiO-66 não causa mudanças significativas na adsorção da molécula a 1 atm. No entanto, ao funcionalizar a estrutura com a molécula de ferroceno, a adsorção absoluta de CO<sub>2</sub> é diminuída, o que está relacionado à redução significativa da área superficial do material. Além dessa relação com a área superficial, a introdução do ferroceno, sendo uma molécula altamente doadora de elétrons, provoca um acúmulo de elétrons nos sítios metálicos, diminuindo a acidez de Lewis desses sítios e reduzindo a interação dos sítios catalíticos ativos com as moléculas de CO<sub>2</sub>. Portanto, é importante controlar experimentalmente a quantidade de ferroceno introduzida na estrutura para encontrar um equilíbrio entre o efeito de transferência de carga do ligante-metal (LMCT) e a acidez de Lewis satisfatória, visto que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> é uma propriedade determinante para a performance da reação de CO<sub>2</sub>RR.

Para complementar a análise da propriedade de adsorção da molécula, é essencial calcular a energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), a partir dos cálculos DFT. Para investigar a interação da molécula de CO<sub>2</sub> com as redes metalorgânicas estudadas, foi necessário variar os sítios de adsorção das moléculas dentro das MOFs. Assim, a adsorção da molécula de CO<sub>2</sub> foi analisada tanto próxima aos ligantes orgânicos quanto próxima ao cluster oxo-metálico. Os diferentes sítios de adsorção podem ser observados no apêndice A.

A figura 24 mostra a estrutura inicial e final da adsorção de CO<sub>2</sub> na MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66. Como observado, a molécula de CO<sub>2</sub>, inicialmente colocada a uma distância de 1,8 Å do átomo de zircônio do aglomerado metálico, se afasta completamente do cluster, movendo-se para uma distância de aproximadamente de 4,3 Å. Além disso, a molécula de dióxido de carbono, ao se mover para o centro da MOF, distanciando-se do aglomerado metálico, tende a rotacionar, de modo que os átomos não fiquem apontados para o átomo de zircônio. Considerando a distância de ligação da molécula de CO<sub>2</sub> para os átomos da MOF e o sítio mais estável onde essa molécula se acomoda, sugere-se que a adsorção nesses sistemas seja uma adsorção física. As estruturas iniciais e finais da MOF UiO-66 e da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc podem ser encontradas no apêndice B.

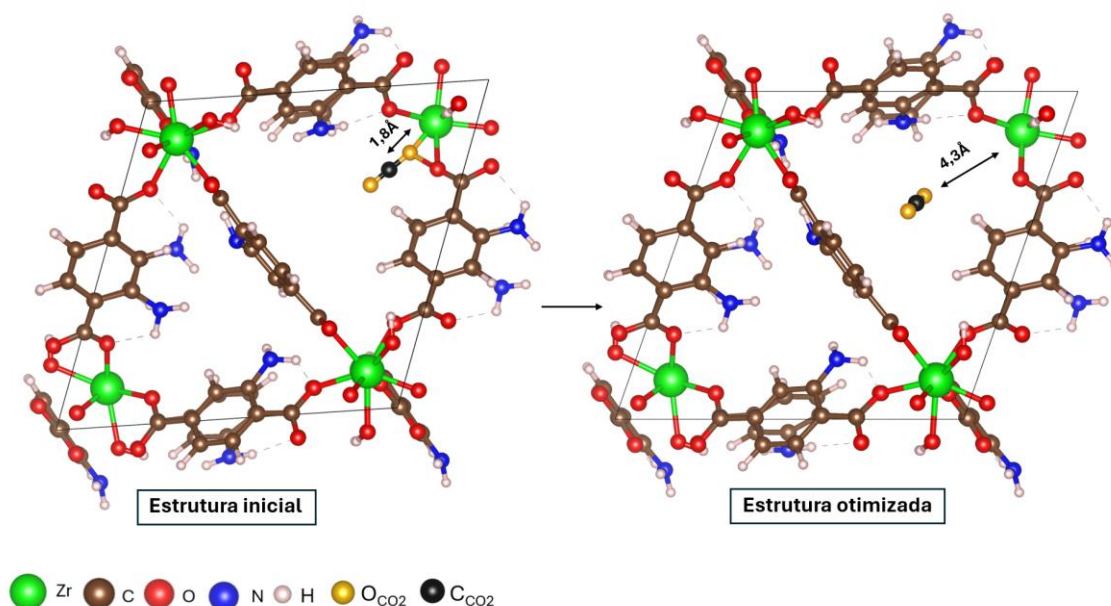


Figura 24: Estrutura inicial e otimizada para a adsorção do  $\text{CO}_2$  na MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ . Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco) e N (azul).

Ao comparar o comportamento da molécula adsorvida nas diferentes séries de MOFs estudadas, observa-se que a molécula de  $\text{CO}_2$  segue a mesma tendência de adsorção, afastando-se das paredes atômicas para se acomodar no centro do poro da MOF. A tabela 5 mostra as energias de adsorção e as distâncias de ligação do átomo de oxigênio da molécula de  $\text{CO}_2$  ao átomo de zircônio mais próximo e com o átomo do anel do ligante orgânico mais próximo.

Analisando as energias de adsorção, nota-se que os valores são praticamente os mesmos para as três redes metalorgânicas, indicando que as interações entre a molécula de dióxido de carbono e os átomos da MOF não mudam significativamente com a funcionalização com o grupo  $\text{NH}_2$  ou a inserção da molécula de ferroceno. No entanto, observando mais detalhadamente os valores das energias de adsorção, percebe-se um leve aumento nas MOFs funcionalizadas. Isso sugere que as adições dos grupos  $\text{NH}_2$  e da molécula de ferroceno podem aumentar a atração eletrostática entre a MOF e a molécula, resultando um ligeiro aumento na energia de adsorção.

Além disso, os resultados mostram que a variação do sítio de adsorção do gás carbônico nos materiais não altera o comportamento da molécula. Ela tende a se orientar para o centro do poro das MOFs em todos os casos testados, sem nenhuma mudança significativa no valor da energia de adsorção. Portanto, analisando os valores das distâncias de ligação a ordem de grandeza dos valores das energias de adsorção, é possível inferir que nesses sistemas as

interações dentre a molécula e o material é interações do tipo Van der Waals, resultando em uma fisiorção.

Tabelas 5: Energias de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) e as distâncias da molécula de  $\text{CO}_2$  com os átomos das redes metalorgânicas UiO-66,  $\text{NH}_2$ -UiO-66,  $\text{NH}_2$ -UiO-66-Fc.

MOF	$E_{\text{ads}} / (\text{kcal mol}^{-1})$	Distância O <sup>(a)</sup> – Zr (Å)	Distância O – X <sup>(b)</sup> (Å)
UiO-66	-4,01	5,01	3,60
$\text{NH}_2$ -UiO-66	-5,42	4,33	3,53
$\text{NH}_2$ -UiO-66-Fc	-6,54	3,98	4,01

a) Átomo de oxigênio da molécula de  $\text{CO}_2$  mais perto do cluster Zr-O.

b) Átomo do anel aromático do ligante orgânico BDC mais próximo do átomo de oxigênio da molécula de  $\text{CO}_2$ .

Como destacado anteriormente nesse trabalho e mostrado por *Xia et.al*<sup>118</sup>, ao funcionalizar a MOF com a molécula de ferroceno, é uma tendencia ocorrer um acúmulo de elétrons nos sítios metálicos. Isso diminui a acidez de Lewis do sítio metálico, enfraquecendo a interação entre os sítios ativos catalíticos às moléculas de  $\text{CO}_2$ . Portanto, uma das maneiras de observar essa propriedade é a partir de uma análise de cargas desses sistemas. Como dito anteriormente, nesse trabalho foi utilizado o método de cargas CHELPG. Os resultados absolutos das cargas não possuem muito significado, porém a diferença entre elas sim. Analisando a diferença entre as cargas dos átomos de zircônio das MOFs  $\text{NH}_2$ -UiO-66 e da MOF  $\text{NH}_2$ -UiO-66-Fc, não houve nenhuma mudança nas cargas dos átomos do cluster metálico. Em ambas as MOFs esses átomos apresentaram cargas próximas as zero. Portanto, a partir dos resultados obtidos, pode-se confirmar que a quantidade de ferroceno adicionada à MOF  $\text{NH}_2$ -UiO-66-Fc, não altera significativamente a acidez de Lewis, como reportado na literatura.

Após estudar o efeito da funcionalização da MOF UiO-66 nas propriedades estruturais e na capacidade de adsorção de dióxido de carbono, é importante analisar outra propriedade crucial para determinar sua adequação como fotocatalisador: a capacidade de transferir pares elétrons-buraco. A MOF UiO-66, possui uma baixa simetria entre os orbitais do ligante BDC com os orbitais do cluster oxo-metálico, resultando em uma alta energia de transferência dos elétrons do ligante para o metal ( $E_{\text{LMCT}}$ ). Portanto, analisar como as funcionalizações das MOFs alteram essa propriedade é crucial para avaliar o potencial desempenho desses sistemas na reação de fotocatalise.

Em cálculos DFT para sistemas periódicos, essa propriedade da transferência de elétrons do ligante para o metal (LMCT) e a obtenção da energia desse processo ( $E_{\text{LMCT}}$ ), podem ser

obtidos a partir de uma análise da densidade de estados (DOS) desses sistemas. A  $E_{LMCT}$  geralmente é definida como a diferença de energia entre o orbital de ligação mais elevado correspondente ao topo da banda de valência e o orbital desocupado ou parcialmente ocupado de menor energia. Em outras palavras, é a energia de excitação necessária para mover os elétrons do ligante orgânico para os orbitais d desocupados. Para obter uma transferência eficiente de elétrons para o nó de Zr e, assim, uma alta atividade,  $\Delta E_{LMCT}$  deve ser próximo de zero ou até mesmo negativo. A figura 25, mostra o gráfico de densidade de estados para as MOFs  $NH_2$ -UiO-66 e  $NH_2$ -UiO-Fc, comparando a energia necessária para ocorrer a transferência eletrônica do ligante para o metal ( $E_{LMCT}$ ).

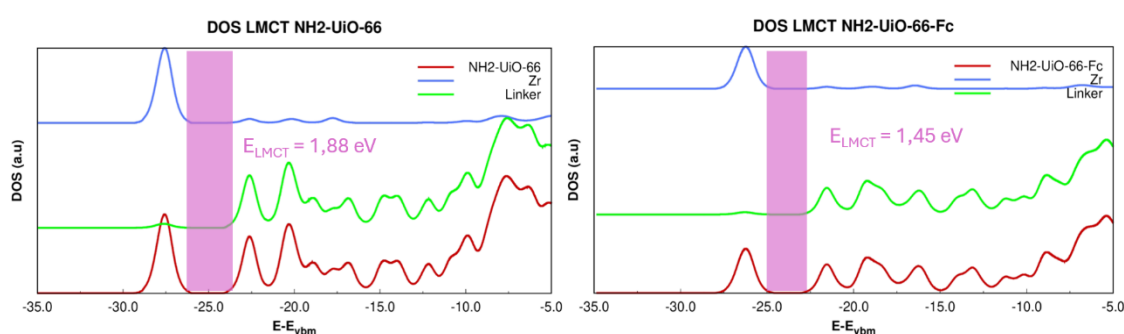


Figura 25: Gráfico de densidade de estado para as MOFs  $NH_2$ -UiO-66 e  $NH_2$ -UiO-66-Fc.

Nos gráficos exibidos, as linhas coloridas representam a contribuição da densidade de estados de diferentes componentes da MOF: vermelho para todos os estados da MOF, azul para a densidade dos átomos de zircônio e verde para os ligantes. A região sombreada destaca a energia LMCT ( $E_{LMCT}$ ), que é a diferença de energia entre os estados de densidade do metal e do ligante.

Para a MOF  $NH_2$ -UiO-66, a energia  $E_{LMCT}$  é de 1,88eV, enquanto para a MOF  $NH_2$ -UiO-66-Fc, essa energia é reduzida para 1,45eV. Essa diminuição da  $E_{LMCT}$  indica que a transferência de carga do metal para o ligante é mais favorecida na presença do ferroceno. O ferroceno, ao ser inserido na estrutura da MOF, altera a distribuição eletrônica, facilitando a transferência de elétrons e, conseqüentemente, reduzindo a energia necessária para esse processo.

O estudo realizado por XIA *et.al*<sup>118</sup> mostrou a partir de uma análise experimental, que a introdução do ferroceno na estrutura da MOF, causa uma injeção de elétrons no centro dos átomos de zircônio, aumentando sua densidade eletrônica. Essa observação corrobora com a hipótese de que o ferroceno rico em elétrons melhora a condutividade elétrica da MOF e acelera a transferência eletrônica dos elétrons dos ligantes  $NH_2$ -BDC para os centros metálicos. Além

disso, a presença do ferroceno cria um canal de transferência eletrônica adicional para os centros de Zr, gerando elétrons energéticos e promovendo a transferência eletrônica através do seu próprio processo LMCT. Esse modelo de transferência de elétrons dual, onde os elétrons foto-gerados podem ser transferidos tanto dos ligantes NH<sub>2</sub>-BDC quanto do ferroceno para o cluster oxo-metálico, beneficia a melhoria da propriedade LMCT do material.

Além disso, ao comparar o gráfico de densidade de estados da MOF UiO-66 (disponível no apêndice C), é possível observar que a  $E_{LMCT}$  é praticamente a mesma da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66, indicando que a adição do grupo amino não altera significativamente a energia  $E_{LMCT}$ . Isso evidencia o impacto e a importância do ferroceno na modificação das propriedades da MOF. Outro aspecto importante a destacar é comparação dos resultados quantitativos das energias LMCT obtidos com os valores reportados por XIA *et.al*<sup>118</sup>. Observa-se uma discrepância de aproximadamente 0,70 eV, que pode ser explicada pelo uso de um funcional híbrido nos cálculos DFT realizados pelos autores, proporcionando uma descrição mais precisa dos sistemas. No presente trabalho, foi utilizado o funcional de troca e correlação GGA com a parametrização PBE. No entanto, a diferença de energia ( $\Delta E_{LMCT}$ ) entre as MOFs NH<sub>2</sub>-UiO-66 e NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc é praticamente a mesma, indicando que, apesar da discrepância nos valores absolutos, os resultados obtidos são satisfatórios e coerentes.

Portanto, a análise dos gráficos de DOS, apoiada nas análises obtidas pelo estudo de XIA *et.al*<sup>118</sup>, revela que a introdução do ferroceno na MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc resulta em uma transferência de carga mais eficiente e uma redução na energia  $E_{LMCT}$ , potencializando o desempenho fotocatalítico desse material.

Para complementar a eficiência de transferência eletrônica e das propriedades eletrônicas das redes metalorgânicas para terem aplicações diretas na fotocatalise, além do DOS, é importante examinar as estruturas de bandas eletrônicas desses materiais. As estruturas de bandas fornecem informações de suma importância sobre as energias das bandas de valência e de condução. Conseqüentemente, fornece o band gap dos materiais. A figura 26, ilustra as estruturas de bandas das MOFs NH<sub>2</sub>-UiO-66 e NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc.

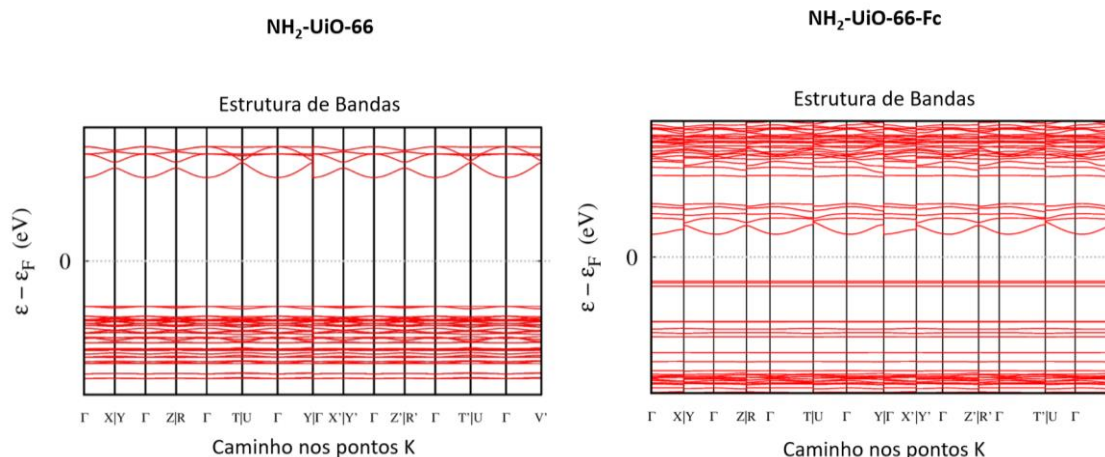


Figura 26: Gráfico das estruturas de bandas das MOFs NH<sub>2</sub>-UiO-66 e NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc respectivamente.

A partir da análise do gráfico das estruturas de bandas, é possível verificar que para a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66, a estrutura de bandas mostra um band gap de 12,3 eV. Este valor indica que o material possui um isolamento considerável, dificultando a transferência eletrônica. Um band gap elevado, sugere que os elétrons na banda de valência precisam de uma quantidade considerável de energia para serem excitados para a banda de condução, limitando a eficiência do material em processos fotocatalíticos. Ao comparar com a estrutura de bandas da MOF UiO-66, que está disponível no apêndice C, é possível notar que o band gap é o mesmo, concluindo que a adição do grupo amino não altera na estrutura de bandas do material. Em contraste, a estrutura de bandas da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc mostra um band gap significativamente menor, de 4,2 eV. A inclusão do ferroceno na estrutura da MOF é responsável por essa considerável redução do band gap. Esse band gap menor, facilita a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que, por sua vez, melhora a eficiência da transferência eletrônica e potencializa a capacidade fotocatalítica do material.

A diminuição do band gap com a adição do ferroceno na estrutura da rede metalorgânica, pode ser atribuída às propriedades redox do ferroceno, que introduz novos estados eletrônicos na estrutura do material, facilitando a transferência eletrônica. Portanto, a análise das estruturas de bandas, complementam e corroboram com os resultados obtidos nas análises das densidades de estado (DOS) dos materiais, concluindo que a adição do ferroceno melhora a eficiência da transferência eletrônica e possivelmente as propriedades fotocatalíticas do material.

## 4.2 Modelos Moleculares

Com base nas análises realizadas nos sistemas periódicos, foi possível identificar que a funcionalização da MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  com o ferroceno influencia significativamente as propriedades eletrônicas do material, especialmente na transferência de carga do metal para o ligante (LMCT). No entanto, para aprofundar a compreensão dessas propriedades e prever quais orbitais estão envolvidos na reação de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ), é essencial analisar a distribuição orbitalar desses sistemas, a partir dos modelos moleculares das redes metalorgânicas. Essa abordagem permitirá observar diretamente o efeito do ferroceno nos orbitais de fronteira e na deslocalização da densidade eletrônica.

Portanto, os resultados a seguir apresentarão uma comparação inicial dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) e os orbitais mais internos dos modelos das MOFs  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  e  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ . A figura 27, mostra os orbitais de fronteira dos modelos moleculares das MOFs  $\text{UiO-66}$ ,  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  e  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ .

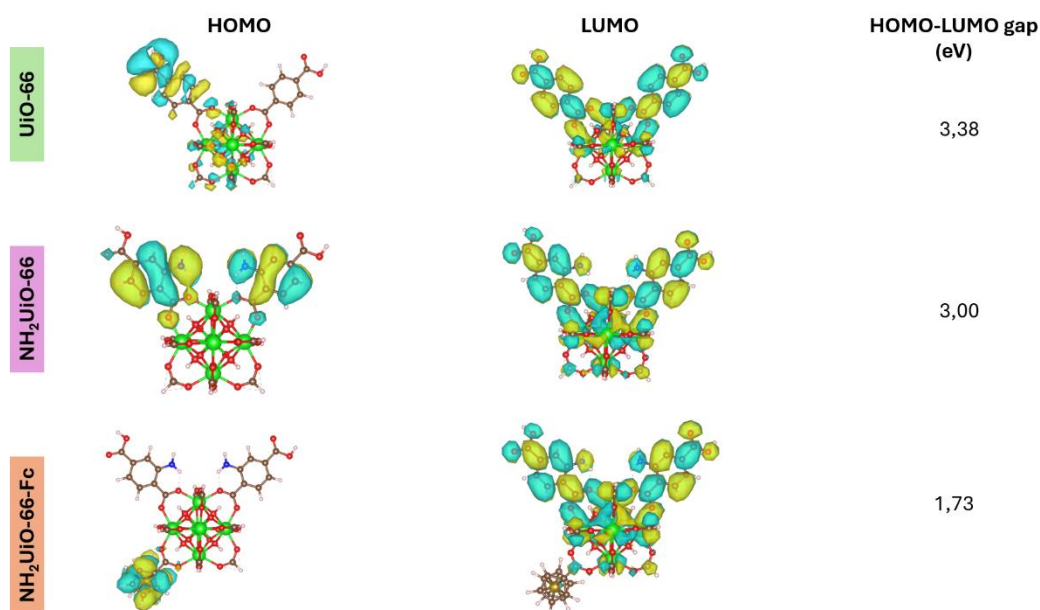


Figura 27: Orbitais de fronteira dos modelos moleculares das MOFs:  $\text{UiO-66}$ ,  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  e  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$

A partir da figura 27, é possível observar as distribuições eletrônicas dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) e a diferença energética entre esses orbitais para as três MOFs da série  $\text{UiO-66}$  no estado fundamental. Ao comparar a diferença energética dos orbitais de fronteira, é possível notar uma diminuição ao introduzir grupos funcionais nas MOFs. Essa

redução, indica que essas modificações, principalmente com a inserção do ferroceno, aumenta a simetria dos orbitais dos ligantes orgânicos com os orbitais do cluster oxo-metálico, resultado que alinha com os obtidos nos cálculos periódicos. A presença do ferroceno em particular, reduz significativamente o gap energético, possivelmente devido à introdução de estados eletrônicos adicionais, que facilitam a transição de elétrons entre os orbitais.

Analisando as distribuições das densidades eletrônicas dos materiais, na MOF UiO-66, os orbitais HOMO estão majoritariamente localizados na região dos ligantes orgânicos, enquanto os orbitais LUMO se encontram deslocalizados ao redor do cluster oxo-metálico. Isso sugere uma menor interação entre os ligantes orgânicos e o cluster de Zr-O, resultando em um maior gap HOMO-LUMO. Ao adicionar o grupo amina ( $\text{NH}_2$ ), observa-se que os orbitais HOMO continuam a ocupar a região dos ligantes orgânicos, mas com uma deslocalização em direção ao aglomerado metálico. Os orbitais LUMO permanecem amplamente deslocalizados ao redor do cluster oxo-metálico, mas a deslocalização é mais pronunciada. A redução da energia dos orbitais de fronteira, indica um aumento na interação entre os orbitais do ligante com o cluster metálico, facilitando a transferência eletrônica. A funcionalização adicional com a molécula de ferroceno, tem um impacto significativo. Os orbitais HOMO passam a ocupar principalmente a região da molécula de ferroceno, enquanto os orbitais LUMO permanecem deslocalizados pelo cluster de Zr-O e pelo ligante. A presença do ferroceno, com seus próprios estados eletrônicos, promove uma maior sobreposição entre os estados HOMO e LUMO, resultando em uma redução significativa da energia entre os orbitais de fronteira.

Além dos orbitais de fronteira, é crucial analisar os orbitais mais internos desses materiais para entender o possível movimento eletrônico durante a reação fotocatalítica. Para isso, os orbitais vizinhos aos de fronteira (HOMO-X/LUMO+X) foram analisados e podem ser observados no Apêndice D. Na MOF UiO-66, a densidade eletrônica dos orbitais mais internos (HOMO-X) está concentrada ao redor do cluster oxo-metálico, enquanto os orbitais mais externos (LUMO+X) possuem uma concentração eletrônica predominante ao redor dos ligantes. Isso indica um fenômeno de transferência eletrônica do metal para o ligante (MLCT), o que não é ideal para a redução do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ), pois essa redução ocorre principalmente próxima do metal.

Com a adição do grupo amina, os orbitais mais internos começam a se localizar em volta dos ligantes orgânicos, embora ainda apresentem alguma concentração na região do cluster. Essa mudança sugere uma modificação na transferência eletrônica, mas ainda não totalmente favorável para  $\text{CO}_2\text{RR}$ . Ao analisar a MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ , observa-se que tanto os orbitais mais internos quanto os externos possuem densidades eletrônicas semelhantes aos dos orbitais

de fronteira, caracterizando predominantemente uma transferência do tipo LMCT (ligante para metal). Isso indica que, para essa MOF, a reação fotocatalítica pode envolver não apenas os orbitais de fronteira, mas também os orbitais vizinhos, contribuindo para uma transferência eletrônica mais eficiente e potencialmente melhorando a eficiência da CO<sub>2</sub>RR.

Como mencionado anteriormente, além dos estudos realizados no estado sólido a partir dos sistemas periódicos, a análise desses sistemas por meio de modelos moleculares permite investigar suas propriedades no estado excitado, crucial para a obtenção de propriedades fotofísicas. Essas propriedades são essenciais para a análise da reação fotocatalítica e servem como comparativo com os sistemas periódicos, promovendo análises eletrônicas e estruturais complementares.

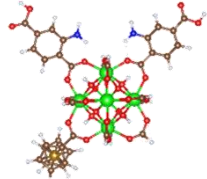
Na secção 3.2, foram mencionados nas figuras 17 e 18 os dois modelos criados para representar as redes metalorgânicas. Após a otimização desses modelos, foi necessário confirmar que as estruturas otimizadas realmente representavam mínimos energéticos, avaliando suas respectivas frequências vibracionais. Ao analisar essa propriedade, concluiu-se que o modelo molecular **1**, que possui 12 ligantes BDC coordenados com o aglomerado metálico de Zr-O, apresentou diversos modos imaginários na estrutura otimizada, indicando que essa estrutura não representava um mínimo na superfície de energia potencial. Isso pode ser explicado pelo fato de que os ligantes BDC e o cluster Zr-O foram mantidos congelados durante a otimização. Devido à quantidade de interações entre os ligantes BDC e os átomos do aglomerado metálico, seria necessário otimizar essa estrutura com todos os grupos livres. No entanto, essa abordagem levaria a uma perda na estrutura original retirada dos sistemas periódicos e o modelo não seria representativo da MOF de interesse.

Por outro lado, ao analisar o modelo **2**, que possui apenas 2 ligantes BDC coordenados ao cluster, verificou-se que não apresentou modos imaginários nas frequências vibracionais calculadas. Isso confirma que essa estrutura representava um mínimo na superfície de energia potencial. Portanto, somente o modelo **2** foi utilizado como base para as análises posteriores.

Assim como nos sistemas periódicos, onde se analisaram as configurações de camada aberta e camada fechada, foram realizadas análises semelhantes com as aproximações moleculares para comparar as energias das estruturas otimizadas. Considerando que um dos objetivos é analisar a semirreação da CO<sub>2</sub>RR, que envolve a participação de 2 elétrons, foram avaliados os sistemas nas multiplicidades singleto, tripleto e quinteto, conforme reportado anteriormente neste trabalho. Essa análise inicial permite estudar brevemente como esse modelo se comporta em diferentes multiplicidades e identificar qual estrutura é a mais estável

no estado fundamental. A tabela 6 mostra a diferença das energias para o modelo representando a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-Fc nas diferentes multiplicidades.

Tabelas 6: Energias no ponto da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc para diferentes multiplicidades.

Multiplicidade	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	Comparação $\Delta E$	
Singleto	-		
Tripleto	47,78	$\Delta E_{\text{qui}} > \Delta E_{\text{tri}} > \Delta E_{\text{sig}}$	
Quinteto	87,06		

a) Energia absoluta em Hartree

A tabela 6 apresenta as energias absolutas e as diferenças de energia para diversas multiplicidades da MOF NH<sub>2</sub>-UiO66-Fc, indicando que o estado singleto é o mais estável, seguido pelo tripleto e quinteto. Essa estabilidade da efeitos de troca e correlação. Nos estados de spin mais baixos, como o singleto, as interações de troca estabilizam o sistema ao maximizar o emparelhamento de elétrons com spins opostos, reduzindo a energia total. Em contraste, estados de spin mais altos, como o tripleto e quinteto, possuem elétrons desemparelhados que resultam em maior energia devido às interações de correlação e repulsão adicionada. Além disso, as interações  $\pi$  doadoras e  $\pi$  aceptoras do grupo NH<sub>2</sub> e do ligante BDC favorecem a configuração de spin baixo, estabilizando o estado singleto. Além disso, o campo de coordenação ao redor do ferro, proporcionado pelo cluster oxo-metálico e os ligantes BDC, também favorece estados de spin baixo devido a um forte efeito do campo ligante. Portanto a combinação dessas contribuições energéticas resulta em uma energia total mais baixa para o estado singleto.

Além da comparação energética desses sistemas, é interessante analisar como a mudança na multiplicidade desse sistema altera a distribuição eletrônica do material. Para isso, uma análise inicial dos orbitais de fronteira da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc para essas três multiplicidades no estado fundamental foi realizada, com o intuito de estudar a distribuição eletrônica desses sistemas. A figura 24 mostra os orbitais de fronteira HOMO-LUMO dos sistemas singleto, tripleto e quinteto, com as populações de spin dos sistemas.

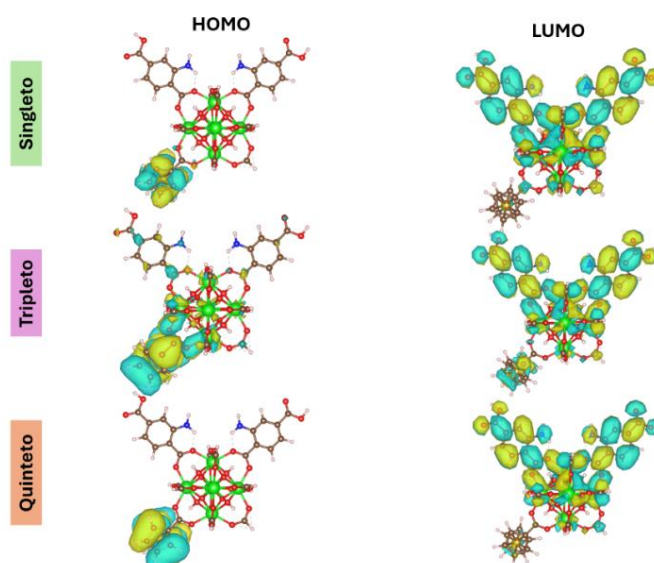


Figura 28: Distribuição eletrônica dos orbitais de fronteira para as diferentes multiplicidades.

A partir da figura 28, é possível observar que, para os sistemas nas diversas multiplicidades, o comportamento dos orbitais de fronteira é semelhante. Os orbitais HOMO estão majoritariamente localizados na região da molécula de ferroceno, enquanto os orbitais LUMO mostram uma deslocalização da densidade eletrônica por toda a molécula, com uma concentração significativa ao redor do cluster oxo-metálico. Esse comportamento sugere que, apesar da diferença energética observada entre as multiplicidades no sistema (singlete, tripleto e quinteto), a tendência é que a densidade eletrônica migre da molécula de ferroceno para o cluster oxo-metálico. Este fenômeno é desejável para a reação de foto redução do  $\text{CO}_2$ , visto que nas redes metalorgânicas essa transferência é majoritariamente via ligante-metal.

Além dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO), a investigação dos orbitais próximos da fronteira de ocupação (HOMO-X/LUMO+X) também é importante. Por exemplo, na formação de estados tripleto e quinteto, essas transferências podem ocorrer a partir de orbitais mais internos da molécula. A distribuição eletrônica dos orbitais mais internos pode ser examinada no apêndice D. Observa-se que os orbitais mais internos dos orbitais de fronteira também apresentam densidade eletrônica semelhante, sugerindo que a transferência de elétrons pode ocorrer nesses orbitais. Em geral, o movimento eletrônico observado nos orbitais analisados está em conformidade com o que é previsto na literatura visto que nas redes metalorgânicas, a transferência eletrônica na reação de fotorredução geralmente ocorre por meio de uma transferência de carga do ligante para o metal (LMCT), o que consiste com os resultados observados.<sup>103,104</sup>

As análises realizadas anteriormente proporcionaram um entendimento detalhado sobre a distribuição das densidades eletrônicas nos orbitais de fronteira no estado fundamental das moléculas, evidenciando a influência da inserção do ferroceno na transição eletrônica HOMO-LUMO. No entanto, dado que o objetivo deste trabalho é avaliar a aplicabilidade desses materiais como fotocatalisadores para a redução do CO<sub>2</sub>, é relevante investigar os modelos moleculares no estado excitado. Com isso, pode-se analisar suas propriedades ópticas e como os orbitais se comportam ao serem levados a um estado de maior energia.

Um dos principais fatores que limitam a utilização da MOF UiO-66 como fotocatalisador é sua baixa atividade óptica, ou seja, sua capacidade limitada de absorver luz. A absorção de luz é um fator determinante para a eficácia de um material como fotocatalisador. Conforme mencionado anteriormente, a funcionalização dos ligantes orgânicos da MOF UiO-66 com grupos amino aumenta significativamente a absorção de luz desse material, tornando-o mais adequado para aplicações fotocatalíticas. Portanto, a primeira propriedade a ser investigada no estado excitado, é a capacidade de absorção desses materiais, com o intuito de confirmar o efeito positivo da adição de grupos amino aos ligantes BDC. Além disso, é essencial analisar se a introdução da molécula de ferroceno modifica o comportamento óptico do material. A análise do espectro de absorção possibilitará um melhor entendimento da capacidade desses materiais em absorver luz.

Antes de comparar os espectros de absorção das três MOFs, foi realizada uma análise do espectro da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc utilizando diferentes funcionais de troca e correlação para determinar qual melhor descreve o sistema. Nos cálculos dos sistemas no estado fundamental o funcional utilizado foi o GGA parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). No entanto, os funcionais GGA não descrevem bem sistemas no estado excitado. Portanto, as análises das MOFs no estado excitado, foi necessário determinar o funcional mais adequado. A figura 29, ilustra o espectro de absorção da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc utilizando diferentes tipos de funcionais, a fim de determinar qual fornece uma melhor descrição do sistema.

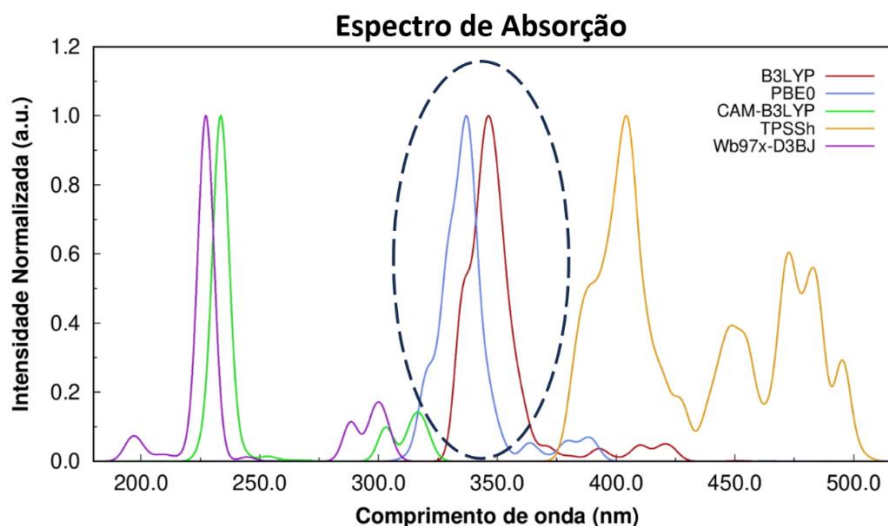


Figura 29: Espectro de absorção da MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ , utilizando diferentes funcionais de troca e correlação.

Para a análise do espectro, foram utilizados funcionais híbridos (B3LYP e PBE0) e funcionais híbridos com correção de longo alcance (TPSSh, CAM-B3LYP e Wb97x-D3BJ). Ao comparar os espectros de absorção obtidos com diferentes funcionais com os resultados experimentais relatados por XIA *et.al*<sup>118</sup>, verificou-se os funcionais híbridos (PBE0 e B3LYP) apresentaram uma melhor correspondência com o espectro experimental, exibindo um comportamento semelhante. Os funcionais com correção de longo alcance apresentaram comportamentos menos desejáveis; especialmente o TPSSh, que exibe vários picos indesejados, enquanto os funcionais CAM-B3LYP e Wb97x-D3BJ, embora apresentassem um espectro com comportamento semelhante, mostraram picos em comprimentos de onda menores do que os funcionais híbridos e menores do que obtidos experimentalmente.

Portanto, a partir dos resultados obtidos, foi definido que para as análises no estado excitado, os funcionais híbridos apresentaram melhor resultado, mais especificamente o B3LYP. A comparação dos espectros dos funcionais híbridos com o espectro experimental pode ser verificada no apêndice E. A partir dessa comparação, é possível verificar que os espectros apresentam bandas de similares, indicando que os modelos moleculares representam bem a MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ . No entanto, há uma diferença de aproximadamente 100 nm entre os picos do espectro calculado e os equivalentes no espectro experimental. Essa diferença pode ser atribuída a várias razões químicas e físicas. Nos cálculos, as MOFs foram tratadas como moléculas isoladas, não representando as interações de sistemas no estado sólido, como empacotamento e forças de van de Waals, que afetam diretamente as propriedades ópticas dos sistemas. Além disso, o ambiente químico experimental, incluindo solvatação e possíveis

adsorbatos, também podem deslocar os picos de absorção, efeito desconsiderado nas simulações de fase gasosa. Por fim, imperfeições e defeitos estruturais presentes nas MOFs reais podem introduzir estados eletrônicos adicionais, alterando o perfil de absorção. Assim, essas diferenças explicam a discrepância nos espectros, embora que no geral, os modelos conseguem representar adequadamente as propriedades ópticas dos materiais.

Após definir o uso do funcional B3LYP como padrão para os cálculos dos modelos das MOFs no estado, pode-se então comparar os espectros de absorção das três MOFs, a ponto de comparar o efeito do grupo  $\text{NH}_2$  e do ferroceno nas propriedades ópticas dos materiais. A figura 30 mostra o espectro de absorção das três MOFs utilizando o funcional B3LYP.

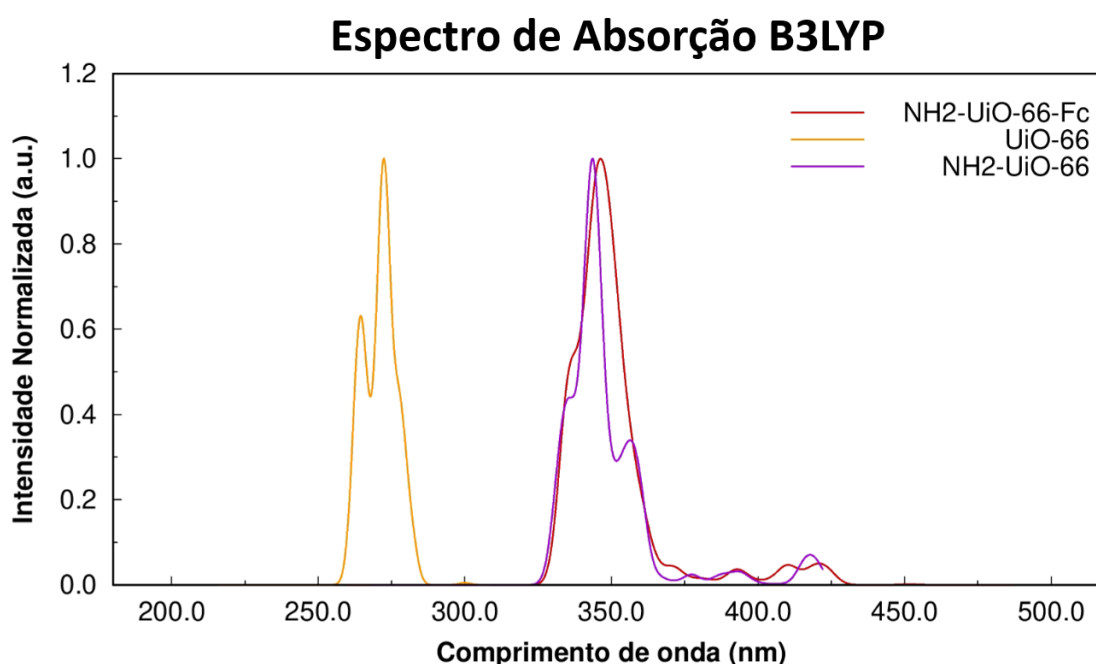


Figura 30: Espectro de absorção das MOFs: UiO-66,  $\text{NH}_2$ -UiO-66 e  $\text{NH}_2$ -UiO-66-Fc.

Os resultados obtidos através dos espectros de absorção observados na figura 30, mostram que o modelo molecular representando a MOF UiO-66 apresenta absorção na faixa dos 250-270 nm. Ao funcionalizar o ligante orgânico com o grupo amino, o espectro se desloca aproximadamente 100 nm, ocasionando em um aumento da absorção de luz desse material significativamente. Esse resultado, mostra uma concordância em relação aos estudos experimentais já reportados na literatura, ilustrando que a inserção de grupos funcionais na parte orgânica das redes metalorgânicas aumenta as atividades ópticas dos materiais e aumentam a características desses ligantes orgânicos de atuarem como “antena”. Já ao comparar o espectro da MOF  $\text{NH}_2$ -UiO-66 com a MOF contendo ferroceno, é possível verificar que os espectros são similares, indicando que o ferroceno não afeta a propriedade de absorção de luz

do material, diferentemente em relação às propriedades estruturais da MOF, em que a inserção dessa molécula impactou diretamente nos resultados.

As análises feitas no capítulo 4 mostraram como os orbitais nos modelos moleculares estão distribuídos. Porém, é necessário avaliar o comportamento eletrônico e orbitalar também no estado excitado. Para isso, através dos cálculos utilizando a TD-DFT, é possível identificar os principais orbitais envolvidos nessas transições eletrônicas e o comportamento da densidade eletrônica nessas transições, através dos orbitais naturais de transição (NTO). Como já mencionado neste trabalho, os NTOs descrevem de maneira mais adequada o comportamento dos orbitais no excitado, comparado com a análise dos orbitais canônicos. A figura 30, ilustra o comportamento dos estados singletos de menor energia ( $S_1$ ), para as MOFs  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  e  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ .

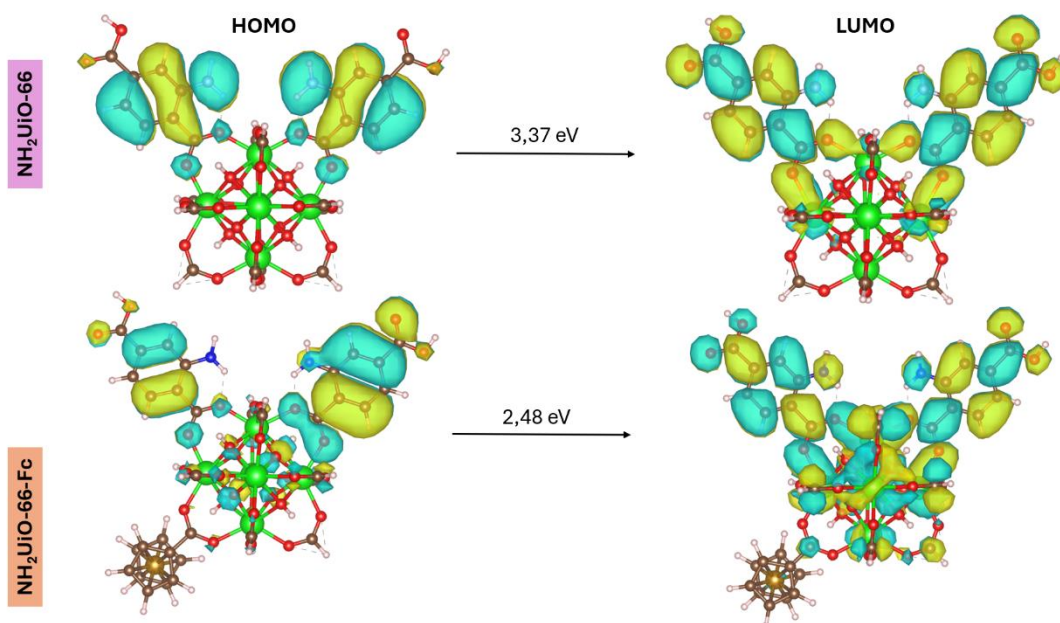


Figura 31: Orbitais naturais de transição (NTOs) para as MOFs:  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  e  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ .

A figura 31, mostra a distribuição eletrônica a partir dos orbitais naturais de transição (NTOs) envolvidos no estado singleto de menor energia ( $S_1$ ) para as MOFs  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  e  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ . Em ambos os sistemas, os orbitais envolvidos na transição eletrônica, são os orbitais HOMO-LUMO dos sistemas moleculares, corroborando com a distribuição eletrônica no estado fundamental.

Para a MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ , os NTOs mostram que a transição  $S_1$  envolve principalmente orbitais localizados nos ligantes BDC. A transição HOMO-LUMO é característica de uma transição  $\pi\text{-}\pi^*$ . Nela o orbital HOMO está localizado nas ligações duplas dos ligantes e o LUMO também está distribuído sobre os mesmos ligantes, indicando que a transição eletrônica ocorre

dentro dos ligantes BDC, e que não ocorre uma transição para o cluster oxo-metálico, não caracterizando uma transição do tipo LMCT.

Para a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc, a introdução do ferroceno altera significativamente a distribuição dos orbitais naturais de transição. No HOMO, observa-se que a densidade eletrônica está localizada principalmente nos ligantes orgânicos, enquanto no LUMO, ocorre uma maior deslocalização da densidade eletrônica para os próprios ligantes, mas também para o cluster de Zr-O. Essa mudança, sugere uma transição mista entre  $\pi-\pi^*$  e LMCT (transferência do ligante para o metal), em que apesar do ferroceno não ter uma participação direta em relação aos orbitais, ele sua adição facilita a transferência de elétrons entre os ligantes orgânicos e o metal. Portanto, comparando os dois materiais, é possível identificar que o ferroceno introduz mais estados eletrônicos no material, facilitando a transição de elétrons foto gerados, além de diminuir a energia dessa transição. Esses resultados corroboram com os obtidos para os sistemas nos sistemas periódico, em que também se observou uma diminuição na  $E_{LMCT}$  ao adicionar a molécula de ferroceno.

Assim como foi analisado no estado fundamental, a análise das transições eletrônicas no estado excitado para os sistemas de camada aberta (triplete e quinteto), também é importante, para analisar o comportamento eletrônico caso o sistema adote essas duas possíveis multiplicidades após a transferência dos dois elétrons envolvidos na reação de CO<sub>2</sub>RR. Portanto as análises das transições HOMO-LUMO para as transições eletrônicas no estado excitado da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc para as multiplicidades singlete, tripleto e quinteto podem ser visualizadas a partir da figura 31.

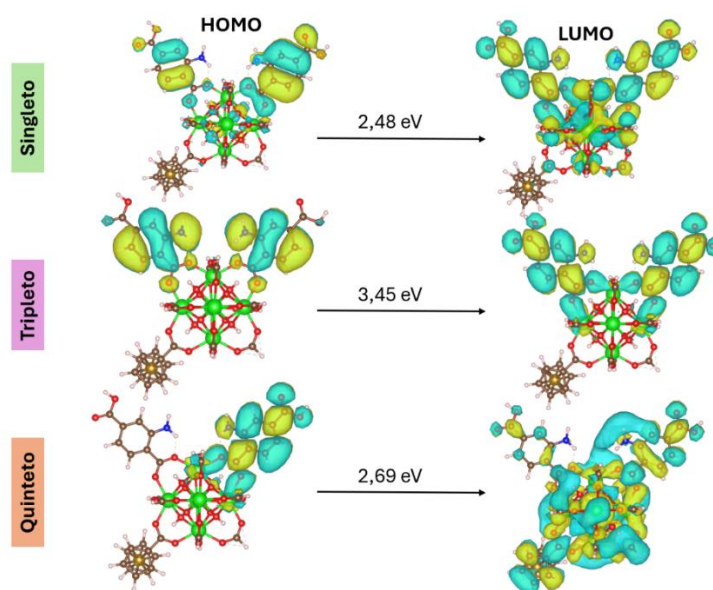


Figura 32: NTOs dos orbitais de fronteira para a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc nas multiplicidades singlete, tripleto e quinteto.

A partir da figura 31, é possível identificar que a multiplicidade do estado influencia significativamente na distribuição da densidade eletrônica e na energia das transições HOMO-LUMO. No estado singlete, a transição ocorre com menor energia, sendo predominada por uma transição  $\pi-\pi^*$  com uma contribuição de LMCT. O estado tripleto apresenta a maior energia de transição entre os três estados, indicando uma maior barreira energética para a separação e transferência de cargas, o que influencia a reatividade do sistema. Além disso, no estado tripleto, além da transição HOMO-LUMO com elétrons de spin up, uma transição envolvendo os orbitais HOMO-2 e HOMO-1 com elétrons de spin down também contribui para a transição observada, o que pode elevar a energia total da transição. O estado quinteto possui uma energia de transição próxima ao estado singlete e acumula uma maior densidade eletrônica ao redor do cluster metálico no orbital LUMO. Os orbitais mais interno dos sistemas, que apresentam uma pequena influência no espectro, podem ser observados no apêndice F.

Portanto, os resultados das análises dos orbitais naturais de transição indicam que, energeticamente, o estado singlete é o mais favorável para a reação de fotorredução do CO<sub>2</sub>. No entanto, a transição para uma superfície quinteto não é desfavorável em termos da energia do sistema e do comportamento da densidade eletrônica. Por outro lado, a formação do estado tripleto é a menos favorável durante a transferência eletrônica, apresentando a maior energia para a transição eletrônica no estado excitado.

### 4.3 Estruturas defeituosas

A partir de todos os estudos estruturais e eletrônicos realizados nos modelos moleculares no estado fundamental e no estado excitado, é possível prever o comportamento eletrônico do sistema e, imprescindível para o estudo da reação da CO<sub>2</sub>RR. Portanto, é interessante tentar prever o mecanismo de reação, utilizando os modelos da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc. Como foi observado nos resultados dos sistemas periódicos, a adsorção da molécula de CO<sub>2</sub>, em princípio, ocorre apenas de maneira física, sem a formação de ligação química. Se tratando de sistemas reais das MOFs, esse fator não impede que a reação ocorra, visto que as moléculas estarão confinadas nas cavidades. Porém, ao passar para os modelos moleculares, a ausência da ligação química dificulta o processo de simulação da reação, visto que a adsorção das moléculas no material é considerada o primeiro passo para a reação ocorrer.

Uma estratégia para melhorar a capacidade adsortiva do modelo, é ativar o sítio do átomo de zircônio, de modo a que ele fique deficiente de elétrons e passa a ter um potencial de interação com a molécula de  $\text{CO}_2$ . Como descrito anteriormente, dois tipos de defeito foram modelados com o intuito de aumentar a adsorção dos modelos moleculares. A figura 32, mostra o cluster da MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$  com a molécula de  $\text{CO}_2$  adsorvida nas três estruturas:  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ ,  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$  com defeito somente removendo o ligante e a MOF com o defeito removendo o ligante e saturando a estrutura com um grupo OH.

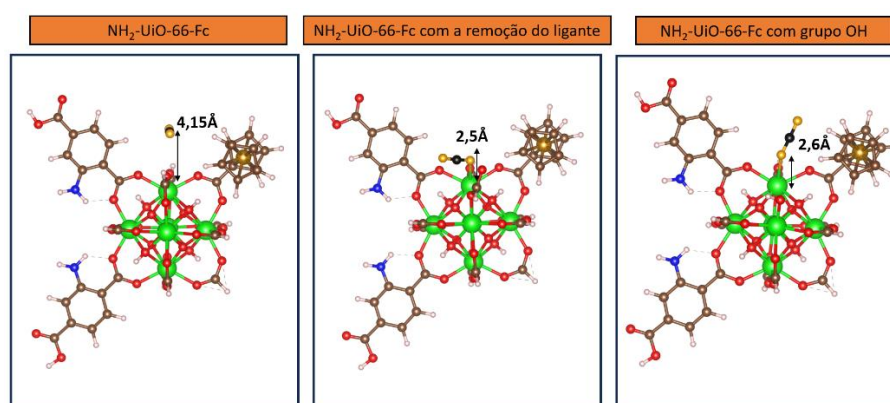


Figura 33: Adsorção do  $\text{CO}_2$  na MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  com seus respectivos defeitos. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).

A partir da figura 32, é possível identificar que a estrutura da MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ , assim como se observou nos sistemas periódicos, interage com a molécula de  $\text{CO}_2$  a partir de uma adsorção física, devido a uma distância de aproximadamente 4 Å para o átomo de Zr. Porém ao modelar os defeitos nessa estrutura, a distância de ligação entre o átomo de oxigênio e o átomo de Zr da MOF passa a ter uma distância de 2,5 Å e 2,6 Å. Isso indica que a formação dos defeitos pode aumentar a adsorção da molécula, passando para uma adsorção química com a formação de uma ligação química entre a molécula de  $\text{CO}_2$  e cluster metálico. A presença de ligação química pode ser confirmada a partir da análise topológica realizada (AIM), em que se observa a presença de um ponto crítico (3, -1) entre o átomo de O e de Zr, indicando a presença de uma ligação química entre esses pontos. Essa análise pode ser observada no apêndice G. Portanto esses resultados sugerem, que para os modelos utilizados nesse projeto, a formação de defeitos na estrutura pode desempenhar um papel importante na reação de redução de  $\text{CO}_2$ , visto que esses defeitos favoreceram a adsorção do  $\text{CO}_2$ .

As análises das propriedades estruturais e fotofísicas das MOFs, permitiram um melhor entendimento em como ocorre as transferências energéticas e eletrônicas nesses materiais no estado excitado. A partir disso, uma análise inicial do mecanismo de reação da  $\text{CO}_2\text{RR}$  foi

realizada, com o intuito de trazer um primeiro passo no entendimento da formação dos produtos dessa reação. Para isso foi estudado a primeira etapa de reação reportada anteriormente neste estudo na figura 20. Em cálculos teóricos, é possível calcular e obter os estados de transição das reações para determinar as energias de ativação e um possível mecanismo para a reação. Neste trabalho, analisou-se a obtenção do estado de transição para a primeira etapa de reação no modelo molecular contendo defeito da remoção do ligante, no estado singleto. Um aspecto importante de se destacar é que a reação originalmente ocorre na presença de  $H^+$ , porém para simular a presença de prótons na reação, foi utilizado a molécula de hidrônio ( $H_3O^+$ ). A figura 33 mostra o gráfico do cálculo do estado de transição obtido para essa primeira etapa da formação do  $HCOO^*$ , em que se analisou a energia do sistema em relação à distância de ligação do H do hidrônio para o C do dióxido de carbono.

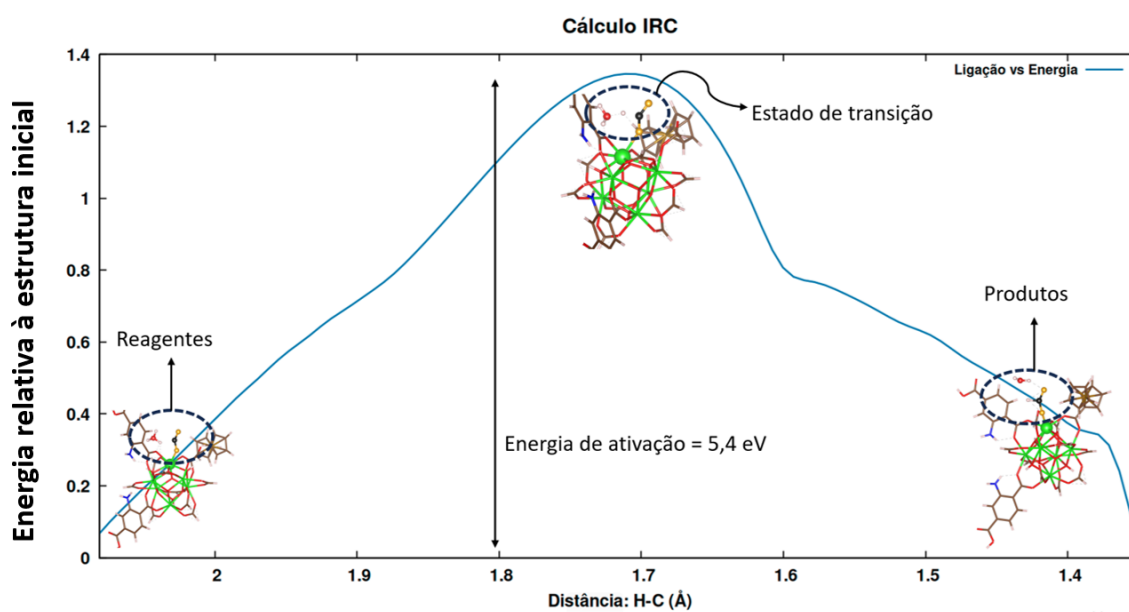


Figura 34: Estado de transição para a formação de  $HCOO^*$ .

A análise dos resultados obtidos, permite compreender melhor o mecanismo de formação de  $HCOO^*$ , produto da primeira etapa de um dos caminhos da reação de  $CO_2RR$ . A energia de ativação para essa etapa, foi calculada pela diferença da energia do estado de transição calculado pela energia do reagente otimizado. Comparando com os resultados experimentais obtidos por XIA *et.al*<sup>118</sup>, a energia encontrada foi cerca de 30% maior. Esse erro pode estar atrelado ao fato do uso de algumas aproximações para a ocorrência dessa reação, como os modelos moleculares utilizados e o uso do hidrônio como fonte de prótons. Além disso, pela figura, percebe-se que no sistema estudado, a reação é praticamente isoenergética, tendo os produtos quase a mesma energia final que os reagentes. Devido à dificuldade dos cálculos

dos estados de transição, não foi possível simular a próxima etapa da formação do ácido fórmico e do CO, ficando como perspectivas futuras em trabalhos seguintes, para um melhor entendimento do mecanismo de reação da CO<sub>2</sub>RR

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente estudo, foram investigadas as propriedades eletrônicas e os processos energéticos envolvendo três redes metalorgânicas (MOFs) da série UiO-66, com o objetivo de obter uma análise detalhada sobre as estruturas desses materiais e o comportamento deles no estado excitado, com o objetivo de utilizá-los como fotocatalisadores para a reação de CO<sub>2</sub>RR. Os estudos estruturais dos modelos moleculares, permitiram uma compreensão detalhada de como estão distribuídos os orbitais dessas MOFs, permitindo um estudo futuro do mecanismo de reação das semirreações envolvendo 2 elétrons. Uma análise inicial da primeira etapa de reação dessa semirreação foi feita para o modelo molecular da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc com a introdução do defeito do ligante. Essa primeira etapa, implica na formação da espécie \*COOH e pode ser visualizada no apêndice G. Essa análise inicial do mecanismo, permite obter os estados de transição para cada etapa e as energias de ativação. Portanto, os resultados obtidos surgem como ponto de partida para a obtenção dos demais estados de transição para a reação completa, avaliando também a reação nas diferentes multiplicidades estudadas neste trabalho.

A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que a funcionalização da MOF UiO-66 com grupos funcionais (NH<sub>2</sub>) e com a molécula de ferroceno, melhora as propriedades do material para a utilização deste como um fotocatalisador, sendo que a inserção do grupo amino nos ligantes orgânicos BDC acarretam em uma melhora significativa nas propriedades ópticas do material e a funcionalização do material com o ferroceno, melhora as propriedades de transferência eletrônica da parte orgânica para o centro metálico do material. Ainda, foi possível a partir das estruturas no estado sólido, modelar e validar modelos moleculares da MOF UiO-66 que mostraram descrever precisamente os sistemas de interesse. Por fim, concluiu-se que uma modificação posterior da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc a partir da criação de defeitos, pode ser interessante para a aplicação desses modelos como fotocatalisadores para o estudo do mecanismo da reação de CO<sub>2</sub>RR.

## REFERÊNCIAS

- 1- HUA, Yiyang; ZHAO, Xuesheng; SUN, Wenbin. Estimation of anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions at different scales for assessing SDG indicators: Method and application. **Journal of Cleaner Production**, p. 137547, 2023.
- 2- CHOULGA, Margarita et al. Global anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions and uncertainties as a prior for Earth system modelling and data assimilation. **Earth System Science Data**, v. 13, n. 11, p. 5311-5335, 2021.
- 3- CHERUBINI, Francesco et al. CO<sub>2</sub> emissions from biomass combustion for bioenergy: atmospheric decay and contribution to global warming. *Gcb Bioenergy*, v. 3, n. 5, p. 413-426, 2011.
- 4- MORCILLO SERRA, César et al. Impact on the reduction of CO<sub>2</sub> emissions due to the use of telemedicine. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 12507, 2022.
- 5- ZHANG, Amy L. et al. Traffic-related air pollution, biomarkers of metabolic dysfunction, oxidative stress, and CC16 in children. **Journal of exposure science & environmental epidemiology**, v. 32, n. 4, p. 530-537, 2022.
- 6- LIU, Minghao et al. Study on the spatialization of anthropogenic carbon emissions in China based on SVR-ZSSR. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1887, 2023.
- 7- SMITH, Matthew R.; MYERS, Samuel S. Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions on global human nutrition. **Nature Climate Change**, v. 8, n. 9, p. 834-839, 2018.
- 8- DIFFENBAUGH, Noah S.; BURKE, Marshall. Global warming has increased global economic inequality. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 116, n. 20, p. 9808-9813, 2019.
- 9- PAVLOVIĆ, B.; ŽIVKOVIĆ, M.; IVEZIĆ, D. Integrated energy planning approach for accelerating energy transition of households. **Energy Reports**, v. 10, p. 4641-4650, 2023.
- 10- COENEN, Lars et al. Regional foundations of energy transitions. **Cambridge Journal of Regions, Economy and Society**, v. 14, n. 2, p. 219-233, 2021.
- 11- **Brasil registra maior produção de energia limpa dos últimos 12 anos**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/brasil-registra-maior-producao-de-energia-limpa-dos-ultimos-12-anos>>.

- 12- YONG, Jun Yow et al. Cleaner energy for cleaner production: modelling, simulation, optimisation and waste management. **Journal of Cleaner Production**, v. 111, p. 1-16, 2016.
- 13- HUANG, Xiaoqiang; CAO, Mingfeng; ZHAO, Huimin. Integrating biocatalysis with chemocatalysis for selective transformations. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 55, p. 161-170, 2020.
- 14- XIAO, Hai; CHENG, Tao; GODDARD III, William A. Atomistic mechanisms underlying selectivities in C1 and C2 products from electrochemical reduction of CO on Cu (111). **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 1, p. 130-136, 2017.
- 15- SONG, Chunshan. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis today**, v. 115, n. 1-4, p. 2-32, 2006.
- 16- KONDRATENKO, Evgenii V. et al. Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. **Energy & environmental science**, v. 6, n. 11, p. 3112-3135, 2013.
- 17- YAN, Tingjiang et al. Bismuth atom tailoring of indium oxide surface frustrated Lewis pairs boosts heterogeneous CO<sub>2</sub> photocatalytic hydrogenation. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 6095, 2020.
- 18- ZHU, Shasha; WANG, Dunwei. Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 23, p. 1700841, 2017.
- 19- OSTERLOH, Frank E. Photocatalysis versus photosynthesis: A sensitivity analysis of devices for solar energy conversion and chemical transformations. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 2, p. 445-453, 2017.
- 20- HABISREUTINGER, Severin N.; SCHMIDT-MENDE, Lukas; STOLARCZYK, Jacek K. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and other semiconductors. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 29, p. 7372-7408, 2013.
- 21- XIE, Shunji et al. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. **Chemical communications**, v. 52, n. 1, p. 35-59, 2016.

- 22- WANG, Peng et al. Direct Z-scheme heterojunction of PCN-222/CsPbBr<sub>3</sub> for boosting photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to HCOOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 457, p. 141248, 2023.
- 23- MAO, Jin; LI, Kan; PENG, Tianyou. Recent advances in the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over semiconductors. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 10, p. 2481-2498, 2013.
- 24- MARSZEWSKI, Michal et al. Semiconductor-based photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion. **Materials Horizons**, v. 2, n. 3, p. 261-278, 2015.
- 25- HABISREUTINGER, Severin N.; SCHMIDT-MENDE, Lukas; STOLARCZYK, Jacek K. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and other semiconductors. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 29, p. 7372-7408, 2013.
- 26- LI, Xin et al. Cocatalysts for selective photoreduction of CO<sub>2</sub> into solar fuels. **Chemical reviews**, v. 119, n. 6, p. 3962-4179, 2019.
- 27- KUMAR, Bhupendra et al. Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. **Annual review of physical chemistry**, v. 63, p. 541-569, 2012.
- 28- DAS, Sreejon; DAUD, WMA Wan. RETRACTED: Photocatalytic CO<sub>2</sub> transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor. 2014.
- 29- TU, Wenguang; ZHOU, Yong; ZOU, Zhigang. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuels: state-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. **Advanced Materials**, v. 26, n. 27, p. 4607-4626, 2014.
- 30- KIM, Dohyung et al. Artificial photosynthesis for sustainable fuel and chemical production. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3259-3266, 2015.
- 31- WANG, Sibio; WANG, Xinchun. Imidazolium ionic liquids, imidazolylidene heterocyclic carbenes, and zeolitic imidazolate frameworks for CO<sub>2</sub> capture and photochemical reduction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 7, p. 2308-2320, 2016.
- 32- LI, Kan; PENG, Bosi; PENG, Tianyou. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion to solar fuels. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7485-7527, 2016.

- 33- CHANG, Xiaoxia; WANG, Tuo; GONG, Jinlong. CO<sub>2</sub> photo-reduction: insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 7, p. 2177-2196, 2016.
- 34- SUN, Dengrong et al. Studies on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over NH<sub>2</sub>-Uio-66 (Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal–organic frameworks. **Chemistry–A European Journal**, v. 19, n. 42, p. 14279-14285, 2013.
- 35- LI, Dandan et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over metal-organic framework-based materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 412, p. 213262, 2020.
- 36- VIZUET, Juan P. et al. Holmium-based metal-organic frameworks using the BDC linker. **Polyhedron**, v. 205, p. 115283, 2021.
- 37- LEE, Junseok; SORESCU, Dan C.; DENG, Xingyi. Electron-induced dissociation of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> (110). **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 26, p. 10066-10069, 2011.
- 38- YUAN, Lan; XU, Yi-Jun. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into value-added and renewable fuels. **Applied Surface Science**, v. 342, p. 154-167, 2015.
- 39- SUN, Hongqi; WANG, Shaobin. Research advances in the synthesis of nanocarbon-based photocatalysts and their applications for photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbon fuels. **Energy & fuels**, v. 28, n. 1, p. 22-36, 2014.
- 40- XIANG, Quanjun; CHENG, Bei; YU, Jianguo. Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 39, p. 11350-11366, 2015.
- 41- LI, Rui; ZHANG, Wang; ZHOU, Kun. Metal–organic-framework-based catalysts for photoreduction of CO<sub>2</sub>. **Advanced Materials**, v. 30, n. 35, p. 1705512, 2018.
- 42- ROH, Inwhan et al. Photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction toward multicarbon products with silicon nanowire photocathodes interfaced with copper nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 18, p. 8002-8006, 2022.
- 43- KIM, Dohyung et al. Copper nanoparticle ensembles for selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> products. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 40, p. 10560-10565, 2017.
- 44- KIPSHAGEN, Anna et al. Formic acid as H<sub>2</sub> storage system: hydrogenation of CO<sub>2</sub> and decomposition of formic acid by solid molecular phosphine catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 12, n. 18, p. 5649-5656, 2022.
- 45- CHEN, Yujie et al. Sustainable production of formic acid and acetic acid from biomass. **Molecular Catalysis**, v. 545, p. 113199, 2023.

- 46- RAMDIN, Mahinder et al. High-pressure electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid/formate: effect of pH on the downstream separation process and economics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 51, p. 22718-22740, 2019.
- 47- BAI, Shuxing et al. Metal-support interactions in heterogeneous catalytic hydrogen production of formic acid. **Chemical Engineering Journal**, p. 145612, 2023.
- 48- OVERPECK, Jonathan T.; CONDE, Cecilia. A call to climate action. **Science**, v. 364, n. 6443, p. 807-807, 2019.
- 49- WISSER, Florian M. et al. Molecular Porous Photosystems Tailored for Long-Term Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. **Angewandte Chemie**, v. 132, n. 13, p. 5154-5160, 2020.
- 50- TODOROVA, Tanya K. et al. Controlling Hydrogen evolution during photoreduction of CO<sub>2</sub> to formic acid using [Rh (R-bpy)(Cp\*) Cl]<sup>+</sup> catalysts: a structure–activity study. **Inorganic chemistry**, v. 58, n. 10, p. 6893-6903, 2019.
- 51- KHAN, Haritham; CHARLES, Hazina; LEE, Caroline Sunyong. Synergistic effect stemming from vertically anchored seamless 2D MoSe<sub>2</sub> nanosheets on 1D NiTiO<sub>3</sub> nanofibers toward CO<sub>2</sub> photoreduction. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 61, p. 102058, 2022.
- 52- SUNLEY, Glenn J.; WATSON, Derrick J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium: The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid. **Catalysis Today**, v. 58, n. 4, p. 293-307, 2000.
- 53- EBHOTA, Williams S.; JEN, Tien-Chien. Fossil fuels environmental challenges and the role of solar photovoltaic technology advances in fast tracking hybrid renewable energy system. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, v. 7, p. 97-117, 2020.
- 54- DOHERTY, Francis et al. Nanocluster and single-atom catalysts for thermocatalytic conversion of CO and CO<sub>2</sub>. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 17, p. 5772-5791, 2020.
- 55- CHARLES, Hazina et al. Photocatalyst Engineering for Water-Based CO<sub>2</sub> Reduction Under Visible Light Irradiation to Enhance CO Selectivity: A Review of Recent Advances. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, p. 1-31, 2023.
- 56- INOUE, Tooru et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, n. 5698, p. 637-638, 1979.

- 57- LI, Xin et al. Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to solar fuel. **Science China Materials**, v. 57, p. 70-100, 2014.
- 58- MA, Yi et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. **Chemical reviews**, v. 114, n. 19, p. 9987-10043, 2014.
- 59- XIE, Ying Peng et al. Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO<sub>3</sub> for solar energy conversion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 14, p. 6746-6751, 2012.
- 60- SAGARA, Nobuhiro et al. Photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction by a p-type boron-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> electrode under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 193-198, 2016.
- 61- HOU, Jungang et al. Inorganic colloidal perovskite quantum dots for robust solar CO<sub>2</sub> reduction. **Chemistry—A European Journal**, v. 23, n. 40, p. 9481-9485, 2017.
- 62- HISATOMI, Takashi; KUBOTA, Jun; DOMEN, Kazunari. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014.
- 63- MONTROYA, Joseph H. et al. Materials for solar fuels and chemicals. **Nature materials**, v. 16, n. 1, p. 70-81, 2017.
- 64- CHEN, Shichuan et al. Oxygen vacancy associated single-electron transfer for photofixation of CO<sub>2</sub> to long-chain chemicals. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 788, 2019.
- 65- LEWIS, Nathan S. Chemical control of charge transfer and recombination at semiconductor photoelectrode surfaces. **Inorganic chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6900-6911, 2005.
- 66- NANIWA, Shimpei et al. A Quantitative Study on the Relationship of Specific Surface Area and Carrier Lifetime to Photocatalytic Activity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 22, p. 15212-15218, 2023.
- 67- VERMA, Ranjana et al. How Interplay between UV and Visible Activation Dictates Charge Transfer in Nanoengineered Gold Nanoparticle Interfaces at Rutile TiO<sub>2</sub> Polymorphism: Photocatalysis with Contrasting Results. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 127, n. 31, p. 15195-15205, 2023.
- 68- FANG, Dong et al. Simple Solution Preparation of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> Films and Their Applications in Solid-State DSSCs. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2023.

- 69- HEALD, Lauren F.; GARCIA, Jacob M.; SAYRES, Scott G. Oxygen deficiencies in titanium oxide clusters as models for bulk defects. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 126, n. 2, p. 211-220, 2022.
- 70- XIONG, Jun et al. Surface defect engineering in 2D nanomaterials for photocatalysis. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 39, p. 1801983, 2018.
- 71- OLA, Oluwafunmilola; MAROTO-VALER, M. Mercedes. Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, 2015.
- 72- XIE, Shunji et al. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. **Chemical communications**, v. 52, n. 1, p. 35-59, 2016.
- 73- YAMAZAKI, Yasuomi; TAKEDA, Hiroyuki; ISHITANI, Osamu. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using metal complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 106-137, 2015.
- 74- ABDULLAH, Hamidah et al. Modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction: an overview. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 22, p. 15-32, 2017.
- 75- TAN, Lling-Lling et al. Band gap engineered, oxygen-rich TiO<sub>2</sub> for visible light induced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. **Chemical Communications**, v. 50, n. 52, p. 6923-6926, 2014.
- 76- LIU, Lianjun et al. Engineering coexposed {001} and {101} facets in oxygen-deficient TiO<sub>2</sub> nanocrystals for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction under visible light. **Acs Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 1097-1108, 2016.
- 77- JIAO, Long et al. Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications. **Advanced Materials**, v. 30, n. 37, p. 1703663, 2018.
- 78- JANIÁK, Christoph. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions**, n. 14, p. 2781-2804, 2003.
- 79- KITAGAWA, Susumu; KITAURA, Ryo; NORO, Shin-ichiro. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 18, p. 2334-2375, 2004.
- 80- Zhou, Hong-Cai, Jeffrey R. Long, and Omar M. Yaghi. "Introduction to metal-organic frameworks." *Chemical reviews* 112.2 (2012): 673-674.
- 81- KITAGAWA, Susumu et al. Metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5415-5418, 2014.

- 82- PILGRIM, Ben S.; CHAMPNESS, Neil R. Metal-Organic Frameworks and Metal-Organic Cages—A Perspective. **ChemPlusChem**, v. 85, n. 8, p. 1842-1856, 2020.
- 83- LEE, Seok J.; TELFER, Shane G. Multicomponent Metal-Organic Frameworks. **Angewandte Chemie**, v. 135, n. 44, p. e202306341, 2023.
- 84- ROWSELL, Jesse LC; YAGHI, Omar M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 30, p. 4670-4679, 2005.
- 85- LI, Jian-Rong; KUPPLER, Ryan J.; ZHOU, Hong-Cai. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1477-1504, 2009.
- 86- HU, Zhichao; DEIBERT, Benjamin J.; LI, Jing. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5815-5840, 2014.
- 87- LEE, JeongYong et al. Metal-organic framework materials as catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1450-1459, 2009.
- 88- CORMA, A.; GARCIA, H. I.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. **Chemical reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606-4655, 2010.
- 89- ZHAO, Meiting et al. Metal-organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions. **Nature**, v. 539, n. 7627, p. 76-80, 2016.
- 90- YAGHI, Omar M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705-714, 2003.
- 91- EDDAOUDI, Mohamed et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469-472, 2002.
- 92- SAEED, Tooba et al. Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 105579, 2020.
- 93- TRANCHEMONTAGNE, David J. et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1257-1283, 2009.
- 94- MEEK, Scott T.; GREATHOUSE, Jeffery A.; ALLENDORF, Mark D. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. **Advanced materials**, v. 23, n. 2, p. 249-267, 2011.

- 95- FAN, Weidong et al. Isorecticular chemistry within metal–organic frameworks for gas storage and separation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 443, p. 213968, 2021.
- 96- EDDAOUDI, Mohamed et al. Zeolite-like metal–organic frameworks (ZMOFs): design, synthesis, and properties. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 228-249, 2015.
- 97- NASALEVICH, Maxim A. et al. Enhancing optical absorption of metal–organic frameworks for improved visible light photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 49, n. 90, p. 10575-10577, 2013.
- 98- HONG, Dae Ho; SUH, Myunghyun Paik. Enhancing CO<sub>2</sub> separation ability of a metal–organic framework by post-synthetic ligand exchange with flexible aliphatic carboxylates. **Chemistry–A European Journal**, v. 20, n. 2, p. 426-434, 2014.
- 99- BARKHORDARIAN, Arnold A.; KEPERT, Cameron J. Two new porous UiO-66-type zirconium frameworks; open aromatic N-donor sites and their post-synthetic methylation and metallation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 11, p. 5612-5618, 2017.
- 100- WANG, Jin-Liang; WANG, Cheng; LIN, Wenbin. Metal–organic frameworks for light harvesting and photocatalysis. **Acs Catalysis**, v. 2, n. 12, p. 2630-2640, 2012.
- 101- ZHANG, Teng; LIN, Wenbin. Metal–organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5982-5993, 2014.
- 102- LI, Dandan et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over metal-organic framework-based materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 412, p. 213262, 2020.
- 103- HU, Anhua et al. Selective functionalization of methane, ethane, and higher alkanes by cerium photocatalysis. **Science**, v. 361, n. 6403, p. 668-672, 2018.
- 104- WANG, Hailong et al. Metal-organic frameworks for energy applications. **Chem**, v. 2, n. 1, p. 52-80, 2017.
- 105- WU, Ting et al. Application of QD-MOF composites for photocatalysis: Energy production and environmental remediation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 403, p. 213097, 2020.
- 106- ZHAO, Chen et al. 1+ 1 > 2: A critical review of MOF/bismuth-based semiconductor composites for boosted photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, p. 128022, 2021.
- 107- DING, Meili; CAI, Xuechao; JIANG, Hai-Long. Improving MOF stability: approaches and applications. **Chemical Science**, v. 10, n. 44, p. 10209-10230, 2019.

- 108- WANG, Sibó; LIN, Jinliang; WANG, Xinchen. Semiconductor–redox catalysis promoted by metal–organic frameworks for CO<sub>2</sub> reduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 28, p. 14656-14660, 2014.
- 109- WANG, Sibó; WANG, Xinchen. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by CdS promoted with a zeolitic imidazolate framework. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 494-500, 2015.
- 110- YAN, Shensuo et al. Co-ZIF-9/TiO<sub>2</sub> nanostructure for superior CO<sub>2</sub> photoreduction activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 39, p. 15126-15133, 2016.
- 111- ZHANG, Zhe; WANG, Min; WANG, Feng. Plasma-assisted construction of CdO quantum dots/CdS semi-coherent interface for the photocatalytic bio-CO evolution. **Chem Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 1394-1406, 2022.
- 112- DEVIC, Thomas; SERRE, Christian. High valence 3p and transition metal based MOFs. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6097-6115, 2014.
- 113- WANG, Shi-Qing et al. Defect-engineering of Zr (IV)-based metal-organic frameworks for regulating CO<sub>2</sub> photoreduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132157, 2022.
- 114- CAVKA, Jasmina Hafizovic et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850-13851, 2008.
- 115- WU, Xin-Ping; GAGLIARDI, Laura; TRUHLAR, Donald G. Cerium metal–organic framework for photocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 25, p. 7904-7912, 2018.
- 116- SUN, Dengrong et al. Studies on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over NH<sub>2</sub>-Uio-66 (Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal–organic frameworks. **Chemistry–A European Journal**, v. 19, n. 42, p. 14279-14285, 2013.
- 117- JÄKLE, Frieder; SHERIDAN, John B. Ferrocenes. Ligands, Materials and Biomolecules. Edited by Petr Štěpnička. 2008.
- 118- XIA, Li et al. Ferrocene-boosting Zr-MOFs for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: A trade-off between enhancing LMCT and frustrating Lewis acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 451, p. 138747, 2023.
- 119- PAULING, Linus; WILSON, Edgar Bright. **Introduction to quantum mechanics: with applications to chemistry**. Courier Corporation, 1985.
- 120- LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. [S.l.]: Pearson Education, 2013. v. 7.

- 121- MCQUARRIE, D. A. **Quantum Chemistry**. [S.l.]: University Science Books, 2008. v. 2.
- 122- SCHRÖDINGER, Erwin. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical review**, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.
- 123- EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. [S.l.]: GEN LTC, 1979.
- 124- G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure , 3 volumes, D.van Nostrand, Princeton 1964-1966.
- 125- BALLHAUSEN, C. J.; HANSEN, Aage E. Electronic spectra. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 15-38, 1972.
- 126- BORN, Max; OPPENHEIMER, Robert. *Ann. d. Phys*, v. 84, p. 457, 1927.
- 127- BORN, Max; HUANG, Kun. **Dynamical theory of crystal lattices**. Oxford university press, 1996.
- 128- PRUDENTE, Frederico V. **Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular**. 1999. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado)—Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2007.
- 129- DE LIMA, Guilherme Ferreira. Reatividade química da superfície da calcopirita e mecanismo de separação da mistura etanol-água em metal-organic frameworks. 2013.
- 130- MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline Rabelo. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007.
- 131- SLATER, John C. The theory of complex spectra. **Physical review**, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.
- 132- GRIFFITHS, D. J. Introduction to Quantum Mechanics, pages 171,174,175. 2005.
- 133- MØLLER, Chr; PLESSET, Milton S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical review**, v. 46, n. 7, p. 618, 1934.
- 134- KRISHNAN, Raghavachari; POPLE, John A. Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 91-100, 1978.
- 135- DUARTE, Hélio Anderson. Chemical reactivity indexes from density functional theory: Formalism and perspectives. **Quimica Nova**, v. 24, p. 501-508, 2001.
- 136- KOCH, Wolfram; HOLTHAUSEN, Max C. **A chemist's guide to density functional theory**. John Wiley & Sons, 2015.
- 137- HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

- 138- KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 139- VAN MOURIK, Tanja; BÜHL, Michael; GAIGEOT, Marie-Pierre. Density functional theory across chemistry, physics and biology. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 372, n. 2011, p. 20120488, 2014.
- 140- KOHN, Walter. Density-functional theory for excited states in a quasi-local-density approximation. **Physical Review A**, v. 34, n. 2, p. 737, 1986.
- 141- ULLRICH, Carsten A. Time-dependent density-functional theory: concepts and applications. 2011.
- 142- PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 143- KURTH, Stefan; PERDEW, John P.; BLAHA, Peter. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. **International journal of quantum chemistry**, v. 75, n. 4-5, p. 889-909, 1999.
- 144- STANTON, John F. A Chemist's Guide to Density Functional Theory By Wolfram Koch (German Chemical Society, Frankfurt am Main) and Max C. Holthausen (Humbolt University Berlin). Wiley-VCH: Weinheim. 2000. xiv+ 294 pp. \$79.95. ISBN 3-527-29918-1. 2001.
- 145- BECKE, Axel D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of chemical physics**, v. 98, n. 2, p. 1372-1377, 1993.
- 146- KOHN, Walter; BECKE, Axel D.; PARR, Robert G. Density functional theory of electronic structure. **The journal of physical chemistry**, v. 100, n. 31, p. 12974-12980, 1996.
- 147- PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; WANG, Yue. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Physical review B**, v. 54, n. 23, p. 16533, 1996.
- 148- ADAMO, Carlo; BARONE, Vincenzo. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of chemical physics**, v. 110, n. 13, p. 6158-6170, 1999.
- 149- RUBIO, Mercedes; ROOS, Bjorn O. A theoretical study of the electronic spectrum of s-tetrazine. **Molecular Physics**, v. 96, n. 4, p. 603-615, 1999.
- 150- MARQUES, Miguel AL; MARQUES, Miguel (Ed.). **Time-dependent density functional theory**. Springer Science & Business Media, 2006.

- 151- AL-SHARIF, A. I.; RESTA, R.; UMRIGAR, C. J. Evidence of physical reality in the Kohn-Sham potential: The case of atomic Ne. **Physical Review A**, v. 57, n. 4, p. 2466, 1998.
- 152- LAURENT, Adele D.; JACQUEMIN, Denis. TD-DFT benchmarks: a review. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 17, p. 2019-2039, 2013.
- 153- CASIDA, Mark E.; HUIX-ROTLLANT, Miquel. Progress in time-dependent density-functional theory. **Annual review of physical chemistry**, v. 63, p. 287-323, 2012.
- 154- HERBERT, John M. Density-functional theory for electronic excited states. In: **Theoretical and computational photochemistry**. Elsevier, 2023. p. 69-118.
- 155- TILLEY, RJ D.; ANDRADE, Fábio Ramos Dias de. **Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas**. 2014.
- 156- FAZZIO, Adalberto; CANUTO, Sylvio; VIANNA, José David M. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. Editora Livraria da Física, 2018.
- 157- CHADI, D. Jetal; COHEN, Marvin L. Special points in the Brillouin zone. **Physical Review B**, v. 8, n. 12, p. 5747, 1973.
- 158- BOUCKAERT, Louis P.; SMOLUCHOWSKI, Roman; WIGNER, Eo. Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals. **Physical Review**, v. 50, n. 1, p. 58, 1936.
- 159- ULUSOY, Inga S.; WILSON, Angela K. Slater and Gaussian basis functions and computation of molecular integrals. In: **Mathematical physics in theoretical chemistry**. Elsevier, 2019. p. 31-61.
- 160- SHOLL, David S.; STECKEL, Janice A. **Density functional theory: a practical introduction**. John Wiley & Sons, 2022.
- 161- PHILLIPS, James C.; KLEINMAN, Leonard. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. **Physical Review**, v. 116, n. 2, p. 287, 1959.
- 162- HERRING, Conyers. A new method for calculating wave functions in crystals. **Physical Review**, v. 57, n. 12, p. 1169, 1940.
- 163- COHEN, Marvin L.; HEINE, Volker. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. In: **Solid state physics**. Academic Press, 1970. p. 37-248.
- 164- ANTONČÍK, E. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. **Journal of Physics and Chemistry of solids**, v. 10, n. 4, p. 314-320, 1959.
- 165- KAXIRAS, Efthimios. **Atomic and electronic structure of solids**. 2003.

- 166- GIANNOZZI, Paolo et al. Quantum ESPRESSO toward the exascale. **The Journal of chemical physics**, v. 152, n. 15, 2020.
- 167- VANDERBILT, David. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical review B**, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.
- 168- 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**, v. 132, n. 15, 2010.
- 169- HERZFELD, Charles M.; MEIJER, Paul HE. Group theory and crystal field theory. In: **Solid State Physics**. Academic Press, 1961. p. 1-91.
- 170- FAJARDO, Mario E.; LINDSAY, C. Michael; MOMOSE, Takamasa. Crystal field theory analysis of rovibrational spectra of carbon monoxide monomers isolated in solid parahydrogen. **The Journal of chemical physics**, v. 130, n. 24, 2009.
- 171- LEMIEUX, M.-A.; TREMBLAY, A.-MS. Densities of states, projected densities of states, and transfer-matrix methods from a unified point of view. **Physical Review B**, v. 36, n. 3, p. 1463, 1987.
- 172- NEESE, Frank. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.
- 173- TAYLOR, J. C. Tamm-dancoff method. **Physical Review**, v. 95, n. 5, p. 1313, 1954.
- 174- MARTIN, Richard L. Natural transition orbitals. **The Journal of chemical physics**, v. 118, n. 11, p. 4775-4777, 2003.
- 175- BATISTA, Enrique R.; MARTIN, Richard L. Natural transition orbitals. **Encyclopedia of Computational Chemistry**, 2002.
- 176- PECHUKAS, Philip. Transition state theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 159-177, 1981.
- 177- TRUHLAR, Donald G.; GARRETT, Bruce C. Variational transition state theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 159-189, 1984.
- 178- ZHOU, Xiao-Xiang et al. Metal- and covalent organic frameworks for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction coupled with H<sub>2</sub>O oxidation. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2024.
- 179- LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of computational chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580-592, 2012.
- 180- BRENNEMAN, Curt M.; WIBERG, Kenneth B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 361-373, 1990.
- 181- Lu, T. (2024). *Multiwfn – A Multifunctional Wavefunction Analyzer – Software Manual with tutorials and abundant examples in Chapter 4*. (2024)

- 182- KUMAR, P. Shyam Vinod; RAGHAVENDRA, V.; SUBRAMANIAN, V. Bader's theory of atoms in molecules (AIM) and its applications to chemical bonding. **Journal of Chemical Sciences**, v. 128, p. 1527-1536, 2016.
- 183- EMAMIAN, Saeedreza et al. Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: a correlation analysis between atoms-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry-adapted perturbation theory. **Journal of computational chemistry**, v. 40, n. 32, p. 2868-2881, 2019.

## APÊNDICE A - Estruturas adsorvidas

As adsorções da molécula de  $\text{CO}_2$  foi calculada a partir de cálculos DFT para poder calcular a energia de adsorção desse processo, que como já visto anteriormente no trabalho, é uma propriedade crucial para a reação de foto redução do dióxido de carbono. As figuras 33 e 34 mostram o comportamento da molécula de  $\text{CO}_2$  ao ser adsorvida na MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$  e  $\text{UiO-66}$  respectivamente.

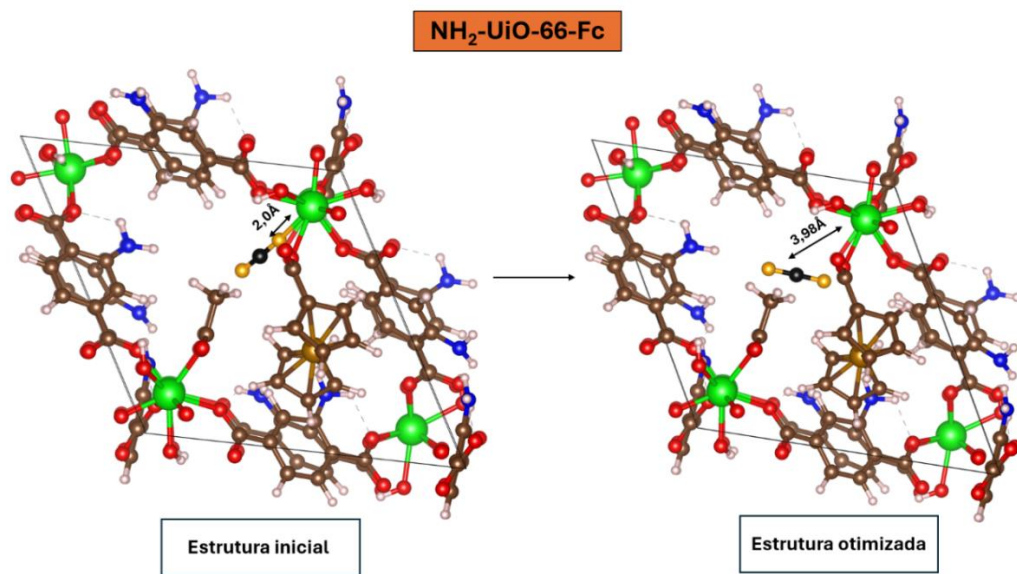


Figura 35 : Estrutura inicial e otimizada para a adsorção do  $\text{CO}_2$  na MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ . Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).

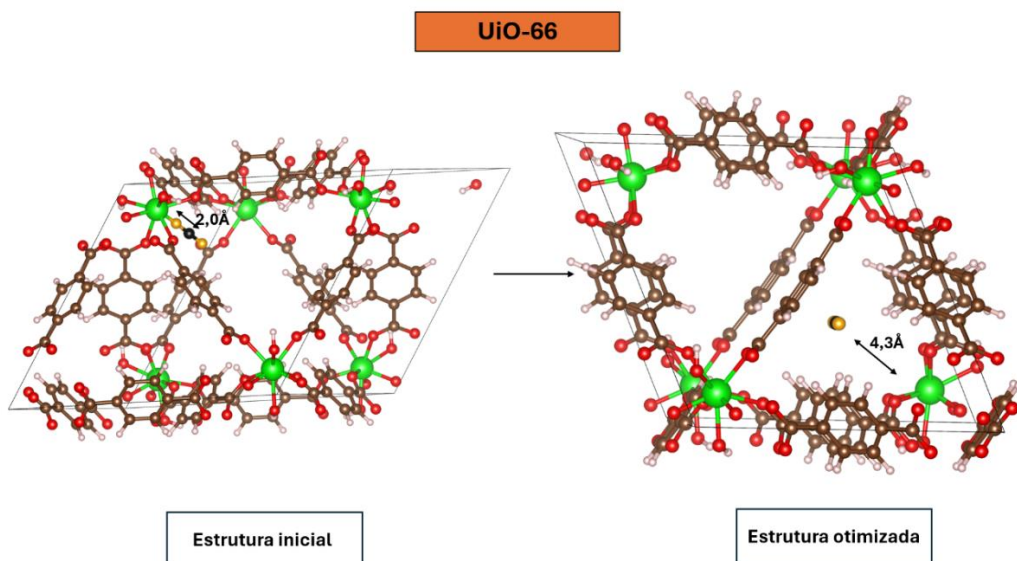


Figura 36: Estrutura inicial e otimizada para a adsorção do  $\text{CO}_2$  na MOF  $\text{UiO-66}$ . Zr (verde), O (vermelho), C (marrom) e H (branco).

## APÊNDICE B - Sítios de adsorção do CO<sub>2</sub>

Para as adsorções realizadas a partir dos cálculos DFT, visto que as redes metalorgânicas possuem diversos ambientes químicos, é interessante testar a adsorção da molécula de CO<sub>2</sub> em diferentes sítios. Portanto, nos três sistemas a molécula de CO<sub>2</sub> foi adsorvida perto do átomo de zircônio do cluster metálico, perto do anel aromático do ligante BDC e para a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc, aproximou-se também a molécula de dióxido de carbono do ferroceno para analisar se ocorre alguma diferença nas interações da adsorção da molécula.

### UiO-66

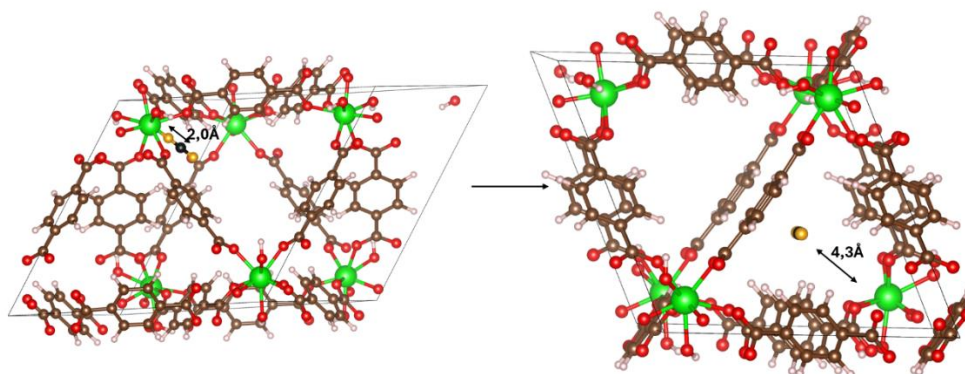


Figura 37: Adsorção de CO<sub>2</sub> na MOF UiO-66 com a molécula adsorvida perto do átomo de zircônio. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom) e H (branco).

Adsorção perto do anel aromático:

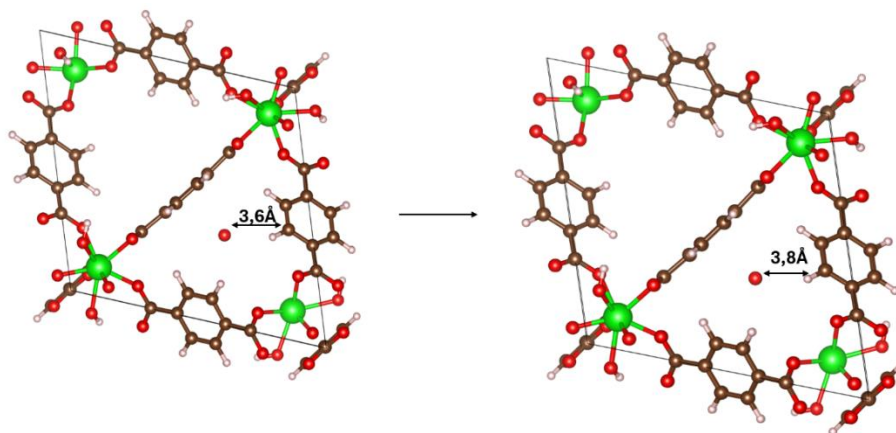


Figura 38: Adsorção de CO<sub>2</sub> na MOF UiO-66 com a molécula adsorvida perto do anel aromático do ligante BDC. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom) e H (branco).

### NH<sub>2</sub>-UiO-66

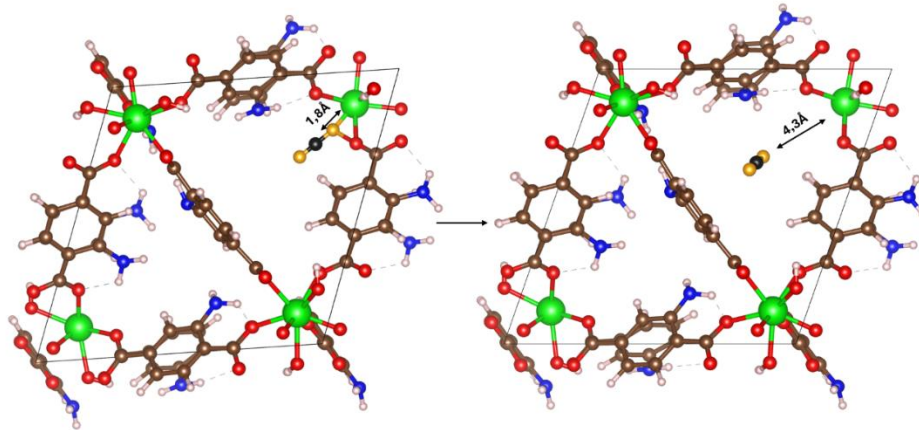


Figura 39: Adsorção de CO<sub>2</sub> na MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66 com a molécula adsorvida perto do átomo de zircônio. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco) e N (azul).

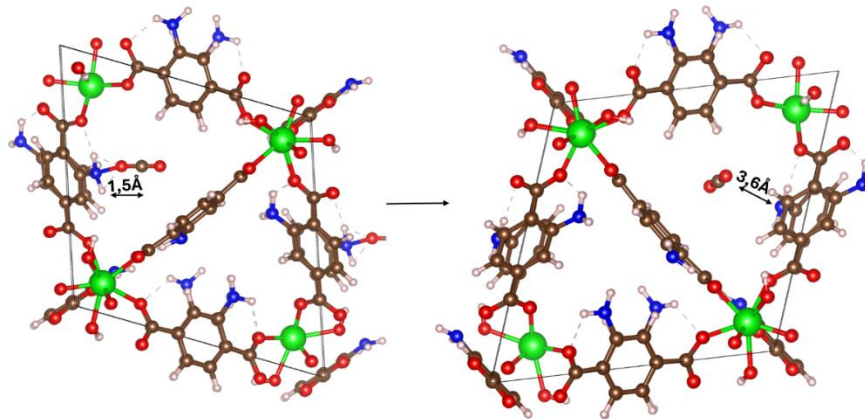


Figura 40: Adsorção de CO<sub>2</sub> na MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66 com a molécula adsorvida perto do anel aromático do ligante BDC. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco) e N (azul).

### NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc

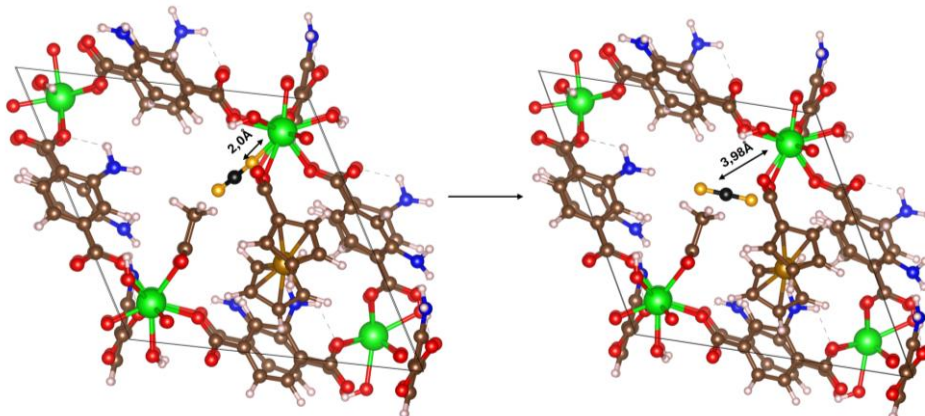


Figura 41: Adsorção de CO<sub>2</sub> na MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc com a molécula adsorvida perto do átomo de zircônio. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).

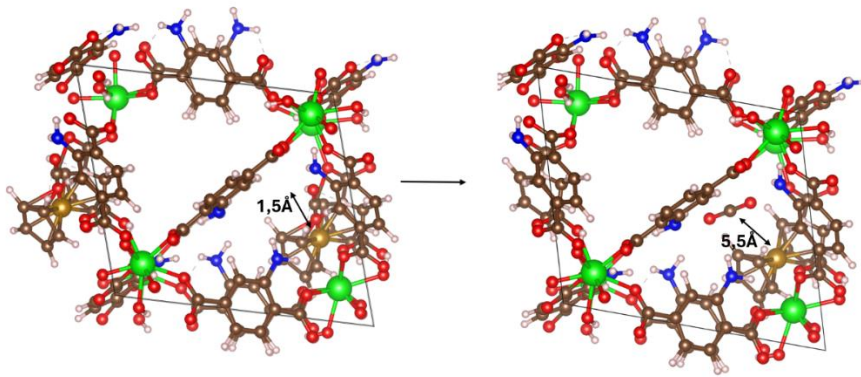


Figura 42 :Adsorção de CO<sub>2</sub> na MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc com a molécula adsorvida perto da molécula de Ferroceno. Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).

### APÊNDICE C - Propriedades eletrônicas das redes metalorgânicas

A figura 40 mostra o gráfico da densidade de estados para a MOF-UiO-66, em que as linhas coloridas representam a contribuição da densidade de estados de diferentes componentes da MOF: vermelho para todos os estados da MOF, azul para a densidade dos átomos de zircônio e verde para os ligantes. A região sombreada destaca a energia LMCT ( $E_{LMCT}$ ), que é a diferença de energia entre os estados de densidade do metal e do ligante.

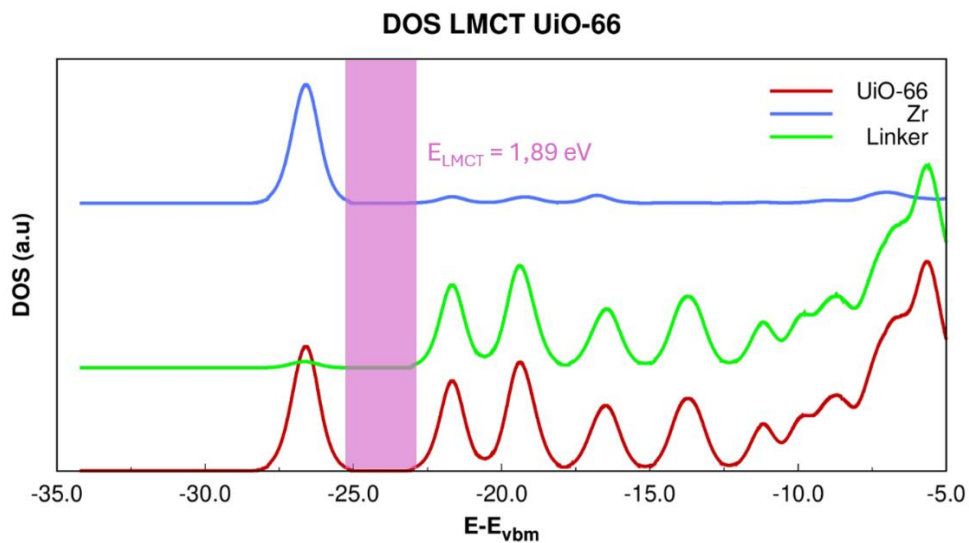


Figura 43: Densidade de estados calculada a partir de cálculos DFT para a MOF UiO-66

Além da densidade de estados da MOF UiO-66, uma análise das estruturas de bandas desse material também foi feita, com o intuito de comparar os resultados para complementar a análise, e comparar com os demais materiais. O gráfico da estrutura de bandas pode ser visualizado a partir da figura 41.

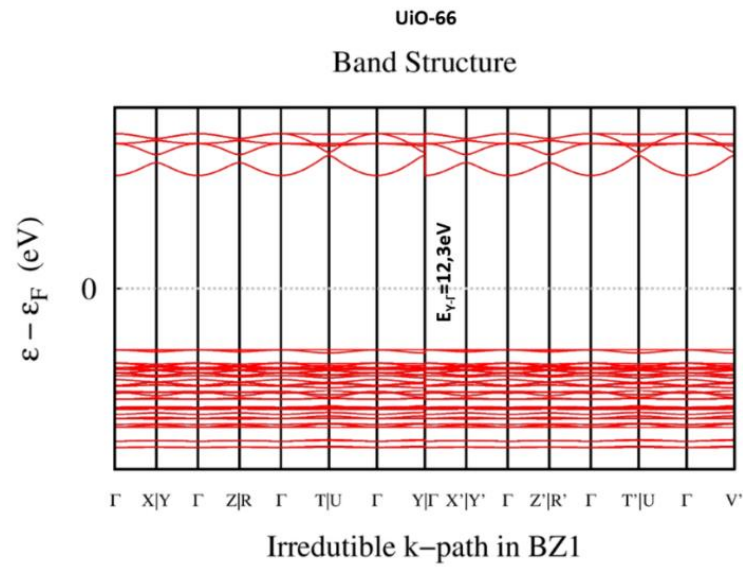


Figura 44: Estrutura de bandas da MOF UiO-66

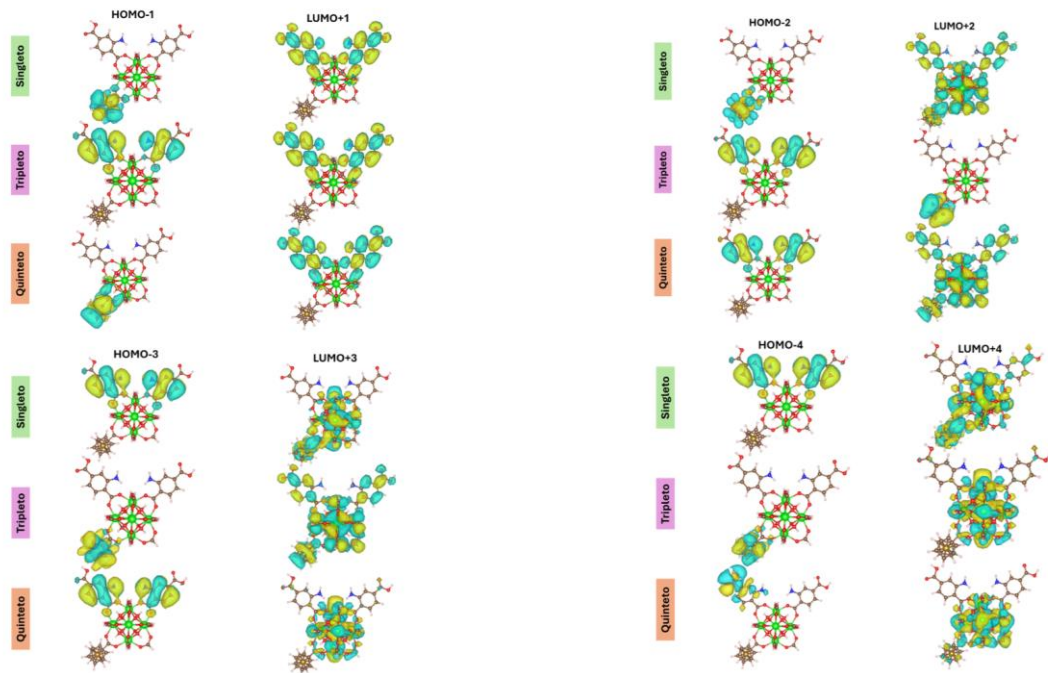
**APÊNDICE D - Análise dos orbitais mais internos para o modelo da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc**

Figura 45: Orbitais internos da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc no estado fundamental.

## APÊNDICE E - Propriedades no estado excitado

Os espectros de absorção calculados foram comparados com o espectro obtido para a MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc experimentalmente. A figura X, mostra a comparação dos espectros calculados com a utilização dos funcionais híbridos B3LYP e PBE0 com o espectro real experimental do material.

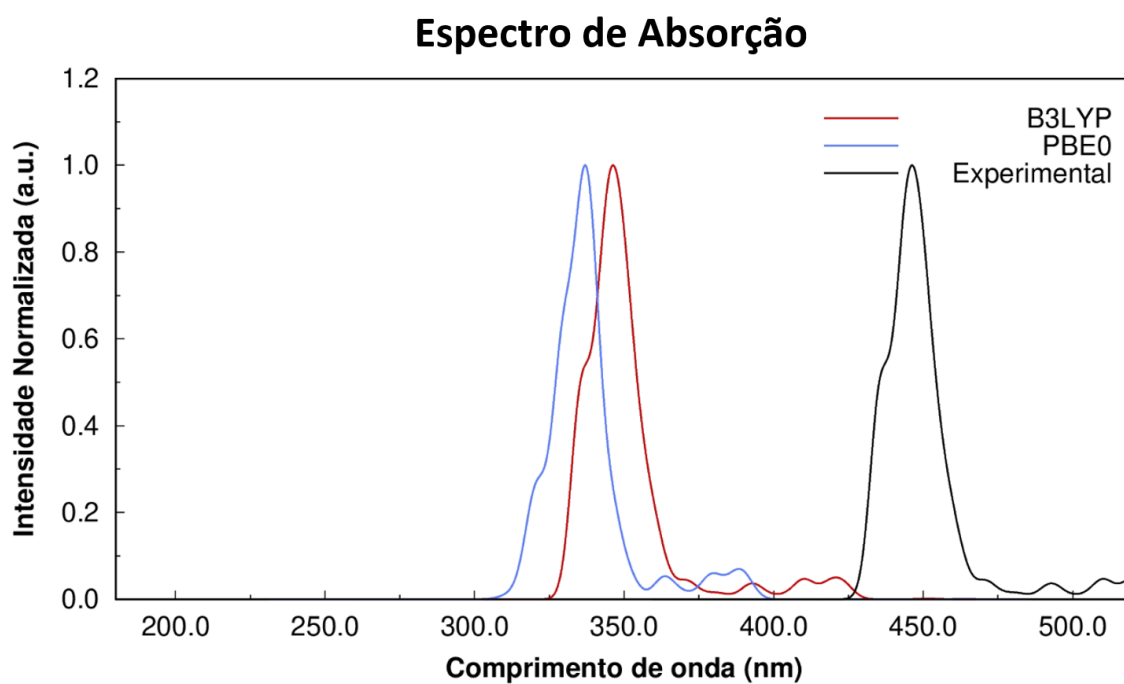


Figura 46: Espectro de absorção da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc calculados por TD-DFT e obtido experimentalmente.

## APÊNDICE F - NTOs dos orbitais internos da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc para as diferentes multiplicidades.

Como foi feito nas análises dos orbitais no estado fundamental, a análise dos orbitais mais internos aos de fronteira, auxiliam a compreensão de uma possível transição eletrônica envolvendo esses estados, visto que alguns desses orbitais, apresentam, mesmo que pequena, uma contribuição no espectro.

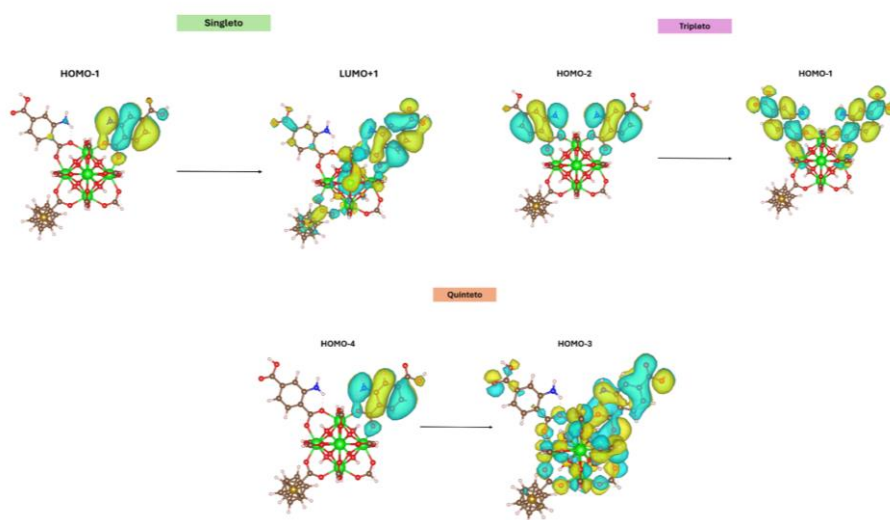


Figura 47: NTOs dos orbitais mais internos que possuem uma pequena influência no espectro de absorção da MOF NH<sub>2</sub>-UiO-66-Fc.

## APÊNDICE G - Pontos críticos

Para confirmar a presença da ligação química, a análise de pontos críticos é uma ferramenta que permite essa análise. A figura 45 mostra as duas estruturas defeituosas com o  $\text{CO}_2$  adsorvido e a presença de um ponto crítico representado pelo ponto roxo, confirmando a presença de ligação química.

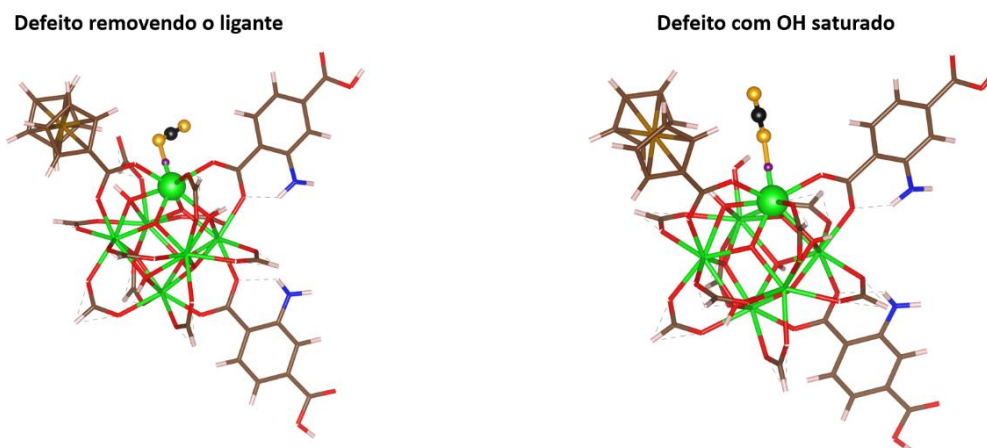


Figura 48: Pontos críticos dos modelos defeituosos da MOF  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Fc}$ . Zr (verde), O (vermelho), C (marrom), H (branco), N (azul) e Fe (dourado).