

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Sabrina Grigoletto

**INVESTIGAÇÃO *IN SILICO* DE REDES METALORGÂNICAS PARA SEPARAÇÃO DE
GASES LEVES**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICE_x/DQ. 1558

D. 849

Sabrina Grigoletto

**INVESTIGAÇÃO *IN SILICO* DE REDES METALORGÂNICAS PARA SEPARAÇÃO DE
GASES LEVES**

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: Heitor Avelino De Abreu

Coorientador: Guilherme Ferreira de Lima

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

G857i Grigoletto, Sabrina.
2023 Investição in silico de redes metalorgânicas para separação de gases leves
D [manuscrito] / Sabrina Grigoletto. 2023.
90 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Heitor Avelino de Abreu.
Coorientador: Guilherme Ferreira de Lima.

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

Bibliografia: f. 71-79.
Anexos: f. 80-90.

1. Físico-química – Teses. 2. Gás natural – Teses. 3. Adsorção – Teses. 4. Metano – Teses. 5. Propano – Teses. 6. Hidrocarbonetos – Teses. 7. Funcionais de densidade – Teses. 8. Dinâmica molecular – Teses. 9. Método de Monte Carlo – Teses. 10. Termodinâmica estatística – Teses. 11. Materiais porosos – Teses. I. Abreu, Heitor Avelino de, Orientador. II. Lima, Guilherme Ferreira de, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



"Investigação *In Silico* de Redes Metalorgânicas para Separação de Gases Leves"

Sabrina Grigoletto

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Heitor Avelino de Abreu - Orientador
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima - Coorientador
UFMG

Prof. Luiz Antônio Sodré Costa
UFJF

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 14 de julho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 14/07/2023, às 11:02, 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 **Heitor Avelino de Abreu, Professor do Magistério Superior**, em 14/07/2023, às 11:02, 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 **Luiz Antônio Sodré Costa, Usuário Externo**, em 14/07/2023, às 11:02, 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 **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 14/07/2023, às 11:03, 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, informando o código verificador **2465513** e o código CRC **2EB3F4DB**.

Aos meus pais Luiz e Mara.

AGRADECIMENTOS

Gratidão é a memória do coração. Gostaria de expressar meu agradecimento às pessoas que foram essenciais na minha jornada até aqui.

Começo com um agradecimento especial aos meus pais, Mara e Luiz, e minha irmã, Ana Maria, que sempre me incentivaram nos estudos e a seguir minha formação acadêmica. Cada volta para casa foi sempre repleta de amor, acolhimento e incentivo, que foram essenciais para seguir na jornada.

Ao professor Heitor, pelos seis anos de gentil e atenciosa orientação. Muito obrigada pela confiança, bem como por todo incentivo e empenho na minha formação.

Ao professor Guilherme, pela presença constante, disponibilidade e atenção nos ensinamentos ao longo desse trabalho, e por sempre me motivar a desenvolver minhas habilidades.

Aos colegas do GPQIT, em especial ao Arthur, que contribuiu com parte deste trabalho, e à Selma, Mateus e Vinícius, que se tornaram amigos tão especiais. Agradeço por nossa parceria e pela troca de conhecimentos, experiências e pelos bons momentos compartilhados.

Às amigas Emanuella, Júlia Resende e Júlia Souto que conheci na graduação e levarei para a vida. Vocês foram presenças mais do que especiais nos melhores momentos e compartilharam os desafios das primeiras experiências profissionais. Em situações de indecisão ou desânimo, vocês estiveram presentes, com as palavras certas e a companhia divertida e agradável.

Aos queridos amigos patenses, Isabel, Giulia, Marina, Vinícius e Paulo Henrique, cada reencontro é sempre especial. Agradeço por estarem presentes da melhor forma possível em minha vida. Ao Noé, muito obrigada pelo incentivo, carinho e por compartilhar tantos momentos felizes.

Aos amigos da bateria universitária do ICEX, a Logaritma, por tantos momentos especiais e divertida convivência. Em especial aos companheiros Casseiro, Calil e Fernanda por dividirem a gestão da bateria, pela confiança em mim e pelos momentos muito felizes.

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

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química, por proporcionarem uma formação de excelência.

“... Mas o que sinto escrevo. Cumpro a sina.
Inauguro linhagens, fundo reinos
- dor não é amargura.
Minha tristeza não tem pedigree,
Já minha vontade de alegria,
Sua raiz vai ao meu mil avô.
Vai ser coxo na vida é maldição pra homem.
Mulher é desdobrável. Eu sou.”
Adélia Prado

RESUMO

As drásticas mudanças climáticas e o aumento da demanda energética mundial impulsionam a busca por uma matriz energética sustentável. Nesse contexto, o gás natural e o biogás são apontados como combustíveis para a transição energética. O gás natural é o combustível fóssil mais ambientalmente amigável e amplamente disponível em reservas pelo planeta. Ele é composto principalmente por CH_4 , CO_2 , frações de hidrocarbonetos leves (C_{2s} e C_{3s}) e N_2 , sendo o CH_4 relevante para a conversão energética. Já o biogás é um gás combustível gerado pela fermentação anaeróbica de matéria orgânica, composto principalmente por metano. Para evitar a corrosão de equipamentos e aumentar a eficiência energética desses combustíveis, é necessário separar o metano das impurezas. Atualmente, a destilação criogênica é empregada, envolvendo altas pressões e temperaturas abaixo do ponto de ebulição das moléculas, resultando em um processo de alto custo energético. Uma alternativa promissora são os processos baseados em adsorção seletiva utilizando sólidos microporosos, destacando-se as redes metalorgânicas (MOFs). Esses materiais são constituídos por cátions metálicos e ligantes orgânicos que formam uma rede porosa com grandes áreas superficiais e alta seletividade para separação de gases. As MOFs pilarizadas com ânions (APMOFs) são uma classe de MOFs que contêm ânions em sua estrutura. As APMOFs SIFSIX são compostas pelo ânion SiF_6^{2-} , ligantes orgânicos aromáticos e cátions divalentes, como Cu^{2+} , e têm mostrado grande potencial na captura de CO_2 em misturas contendo CH_4 . A combinação desses componentes resulta em cavidades funcionalizadas com alta seletividade para separação de gases. Neste trabalho, foram investigadas computacionalmente as redes metalorgânicas SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu para a separação de metano de etano, eteno, propano, propeno e N_2 . Foram empregadas metodologias de Monte Carlo, dinâmica molecular e teoria do funcional de densidade. As investigações indicaram que as MOFs avaliadas são promissoras, especialmente na separação de metano da fração C_3 . Os estudos de adsorção mostraram que a adsorção de propeno e propano nas MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i é desafiadora devido ao tamanho reduzido dos poros quando comparado com o diâmetro cinético dessas moléculas. Também foi observado que a MOF SIFSIX-2-Cu apresenta maior capacidade de adsorção para moléculas maiores. A avaliação da difusão das moléculas nos canais das MOFs demonstrou que os coeficientes de difusão podem ser ordenados como $\text{SIFSIX-2-Cu} > \text{SIFSIX-2-Cu-i} > \text{SIFSIX-3-Cu}$. As investigações estruturais, eletrônicas e termodinâmicas revelaram que a adsorção das moléculas ocorre preferencialmente próxima aos sítios de flúor, uma vez que esses átomos estabelecem interações eletrostáticas com os átomos de hidrogênio dos hidrocarbonetos, e que o confinamento das moléculas um fator importante no processo. A combinação das metodologias empregadas mostrou que a rede SIFSIX-2-Cu-i, devido à sua interpenetração, pode ser promissora para a separação de misturas de CH_4/N_2 .

Palavras-chave: redes metalorgânicas; adsorção; Monte Carlo; dinâmica molecular; DFT.

ABSTRACT

The drastic climate changes and the increasing global energy demand are driving the search for a sustainable energy matrix. In this context, natural gas and biogas are identified as fuels for the energy transition. Natural gas is the most environmentally friendly fossil fuel and widely available in reserves worldwide. It is mainly composed of CH₄, CO₂, light hydrocarbon fractions (C_{2s} and C_{3s}), and N₂, with CH₄ being relevant for energy conversion. On the other hand, biogas is a combustible gas generated through anaerobic fermentation of organic matter, primarily consisting of methane. To prevent corrosion of equipment and enhance the energy efficiency of these fuels, it is necessary to separate methane from impurities. Currently, cryogenic distillation is employed, involving high pressures and temperatures below the boiling point of molecules, resulting in a high-energy-cost process. A promising alternative is selective adsorption processes using microporous solids, particularly metal-organic frameworks (MOFs). These materials are comprised of metal cations and organic ligands, forming a porous network with large surface areas and high selectivity for gas separation. Anion-pillared metal-organic frameworks (APMOFs) are a class of MOFs that contain anions in their structure. SIFSIX APMOFs are composed of the SiF₆²⁻ anion, aromatic organic ligands, and divalent cations such as Cu²⁺, demonstrating great potential for capturing CO₂ from mixtures containing CH₄. The combination of these components results in functionalized cavities with high selectivity for gas separation. In this study, the computational investigation of SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i, and SIFSIX-2-Cu MOFs for the separation of methane from ethane, ethene, propane, propene, and N₂ was performed. Monte Carlo, molecular dynamics, and density functional theory methodologies were employed. The investigations indicated that the evaluated MOFs are promising, especially for the separation of methane from the C₃ fraction. Adsorption studies revealed that the adsorption of propene and propane in SIFSIX-3-Cu and SIFSIX-2-Cu-i MOFs is challenging due to the small pore size compared to the kinetic diameter of these molecules. Additionally, it was observed that SIFSIX-2-Cu MOF exhibits higher adsorption capacity for larger molecules. Evaluation of molecule diffusion in MOF channels demonstrated that diffusion coefficients can be ordered as SIFSIX-2-Cu > SIFSIX-2-Cu-i > SIFSIX-3-Cu. Structural, electronic, and thermodynamic investigations revealed that molecule adsorption occurs preferentially near fluorine sites, where these atoms establish electrostatic interactions with hydrogen atoms of hydrocarbons, and molecule confinement plays an important role in the process. The combination of employed methodologies showed that SIFSIX-2-Cu-i network, due to its interpenetration, may be promising for the separation of CH₄/N₂ mixtures.

Keywords: metal-organic frameworks; adsorption; Monte Carlo; molecular dynamics; DFT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Esquema representativo do processo termogênico de formação do gás natural.	17
Figura 2	– Exemplos de ligantes, de geometrias das SBUs, da forma de coordenação dos ligantes e da série isoreticular da MOF-5.	19
Figura 3	– Exemplos de diferentes topologias de poros e estruturas de canais das MOFs Mg ₂ DOBDC, Mg ₂ DSBDC, Cu-URJC-1 e estrutura de gaiola da sod-ZMOF-2	20
Figura 4	– Esquema representativo da estrutura de redes metalorgânicas pilarizadas com ânions e de redes metalorgânicas interpenetradas.	22
Figura 5	– Estrutura dos poros das MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu e SIFSIX-2-Cu-i e ligantes pirazina e 4,4'-dipiridilacetileno.	24
Figura 6	– Esquema representativo para o ciclo auto-consistente.	36
Figura 7	– Representação da função de onda de um elétron e para uma pseudofunção de onda.	39
Figura 8	– Exemplos de gráficos de análise de interações não covalentes.	40
Figura 9	– Modelos utilizados para MOF SIFSIX-2-Cu.	41
Figura 10	– Esquemas representativos para o cálculo da área superficial de materiais microporosos por meio de simulações computacionais.	43
Figura 11	– Esquema representativo para uma simulação computacional de Monte Carlo no <i>ensemble Grand Canônico</i>	44
Figura 12	– Exemplos de modelos utilizados para cálculo da energia de adsorção	46
Figura 13	– Desenho representativo para as MOF SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	48
Figura 14	– Isotermas de adsorção e valores de seletividade IAST calculados em misturas binárias em função da fração molar de metano nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	50
Figura 15	– Esquema representativo para adsorção de N ₂ nas MOFs a) SIFSIX-3-Cu e b) SIFSIX-2-Cu-i.	52
Figura 16	– Representação das possíveis interações de uma molécula de metano adsorvida nas MOFs a) SIFSIX-3-Cu e b) SIFSIX-2-Cu.	54
Figura 17	– Valores calculados para variação da entalpia de adsorção nas MOFs a) SIFSIX-3-Cu, b) SIFSIX-2-Cu-i e c) SIFSIX-2-Cu.	54
Figura 18	– Deslocamento quadrático médio para 8, 16 e 32 moléculas de metano, etano, eteno, propano, propeno e N ₂ nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	56
Figura 19	– Função de autocorrelação da velocidade normalizada em função do tempo de difusão para gases nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	57

Figura 20 – Estruturas otimizadas para a adsorção de metano, etano, eteno, propano, propeno e N ₂ na MOF SIFSIX-3-Cu.	61
Figura 21 – Estruturas otimizadas para a adsorção do metano, etano, eteno, propano, propeno e N ₂ na MOF SIFSIX-2-Cu-i.	62
Figura 22 – Estruturas otimizadas para a adsorção de metano, etano, eteno, propano, propeno e N ₂ na MOF SIFSIX-2-Cu.	62
Figura 23 – Isosuperfícies de análises de interações não covalentes para a adsorção dos gases na MOF SIFSIX-3-Cu.	65
Figura 24 – Isosuperfícies de análises de interações não covalentes para a adsorção dos gases na MOF SIFSIX-2-Cu-i.	66
Figura 25 – Isosuperfícies de análises de interações não covalentes para a adsorção dos gases na MOF SIFSIX-2-Cu.	66
Figura 26 – Gráficos da função de autocorrelação da velocidade em função do tempo para 16 moléculas de gases nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	83
Figura 27 – Gráficos da função de autocorrelação da velocidade em função do tempo para 32 moléculas de gases nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	84
Figura 28 – Mapas de cor NCI para a adsorção de gases na MOF SIFSIX-3-Cu.	85
Figura 29 – Mapas de cor NCI para a adsorção de gases na MOF SIFSIX-2-Cu-i.	86
Figura 30 – Mapas de cor NCI para a adsorção de gases na MOF SIFSIX-2-Cu.	87
Figura 31 – Programação da sessão coordenada de Físico-Química da 46 ^a RASBQ.	88
Figura 32 – Painel apresentado na 46 ^a RASBQ.	89
Figura 33 – Certificado de melhor painel apresentado na divisão de química teórica na 46 ^a RASBQ.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas para os gases metano, etano, eteno, propano, propeno e nitrogênio.	17
Tabela 2 – Parâmetros de cálculo para estudo das MOFs SIFSIX.	41
Tabela 3 – Dimensões das supercélulas utilizadas nos cálculos clássicos.	42
Tabela 4 – Parâmetros de Lennard-Jones para os átomos constituintes das redes metal-orgânicas.	42
Tabela 5 – Parâmetros de Lennard-Jones do campo de força TraPPE para os átomos constituintes das moléculas.	42
Tabela 6 – Propriedades estruturais das MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	47
Tabela 7 – Valores para variação da energia interna e variação da entalpia para adsorção de gases nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	53
Tabela 8 – Coeficientes de autodifusão para 8, 16 e 32 moléculas de metano, etano, eteno, propano, propeno e N ₂ nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	56
Tabela 9 – Energias de adsorção (ΔE_{ads}) e distâncias X - F para a adsorção de gases nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.	64
Tabela 10 – Parâmetros de rede experimentais e teóricos para as células unitárias das MOFs SIFSIX-3-CU, SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i.	80
Tabela 11 – Comprimentos de ligação das MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i.	80
Tabela 12 – Parâmetros de ajuste das isotermas dos gases na MOF SIFSIX-3-Cu.	81
Tabela 13 – Parâmetros de ajuste das isotermas dos gases na MOF SIFSIX-2-Cu-i.	81
Tabela 14 – Parâmetros de ajuste das isotermas dos gases na MOF SIFSIX-2-Cu.	82
Tabela 15 – Valores de seletividade IAST calculados para processos de adsorção de misturas binárias de metano com etano, eteno, propano, propeno ou N ₂ em diferentes proporções.	82

LISTA DE ABREVIACÕES

APMOFs	<i>Anion-pillared Metal-organic Frameworks</i>
CIF	<i>Crystallographic Information Files</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EQeq	<i>Extended charge equilibration</i>
FF	<i>Force Field</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HCs	Hidrocarbonetos
IAST	<i>Ideal Adsorption Solution Theory</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
MC	Monte Carlo
MD	<i>Molecular Dynamics</i>
MOFs	<i>Metal-organic frameworks</i>
MSD	<i>Mean Square Displacement</i>
NCI	<i>Noncovalent Interactions</i>
OMS	<i>Open Metal Sites</i>
PBC	<i>Periodic Boundary Conditions</i>
PBE	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
PCPs	<i>Porous Coordination Polymers</i>
PW	<i>Plane Waves</i>
RASBQ	Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
SBUs	<i>Secondary Building Units</i>
TS	<i>Time Step</i>
VACF	<i>Velocity Auto-correlated Function</i>
ZIFs	<i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	MÉTODOS E MODELOS	27
2.1	Referencial Teórico	27
2.1.1	Condições periódicas de contorno	27
2.1.2	Mecânica Molecular	27
2.1.3	Dinâmica Molecular	29
2.1.4	O método Monte Carlo	30
2.1.4.1	Fundamentos da termodinâmica estatística	30
2.1.4.2	O método de Monte Carlo	31
2.1.5	Teoria do Funcional de Densidade	32
2.1.5.1	Química Quântica	32
2.1.5.2	Fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade	33
2.1.5.3	Funcionais de troca e correlação	37
2.1.5.4	Ondas planas	37
2.1.5.5	Pseudopotenciais	38
2.1.6	Análise de interações não covalentes	38
2.2	Detalhes Computacionais	40
2.2.1	Modelos	40
2.2.2	Cálculo de propriedades	42
2.2.2.1	Área superficial e volume acessível do poro	42
2.2.2.2	Adsorção e seletividade IAST	43
2.2.2.3	Energia interna e entalpia de adsorção	44
2.2.2.4	Coeficientes de auto-difusão	45
2.2.2.5	Energia de adsorção	45
2.2.2.6	Análise de interações não covalentes	46
2.2.3	Considerações gerais sobre as simulações	46
3	ESTUDO DA ADSORÇÃO E DIFUSÃO DOS GASES NAS REDES META- LORGÂNICAS	47
3.1	Propriedades estruturais	47
3.2	Adsorção e seletividade	49
3.3	Propriedades termodinâmicas	53
3.4	Difusão dos gases	55
3.5	Conclusões	59

4	ESTUDO DA INTERAÇÃO DOS GASES COM AS REDES METALORGÂNICAS	61
4.1	Propriedades estruturais, termodinâmicas e eletrônicas dos processos de adsorção	61
4.2	Conclusões	67
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	69
	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICE A OTIMIZAÇÃO DE MODELOS	80
	APÊNDICE B AJUSTE DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E SELETIVIDADE	81
	APÊNDICE C FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO DA VELOCIDADE	83
	APÊNDICE D ANÁLISE DE INTERAÇÕES NÃO COVALENTES .	85
	APÊNDICE E PARTICIPAÇÃO NA 46 RASBQ	88

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são fontes de energia não renováveis que compõem mais de 80% da matriz energética mundial.^[1] São eles o petróleo, o carvão mineral e o gás natural. A grande vantagem da utilização dos combustíveis fósseis, reside na eficiência energética, com conversões que atingem 35% a 45% de eficiência energética.^[2] Nesse cenário, o petróleo é o combustível fóssil mais largamente utilizado, sendo precursor de gasolina, diesel, ceras e graxas, seguido pelo carvão mineral, que é muito utilizado para abastecimento de usinas termoeletricas. No entanto, a queima desses combustíveis resulta na emissão de dióxido de carbono (CO₂), que é um gás causador do efeito estufa. Dentre os combustíveis fósseis, o carvão é o mais poluente. A queima de 1000 kg de carvão, considerando uma composição média de 78% de carbono, gera, aproximadamente, 2800 kg de CO₂.^[3] Por outro lado, o gás natural é o menos poluente em comparação aos outros combustíveis fósseis, emitindo menos dióxido de carbono por unidade de energia gerada e ainda assim atingindo até 45% de eficiência energética.^[2, 4, 5] Portanto, é considerado o mais ambientalmente amigável dentre os combustíveis fósseis.^[6]

Diante das drásticas mudanças climáticas, a comunidade científica mundial tem voltado seus esforços para promover uma transição energética.^[1] Essa transição envolve a transformação da matriz energética atual para formas de produção de energia que emitam menos gases poluentes. Diante disso, durante a Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, realizada em 2015, foi firmado o Acordo de Paris, um tratado internacional para mitigação de mudanças climáticas. Para cumprimento da meta estabelecida de manutenção da elevação da temperatura mundial a 1,5 °C, definiu-se que a emissão de gases causadores do efeito estufa deveria ser diminuída em 50% até 2030.^[7] Nesse contexto, a União Europeia aprovou formalmente uma lei gradual para diminuição das emissões de CO₂ por carros. A lei prevê que até 2030, os carros novos vendidos devem emitir 55% a menos de CO₂ e partir de 2035, será proibida a venda de veículos novos movidos a combustíveis fósseis.^[8] Sendo assim, a transição energética desempenha um papel crucial na redução das emissões de gases do efeito estufa, em especial o CO₂. Nesse cenário, o gás natural é considerado por muitos estudiosos o combustível da transição energética.^[9] Mesmo sendo um combustível fóssil, seus menores níveis de emissão de CO₂ atrelados à sua alta eficiência energética contribuem para isso. Ademais, o planeta dispõe de vastas reservas de gás natural e as formas de uso de energias renováveis ainda não atingiram um nível em que possam contribuir consideravelmente para a redução de emissões. Além disso, muitos países já possuem infraestrutura para processamento e transporte do gás natural e, também, há a possibilidade de utilização desse combustível em instalações já existentes que atualmente utilizam derivados de petróleo e carvão.^[9] Essa versatilidade pode proporcionar uma transição mais suave para uma economia mais sustentável. Atualmente, o gás natural representa um quarto do suprimento global de energia e é previsto que em torno de 2032, sua participação ultrapasse a do carvão, e ainda há uma previsão de crescimento de 31% no consumo deste combustível até 2050 em comparação a 2020.^[10]

No cenário da transição energética, uma tendência é também a obtenção de combustíveis de maneira mais sustentável. Sendo assim, no contexto do gás natural, tem-se o biogás. O biogás consiste em um combustível renovável produzido a partir da decomposição de resíduos orgânicos, como resíduos agrícolas e dejetos animais, por meio da fermentação anaeróbica.^[11] Esse processo resulta na produção de CH_4 , que é o componente principal do biogás e pode ser utilizado como uma fonte de energia de baixa emissão de carbono. Além disso, o biogás possui a vantagem adicional de aproveitar resíduos orgânicos que seriam descartados, contribuindo para a redução do impacto ambiental e promovendo a economia circular. A utilização do biogás como um combustível alternativo tem o potencial de mitigar as emissões de gases de efeito estufa, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e promovendo a transição para uma matriz energética mais sustentável.^[12]

O gás natural, assim como o petróleo e o carvão mineral, é encontrado em reservas naturais espalhadas por todo o planeta. Entre os países com as maiores reservas estão Rússia, Irã, Catar, Arábia Saudita e Estados Unidos.^[13] Esse combustível pode ser formado por três processos diferentes: termogênico (Figura 1), biogênico ou abiogênico. O processo termogênico é responsável pela maior quantidade de gás natural disponível e ocorre através da decomposição lenta da matéria orgânica em bacias sedimentares, sob a influência da temperatura e da pressão resultantes do aumento da profundidade.^[14] O processo biogênico ocorre por meio da ação de microorganismos metanogênicos.^[14, 15] Esses microorganismos convertem matéria orgânica em metano, contribuindo para a formação do gás natural. Já o processo abiogênico, deixa de ter como matéria prima a matéria orgânica e passa a ser formado a partir da redução do dióxido de carbono, durante processos vulcânicos, em altíssimas profundidades.^[14, 15]

Diante dos diversos processos de formação e matérias-primas envolvidas, o gás natural e o biogás são misturas gasosas com composição variável. Em geral, o gás natural é composto principalmente por metano, representando cerca de 70% a 90% do gás presente. Além do metano, também podem ser encontradas frações de hidrocarbonetos (HCs) leves ($\text{C}_2 - \text{C}_4$), nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S).^[14, 15, 16, 17] Já no biogás, além de metano, são reportadas grandes quantidades de CO_2 , N_2 , H_2S e NO_x .^[11] O metano é o gás de interesse principal para a geração de energia, com um calor de combustão de $-890,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[16] Para alcançar a eficiência energética desejada, é necessário separar o metano das outras impurezas presentes no gás natural e no biogás. Além disso, os hidrocarbonetos presentes no gás natural têm um alto valor agregado como matérias-primas na indústria química, tornando a purificação dessas frações também vantajosa do ponto de vista econômico.^[5, 18] Por fim, é importante ressaltar que as tubulações destinadas ao transporte e tratamento desses combustíveis devem atender a especificações rigorosas em relação às concentrações de impurezas, a fim de evitar a corrosão desses equipamentos.^[16, 17, 19] Por esses motivos, a indústria petroquímica realiza a separação dessas porções para garantir a qualidade e a segurança no manuseio do gás natural.

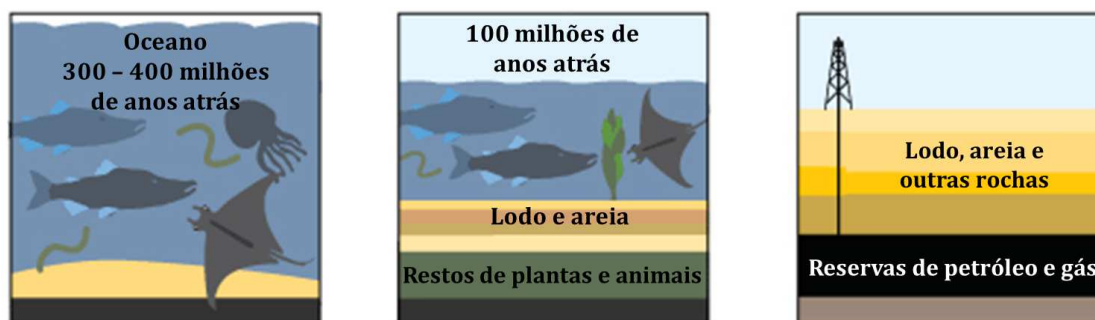


Figura 1 – Esquema representativo do processo termogênico de formação do gás natural. Figura adaptada de <https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/>.

A separação dessas frações é desafiadora, uma vez que os hidrocarbonetos leves, frações C_2 e C_3 , e o N_2 possuem propriedades físico-químicas e dimensões semelhantes ao metano, como mostrado na Tabela 1. Atualmente, o método empregado na indústria petroquímica para purificação do metano é a destilação criogênica.^[16, 20] Esse processo emprega temperaturas muito baixas, próximas de -80°C , e pressões elevadas. A diminuição rápida na temperatura acarreta a condensação dos hidrocarbonetos de cadeia, mas não do metano, permitindo a separação dessas frações.^[15, 20] A desvantagem desse processo industrial reside no alto custo energético por empregar condições extremas.^[21] Além disso, alguns fluidos, como o etileno, podem ser inflamáveis quando liquefeitos.^[15] Nesse aspecto, novos métodos de separação vem sendo estudados, destacando-se a separação por adsorção seletiva em sólidos microporosos.^[22] A IUPAC classifica materiais com poros de acordo com a dimensão dos poros. Sólidos com poros que excedem 50 nm, são denominados macroporosos, materiais com poros entre 2 nm e 50 nm são denominados mesoporosos e, portanto, sólidos com poros menores que 2 nm são classificados como microporosos.^[23]

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas para os gases metano, etano, eteno, propano, propeno e nitrogênio.^[16, 24]

Propriedades	Metano	Etano	Eteno	Propano	Propeno	N_2
Ponto de fusão / ($^\circ\text{C}$)	-182,0	-182,8	-169,2	-188,0	-185,2	-209,9
Ponto de ebulição / ($^\circ\text{C}$)	-161,6	-88,7	-103,7	-42,1	-47,6	-195,8
Temperatura crítica / ($^\circ\text{C}$)	-82,5	32,4	9,9	96,6	91,8	-146,8
Pressão crítica / (MPa)	4,596	4,884	5,076	4,265	4,620	3,398
Diâmetro Cinético / (Å)	3,8	4,4	4,2	5,1	4,7	3,6

A adsorção é um processo que envolve a retenção seletiva de moléculas na superfície de um sólido. As maiores vantagens da adsorção são seu menor custo e maior simplicidade operacional. Ela pode ser classificada em quimissorção ou fisissorção. Na quimissorção, ocorre a formação de uma ligação química entre a molécula adsorvida e o átomo do sólido, enquanto na fisissorção, estabelecem-se interações intermoleculares, geralmente de natureza dispersiva ou eletrostática.^[25, 26]

Na separação do gás natural, é essencial regenerar o material e recuperar o gás retido. No entanto, processos de quimissorção podem dificultar a regeneração devido à forte ligação estabelecida entre a molécula e o sólido. Nesse contexto, a pesquisa de materiais para separação de gases tem como objetivo identificar materiais seletivos que permitam a recuperação do gás.^[27, 28] Portanto, os processos de adsorção física despertam maior interesse, pois oferecem facilidade na regeneração e recuperação do gás retido. Os maiores desafios no desenvolvimento de materiais para separação de gases residem em obter adsorventes com alta capacidade de adsorção, ao mesmo tempo em que apresentem alta seletividade. Dentre os materiais estudados para separação de hidrocarbonetos, destacam-se as zeólitas e as redes metalorgânicas (MOFs, do inglês: *Metal-organic frameworks*).^[22] As zeólitas são aluminossilicatos, que em alguns casos apresentam cátions para manter a neutralidade da estrutura. Esses materiais cristalinos microporosos são amplamente empregados na catálise heterogênea, especialmente na indústria petroquímica.^[29] No entanto, a capacidade adsortiva das zeólitas é limitada devido à suas menores áreas superficiais quando comparadas às MOFs, o que afeta seus desempenhos para adsorção e separação de gases. As zeólitas largamente reportadas na literatura FAU e LTA exibem áreas superficiais iguais a $793 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $849 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.^[30] Enquanto isso, as MOFs, também largamente difundidas, MIL-101 e MOF-5 apresentam áreas superficiais iguais a $4100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $3800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.^[31, 32] Um estudo realizado por Saha *et al.* investigou a capacidade adsortiva e a cinética de adsorção de gases como CO_2 , CH_4 , N_2O e N_2 em MOF-5, MOF-177 e zeólita 5A, constatando que as MOFs apresentaram adsorções e difusões aproximadamente 100 vezes maiores do que as zeólitas.^[33] Portanto, apesar de serem amplamente utilizadas na indústria petroquímica, as zeólitas enfrentam desafios em relação à sua capacidade de adsorção. Esses desafios podem ser superados por meio da utilização de MOFs em processos de separação de gases, devido às suas propriedades superiores de adsorção e difusão.

As redes metalorgânicas são polímeros de coordenação porosos (PCP, do inglês: *Porous Coordination Polymers*). Esses materiais são formados a partir da combinação de um ligante orgânico, também conhecido como espaçador, e de um cluster ou nó metálico, denominado unidade secundária de construção (SBU, do inglês: *Secondary Building Units*).^[34, 35] Essas porções se combinam para formar uma rede tridimensional altamente porosa e organizada. Entre os ligantes orgânicos, é comum utilizar moléculas di-, tri- ou tetradentadas, contendo anéis aromáticos e grupos funcionais como enxofre, oxigênio e nitrogênio (Figura 2a). Os espaçadores modulam a dimensão do poro, de modo que ligantes maiores resultam em poros de maior diâmetro.^[37] Por sua vez, as SBUs podem conter um ou mais metais e diferentes geometrias de coordenação (Figuras 2b e 2c). A geometria de coordenação e o número de ligações do metal com os ligantes orgânicos determinam a topologia do poro, resultando em diferentes formatos de poros.^[38, 39] Nesse contexto, é comum a síntese de séries isoreticulares, nas quais a topologia do poro é preservada, mantendo-se o mesmo centro metálico, mas variando-se o ligante. Isso leva à formação de MOFs com cavidades de diferentes diâmetros.^[40] Um exemplo, é o trabalho de Eddaoudi *et al.* em que análogos à MOF-5 foram sintetizados, mantendo-se os clusters de

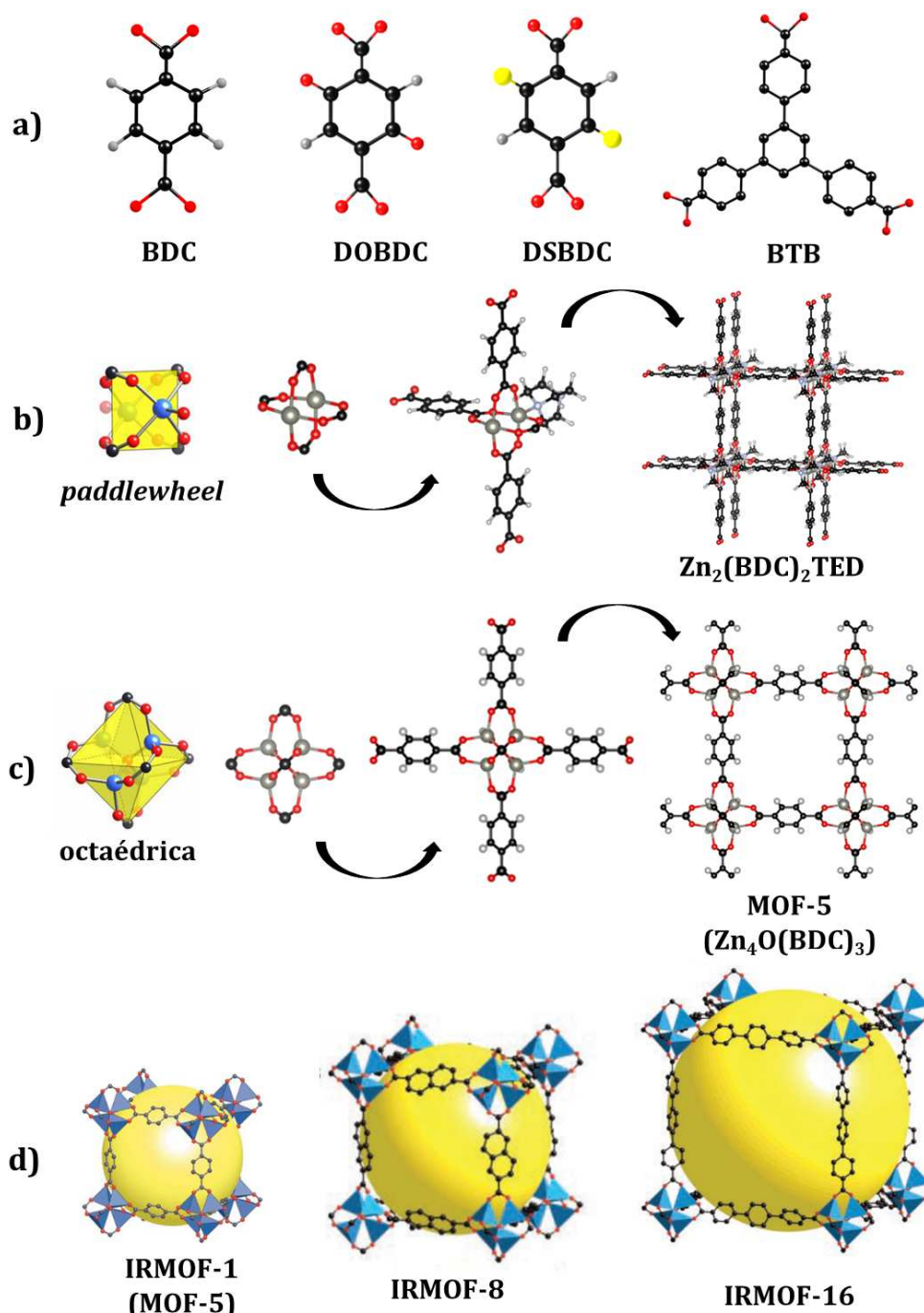


Figura 2 – a) Exemplos de ligantes: BDC, DOBDC, DSBDC e BTB, b) e c) Exemplos de geometria de SBUs do tipo *paddlewheel* e octaédrica e a respectiva coordenação de ligantes para formação das MOFs $Zn_2(TED)_2(BDC)$ e $Zn_4O(BDC)_3$, respectivamente e d) Série isoreticular da MOF-5. Legenda para átomos: carbono (preto), oxigênio (vermelho), hidrogênio (cinza), enxofre (amarelo), zinco (marrom claro), metal (azul). SBUs e IRMOFs adaptadas da referência ^[36, 35].

Zn-O-C e modificando a dimensão dos poros por meio da troca do ligante (Figura 2d).^[36]

Além disso, a combinação de diferentes espaçadores e SBUs resulta em estruturas com cavidades do tipo canal ou do tipo gaiola. As MOFs de estrutura canal são as mais comuns, sendo exemplos amplamente estudados a MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$) e a MOF-74 (M_2DEBDC , onde

M = Co, Mg, Zn, etc.), ilustradas nas Figuras 2 e 3, respectivamente. As estruturas do tipo gaiola são comuns entre as redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs, do inglês: *Zeolitic Imidazolate Frameworks*), que constituem uma sub-classe de MOFs com topologia semelhante às tradicionais zeólitas.^[41] Exemplos de MOFs com cavidades de gaiola incluem os materiais MIL-101, ZIF-8 e sod-ZMOF-2 (Figura 3).

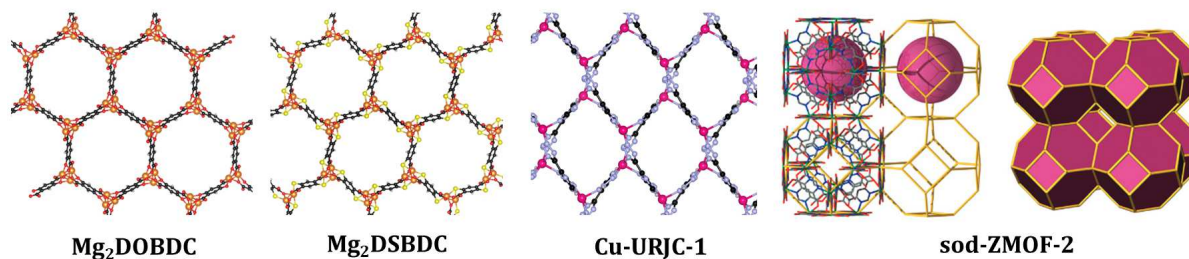


Figura 3 – Exemplos de diferentes topologias de poros e estruturas de canais das MOFs Mg₂DOBDC, Mg₂DSBDC, Cu-URJC-1 e estrutura de gaiola da sod-ZMOF-2. Figura da ZMOF adaptada da referência^[41].

A estrutura porosa das redes metal-orgânicas resulta em notáveis áreas superficiais, chegando à atingir 7000 m²/g no caso das MOFs NU-109 e NU-110.^[42] Além disso, as diversas possibilidades de combinação de SBUs e espaçadores permitem um *design* refinado dos poros e a coexistência de diferentes ambientes químicos em uma mesma cavidade, com doadores e aceptores de elétrons em um mesmo poro.^[37] Essas características garantem a esses materiais uma gama de aplicações como em catálise heterogênea,^[43] biomedicina,^[44] sensoriamento^[45] e captura, armazenamento e separação de gases.^[46] No cenário de captura de gases, esses materiais são largamente explorados para remoção de gases tóxicos ou poluentes como CO₂,^[47, 48] H₂S,^[49] SO₂^[50] e NO_x.^[51, 52] Já para armazenamento de gases, as MOFs são especialmente estudadas para armazenamento de H₂ e CH₄, para utilização desses gases como fonte combustível.^[53, 54] No contexto da separação de gases, esses materiais se destacam pela alta seletividade. Essa propriedade das MOFs está relacionada à presença dos diferentes grupos funcionais em um mesmo poro. Essa arquitetura permite a separação dos gases com base em suas diferentes afinidades com os átomos da rede, resultando em diferentes tipos de interações intermoleculares. Essas interações são de diferente ordem de grandeza e permitem a separação seletiva das moléculas dos gases em questão.^[16, 46, 55, 56] Outro atributo importante desses materiais é o tamanho dos poros, que permite a separação seletiva por exclusão de tamanho.^[18] Isso ocorre porque o tamanho da abertura do poro pode permitir a passagem de um tipo de gás, mas não de outro, resultando em uma separação mais precisa. A aplicação desse materiais para separação de gases se insere especialmente em problemas de natureza industrial e tecnológica como a separação de parafinas e olefinas, de isômeros, como isobutano e n-butano e de gases com propriedades físico-químicas semelhantes.^[28] Nesse aspecto, as redes metalorgânicas foram reportadas como uma alternativa promissora para separação do metano de outros hidrocarbonetos

leves^[57, 58, 59] e de N₂^[60, 61] sendo assim, interessantes no contexto de valorização do gás natural.^[46]

No trabalho de Zhou e colaboradores, um *design* refinado da abertura e formato dos poros de uma MOF resultou em um recorde de seletividade para misturas de N₂/CH₄. A seleção adequada do ligante para compor o material resultou em canais que permitem apenas a passagem de gás nitrogênio e não de metano. As membranas preparadas a partir da MOF resultaram em um recorde de seletividade de 15,5.^[60]

Também, a MOF NIIC-20-G (G = etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol, 1,2-butilenoglicol, 1,2-pentilenoglicol ou glicerol) foi indicada como promissora para separação de metano dos alcanos etano e propano.^[59] A série isoreticular de MOFs, que apresenta gaiolas de dois tamanhos em sua estrutura e fórmula química [Zn₁₂(iph)₆(dabco)₃(G)₆], mostrou a seguinte preferência de adsorção CH₄ < C₂H₆ < C₃H₈. Também, foi notado que os grupos G com maiores ramificações induzem a janelas mais estreitas das cavidades, no entanto, corroboram com interações intermoleculares mais eficientes entre os hidrocarbonetos e a rede.

Nesse sentido, para a síntese de novas MOFs altamente seletivas para adsorção de gases, estratégias de *design* dos poros têm sido estudadas. Nesse cenário se destacam MOFs com sítios metálicos disponíveis (OMS, do inglês: *Open Metal Sites*), cujos OMS podem atuar em processos de complexação π e promover a separação de alcanos e alcenos.^[62, 63, 64, 65] No entanto, a presença desses sítios coordenativamente insaturados, geralmente, leva a estruturas com baixa estabilidade à água e a meios ácidos. Além disso, a complexação de moléculas à esses OMS podem acarretar em altos valores de entalpia de adsorção, o que dificulta a recuperação desses materiais.^[66] Nesse aspecto, outra estratégia, é a funcionalização dos ligantes para aumento da performance desses materiais. A presença de diferentes grupos funcionais pode contribuir para uma maior seletividade, devido ao efeito sinérgico gerado quando esses grupos funcionais estão presentes em conjunto. Isso promove uma adsorção mais seletiva devido à nova natureza das interações resultantes da combinação desses grupos. A MOF Ti-MIL-125 funcionalizada com NH₂ exibiu promissora atividade para remoção de CO₂ e H₂S de misturas com metano.^[67] A funcionalização se mostrou eficiente ao tornar a adsorção de CO₂ e H₂S mais favoráveis, aumentando a quantidade adsorvida em detrimento do gás metano. Uma alternativa à funcionalização dos ligantes orgânicos está a estratégia de síntese de redes metalorgânicas pilarizadas com ânions (APMOFs, do inglês: *Anion-pillared Metal-organic Frameworks*). As APMOFs se destacam pois, além dos espaçadores e dos nós metálicos, esses materiais contam com ânions como SiF₆²⁻, CrO₇²⁻ and MO₄²⁻ (M = Cr, Mo, W, P, S, etc.). A nomenclatura desses materiais, em geral, é feita nomeando o ânion, seguido do espaçador e do metal. Os ânions são nomeados conforme apresentado na Figura 4, os ligantes são referenciados como números, conforme designado também na Figura 4 e os metais pelo seu símbolo correspondente da tabela periódica.

Em geral, a presença desses ânions melhora significativamente a performance desses

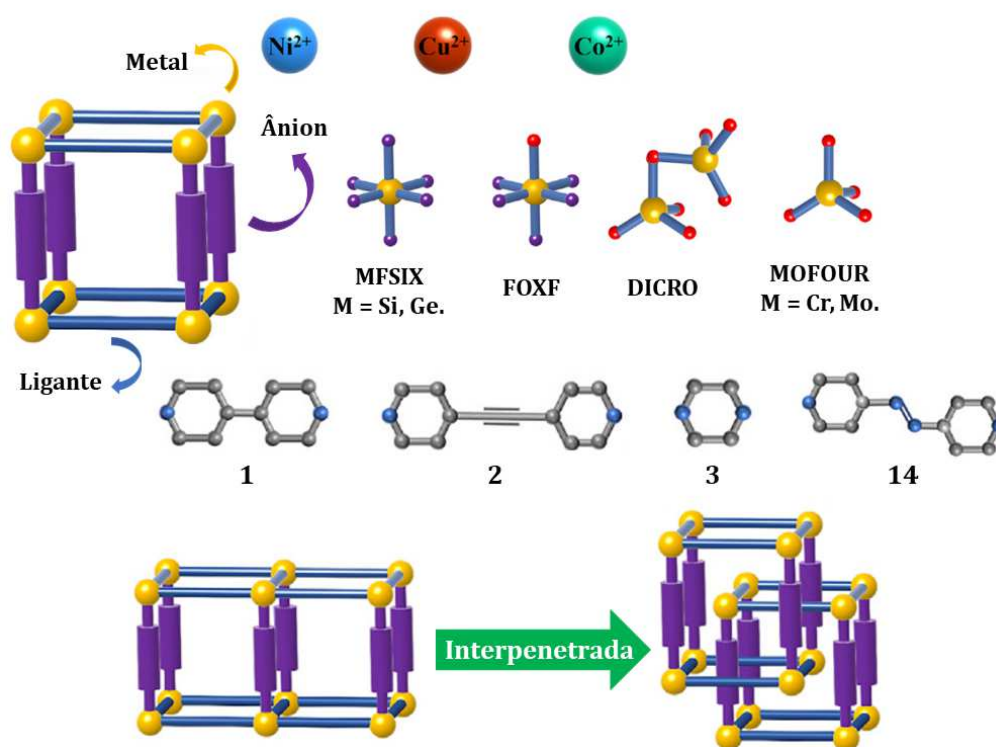


Figura 4 – Esquema representativo da estrutura de redes metalorgânicas pilarizadas com ânions e de redes metalorgânicas interpenetradas. Legenda para átomos: carbono (cinza), nitrogênio (azul), flúor (roxo), oxigênio (vermelho), metal (amarelo). Figura adaptada da referência^[66].

materiais em processos de separação de gases. Isso ocorre devido à sua capacidade de estabelecer um efeito combinado com os grupos funcionais dos espaçadores, resultando em interações ainda mais fortes entre certas moléculas e, conseqüentemente, aumentando a seletividade do processo. Além disso, a incorporação desses ânions possibilita um design mais refinado dos poros, permitindo o ajuste preciso de suas dimensões, o que contribui para seletividade devido à diferenças de tamanho e formato das moléculas.^[66] Ademais, é comum que esses materiais apresentem estrutura interpenetrada. A interpenetração resulta na diminuição do tamanho dos poros e na diminuição do número de sítios de adsorção em cada poro, como na Figura 4.

No trabalho de Mohammed *et al.* foram sintetizadas novas redes metalorgânicas pilarizadas com ânions. As MOFs com fórmula $[M(\text{bpe})_2(\text{M}'\text{O}_4)]$ em que $M = \text{Co}$ ou Ni e $M' = \text{Mo}$ ou Cr foram testadas para separação de CO_2 , CH_4 e N_2 . Os resultados das isotermas de adsorção indicaram a adsorção preferencial de CO_2 , com capturas até dez vezes superiores à quantidade de N_2 e cinco vezes maiores que a quantidade de CH_4 adsorvida. Além disso, comparando-se as MOFs com o ânion MoO_4^{2-} e com o ânion CrO_4^{2-} , foi identificado que o íon com átomos de molibdênio induzem à maiores polarizações da molécula adsorvida, uma vez que os calores isostéricos de adsorção calculados são até 5 kcal mol^{-1} mais favoráveis.^[68]

Uma série isoreticular de APMOFs também foi reportada para separação de misturas de acetileno/ CO_2 .^[69] Uma refinada engenharia da abertura dos poros foi executada variando o

ânion entre NbOF_5^{2-} , GeF_6^{2-} e SiF_6^{2-} utilizando o ligante 4,4'-dipiridilsulfeto (dps) e tendo Cu^{2+} como cátion. Assim, foram obtidas MOFs com poros de diferentes dimensões. Foi constatado que ligeiras diferenças nos tamanhos dos poros, resultam em alterações no desempenho para seletividade. A maior seletividade para a captura de C_2H_2 em detrimento de CO_2 ocorreu na MOF com fórmula $[\text{Cu}(\text{dps})_2(\text{SiF}_6)]$ ou SIFSIX-dps-Cu em que a presença desse ânion permite maior flexibilidade de rotação dos ligantes, o que possibilita maiores capturas de acetileno.

No estudo de Zhang *et al.*, a MOF GeFSIX-3-M (M = Ni^{2+} , Co^{2+}) sintetizada mostrou grande potencial para separar misturas $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_3\text{H}_6$ e $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$. A mudança do cátion metálico resultou em tamanhos de poros distintos e uma maior seletividade para o material de Ni^{2+} . As cavidades estreitas, combinadas com os átomos de flúor do ânion GeF_6^{2-} que formam ligações de hidrogênio não convencionais com os átomos de hidrogênio das moléculas adsorvidas, resultam em altas capacidades de adsorção de propeno e eteno, enquanto impedem a adsorção de propano e etano, respectivamente.^[70]

As MOFs SIFSIX constituem uma série isoreticular de APMOFs. Esse materiais híbridos são compostos por um cátion divalente, pelo ânion SiF_6^{2-} e por ligantes orgânicos aromáticos com átomos de nitrogênio. O primeiro PCP dessa série foi sintetizado em 1995, com fórmula química $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{SiF}_6]$.^[71] Porém, esses materiais passaram a receber a nomenclatura SIFSIX a partir de 2013, com a síntese de outras MOFs da série, com diferentes ligantes e diferentes cátions divalentes.^[72] Nesse aspecto, no trabalho de Nugent *et al.*, foi reportado um potencial notável das MOFs SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Zn para captura de CO_2 e considerável seletividade para adsorção desse gás em misturas com N_2 e CH_4 .^[72] Também, no trabalho de Shekhah e colaboradores, foi descrita a síntese da APMOF SIFSIX-3-Cu e ressaltada eficácia desse material para captura de dióxido de carbono.^[73] Além da potencialidade para remoção de CO_2 , esses materiais já foram estudados para separação de misturas de acetileno e etileno.^[74] Por fim, mais recentemente, a duplamente interpenetrada SIFSIX-2-Cu-i foi indicada como promissora para separação das frações C_3 de hidrocarbonetos.^[75, 76]

A MOF SIFSIX-3-Cu é sintetizada com o ligante pirazina, que devido à seu tamanho resulta em poros de 3,5 Å. Por outro lado, tanto a SIFSIX-2-Cu quanto a SIFSIX-2-Cu-i tem como espaçador o 4,4'-dipiridilacetileno. O que diferencia essas duas MOFS é o fato de que a SIFSIX-2-Cu-i possui uma estrutura interpenetrada. A interpenetração reduz o tamanho do poro de 13,05 Å (SIFSIX-2-Cu) para 5,2 Å (SIFSIX-2-Cu-i), diminuindo, conseqüentemente, também, a área superficial. Além disso, a estrutura interpenetrada afeta a distribuição de sítios em cada cavidade. Enquanto na SIFSIX-3-Cu e na SIFSIX-2-Cu, cada poro conta com quatro sítios de SiF_6^{2-} , a MOF interpenetrada possui apenas dois, como mostrado na Figura 5.

As MOFs da série SIFSIX têm sido amplamente estudados por suas propriedades de separação de gases, e sua notável seletividade tem sido atribuída aos seus sítios de adsorção e ajuste do tamanho dos poros. Enquanto o ligante orgânico determina o tamanho do poro, os átomos de flúor dos ânions são responsáveis pelo ajuste refinado da janela do poro para diâmetros

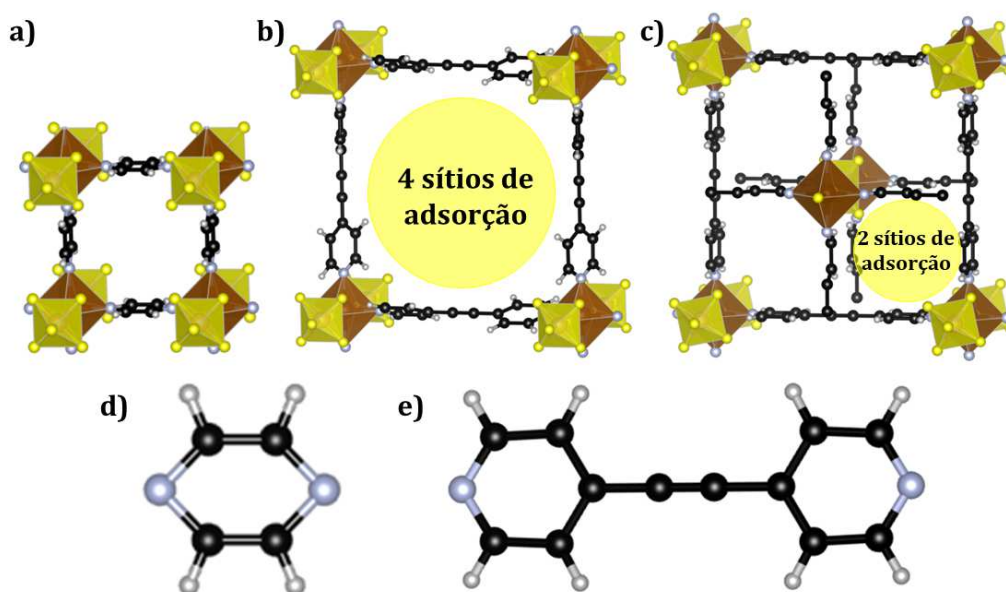


Figura 5 – Estrutura dos poros das MOFs a) SIFSIX-3-Cu, b) SIFSIX-2-Cu, c) SIFSIX-2-Cu-i e os ligantes d) pirazina e e) 4,4'-dipiridilacetileno. Legenda para os átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza claro), nitrogênio (azul), flúor (amarelo) e cobre (marrom).

menores. Em um estudo de Skarmoutsos *et al.*, descobriu-se que a difusão do CH_4 e CO_2 na SIFSIX-2-Cu-i é principalmente governada pelas interações com os átomos de nitrogênio e flúor da MOF.^[77] Além das interações para seletividade, o diâmetro do poro e o volume de poro acessível também desempenham papéis cruciais no processo de separação. Em outro estudo de Skarmoutsos *et al.*, o desempenho superior da SIFSIX-2-Cu-i em relação a SIFSIX-2-Cu na separação de N_2 de SF_6 foi atribuído aos poros menores da MOF duplamente interpenetrada.^[78] A obtenção de uma rede interpenetrada em detrimento de uma rede não interpenetrada é resultado das condições de síntese.

Na síntese das redes metalorgânicas, é fundamental um controle preciso do ambiente de reação, que envolve a manipulação de variáveis como temperatura, tempo reacional, concentrações e o emprego de diferentes métodos de síntese. A mistura reacional, geralmente, consiste em ligante, sal metálico e solvente. O controle das variáveis mencionadas é crucial, uma vez que a mesma mistura reacional pode resultar em diferentes topologias.^[79] Além disso, é comum adicionar moduladores às reações. Esses moduladores desempenham um papel crucial ao retardar a cristalização e a precipitação, favorecendo assim a obtenção de materiais com alta cristalinidade. Esse controle é necessário porque a cristalização e a precipitação rápidas podem resultar na formação de materiais amorfos em detrimento de uma estrutura ordenada.^[80] No que diz respeito à temperatura, a síntese das MOFs ocorre, geralmente, sob condições solvotérmicas.^[81] Quanto ao ambiente de coordenação dos ligantes ao metal e, conseqüentemente, à topologia dos poros, é essencial controlar a estequiometria dos reagentes para obter as SBUs desejadas.^[80] Por fim, o método de síntese desses materiais pode variar, abrangendo técnicas como aquecimento convencional, métodos eletroquímicos, sonoquímicos, mecanoquímicos ou aquecimento assistido por

micro-ondas.^[81] A escolha desse método pode influenciar a nucleação e crescimento dos cristais. Quando sintetizados, esses materiais apresentam solventes no interior das cavidades, a remoção desses solventes é denominada ativação e é de suma importância para o alto desempenho desses materiais.

A síntese desses materiais é seguida de uma cuidadosa caracterização. Do ponto de vista estrutural, a determinação da estrutura desses materiais é geralmente realizada por meio de difração de raios X de monocristais ou de pó combinada à microscopia eletrônica de varredura.^[25] Entre os métodos de caracterização das redes metalorgânicas para sua aplicação como adsorventes, inclui-se a avaliação da capacidade de adsorção por meio de isotermas de adsorção, o cálculo da seletividade utilizando a Teoria de Solução Ideal de Adsorção (IAST, do inglês: *Ideal Adsorption Solution Theory*), a determinação das entalpias e mecanismos de adsorção, bem como a medição das áreas superficiais, distribuição e dimensão dos poros.^[66]

Além dos métodos experimentais, as investigações computacionais são uma ferramenta importante na pesquisa de materiais eficientes para a separação de gases.^[82] As simulações computacionais permitem prever o desempenho de materiais que ainda não foram sintetizados e apresentam a vantagem de serem mais econômicas, uma vez que os componentes das MOFs e o grande número de experimentos podem acarretar em um alto custo. No contexto das simulações, tanto métodos que empregam química quântica quanto mecânica clássica podem ser utilizados. Cálculos quânticos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês: *Density Functional Theory*) garantem acurácia para prever energias, bem como mecanismos de adsorção.^[27]

As MOFs da série SIFSIX já foram largamente estudadas por meio de métodos DFT. Em geral, os resultados indicam que o principal sítio de adsorção nessa MOF é o SiF_6^{2-} , uma vez que esse ânion pode polarizar as moléculas adsorvidas.^[48, 83, 84, 85, 86] No trabalho de Forrest e colaboradores, foram avaliados mecanismos e energias de adsorção de CO_2 nas MOFs SIFSIX-1-Cu, SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i, SIFSIX-3-Zn e SIFSIX-3-Cu. Foi verificado que a interpenetração induz um efeito favorável à polarização das moléculas de dióxido de carbono adsorvidas, enquanto em poros muito pequenos, como o caso da SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-3-Zn, a simetria e proximidade dos sítios de átomos de flúor de alguma forma cancelam o efeito eletrônico da polarização.^[83] Em outro trabalho de Forrest *et al.*,^[83] que combinou cálculos clássicos e DFT, foi avaliado o efeito da troca do cátion metálico na MOF SIFSIX-3-M (M = Cu, Ni, Co, Zn, Fe) na adsorção de CO_2 . A troca do cátion interfere no tamanho do poro, e portanto, foi constatado que o tamanho do poro interfere na magnitude do calor isostérico de adsorção, com os menores poros exibindo entalpias de adsorção mais favoráveis termodinamicamente.^[84]

Por outro lado, os cálculos que empregam mecânica clássica, como Dinâmica Molecular (MD, do inglês: *Molecular Dynamics*) e Monte Carlo (MC), possibilitam a obtenção de propriedades análogas às experimentais, como coeficientes de auto-difusão e isotermas de adsorção.^[82] No trabalho de Palakkal e Pillai, foi avaliada uma série de MOFs variando-se o

metal do ânion MSi_6^{2-} ($M = \text{Ga, Ge, Nb, Si, Sn, Ti, V}$ ou Zr) e o ligante, MFSIX-L-Ni ($L = \text{pyr, byp, bpa, apy}$ ou dpt) para separação de CO_2 e N_2 . O estudo mostrou que as MOFs com ligantes maiores e, portanto, com poros maiores, apresentaram menor seletividade, enquanto as MOFs com poros menores foram mais seletivas. As MOFs interpenetradas foram consideradas as mais eficientes na separação CO_2/N_2 , porque têm poros intermediários, o que mantém a seletividade sem comprometer a capacidade de adsorção. Por exemplo, a MOF SIFSIX-3-M apresenta alta seletividade, mas baixa capacidade de captura,^[87] uma vez que apresenta poros muito pequenos, com dimensões em torno de $3,5 \text{ \AA}$, e, conseqüentemente, pequena área superficial. Além disso, esses métodos requerem menor custo computacional, o que permite a simulação de milhares de átomos, bem como, a avaliação simulatânea de muitos materiais, como nos casos de estudos de triagem computacional.^[88] Um exemplo é o trabalho de triagem de alto desempenho de Gu e colaboradores, em que foi avaliada uma base de dados com cerca de 1000 APMOFs para separação de hidrocarbonetos leves. Foi realizada uma avaliação inicial, considerando a capacidade de trabalho, seletividade de Henry e propriedades estruturais como diâmetro das cavidades, área superficial e volume do poro. Entre os materiais mais promissores foram realizadas simulações de adsorção dos gases empregando Monte Carlo. Ao fim do estudo, as redes interpenetradas SIFSIX-2-Ni-i, SIFSIX-6-Cd-i, InFFIVE-5-Zn-i e GaFFIVE-5-Cd-i se mostraram promissoras para a separação de misturas $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ e $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_4$, respectivamente.^[89]

Apesar da grande quantidade de recortes da literatura sobre as MOFs SIFSIX como eficientes para separações de hidrocarbonetos leves, até onde se sabe, esses materiais não foram estudados para separar o CH_4 das outras frações de hidrocarbonetos leves e do N_2 presentes no gás natural. Além disso, os estudos sobre a dinâmica desses gases em APMOFs são escassos, assim como a análise eletrônica das interações entre essas MOFs e essas moléculas. Esse tipo de estudo permite entender o comportamento desses gases nesses materiais híbridos e pode levar a uma melhoria no desenvolvimento de novos materiais com desempenho mais eficiente.

Nesta dissertação, investigamos três redes metalorgânicas: SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu, com o objetivo de separar o metano dos hidrocarbonetos etano, eteno, propano e propeno, além do N_2 , visando sua aplicação na purificação do gás natural. Utilizamos métodos clássicos de Dinâmica Molecular e Monte Carlo para obter coeficientes de autodifusão, isotermas de adsorção e seletividades de acordo com a teoria de solução ideal de adsorção. Além disso, realizamos cálculos de DFT combinados com análise de interações não covalentes (NCI, do inglês: *Noncovalent Interactions*) para obter propriedades estruturais, termodinâmicas e eletrônicas da adsorção desses gases, a fim de obter uma compreensão mais aprofundada da dinâmica das moléculas nesses materiais.

2 MÉTODOS E MODELOS

2.1 Referencial Teórico

2.1.1 Condições periódicas de contorno

Um sistema cristalino é caracterizado pela sua periodicidade e pode ser representado por uma célula unitária. Essa célula é a menor unidade de repetição capaz de descrever o sólido por meio de operações de translação. A célula unitária é definida pelos parâmetros de rede a , b , c , α , β e γ e pelas posições espaciais dos átomos presentes no cristal.^[90] Ao replicar tridimensionalmente a célula unitária, observamos a equivalência de pontos, que podem representar átomos, ligações químicas ou espaços vazios. Essa repetição translacional das células unitárias em longas distâncias representa a estrutura do sólido cristalino.

No entanto, é computacionalmente inviável descrever um sólido cristalino com um número elevado de átomos. Para contornar essa limitação, utilizam-se as condições periódicas de contorno (PBC, do inglês: *Periodic Boundary Conditions*). As PBC permitem que se utilize apenas uma célula unitária como ponto de partida, que será replicada artificialmente no espaço. Dessa forma, as informações são armazenadas apenas para o sistema inicial, mas as propriedades das imagens periódicas podem ser calculadas utilizando operações de translação.^[91] A equação de translação, conforme expressa na equação 2.1, descreve como um vetor de rede, \mathbf{R} , pode ser obtido a partir dos vetores de rede primitivos, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 e dos números inteiros n_1 , n_2 e n_3 .^[90] Esse vetor de rede conecta pontos equivalentes em diferentes células unitárias. Portanto, a energia potencial de um sistema pode ser calculada conforme a equação 2.2.^[92]

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

2.1.2 Mecânica Molecular

A mecânica molecular (MM) é uma metodologia que utiliza princípios da mecânica clássica para descrever sistemas químicos. Na MM, os átomos e as ligações químicas são representados como centros de massa esféricos e molas, respectivamente. Essa abordagem permite descrever os sistemas químicos por meio de um conjunto de parâmetros conhecido como campo de força (FF, do inglês: *Force Field*).^[93] Os parâmetros dos FF são determinados através de ajustes baseados em dados experimentais ou cálculos *ab initio*. Eles possibilitam o cálculo da energia potencial de um sistema e são específicos para cada tipo de átomo presente no sistema químico em estudo.^[94] Portanto, existem diversos campos de força desenvolvidos para descrever adequadamente diferentes grupos de moléculas ou sistemas químicos que possuem semelhanças estruturais. Essa diversidade de campos de força é necessária porque um átomo

pode exibir propriedades distintas dependendo do ambiente químico em que está inserido. Por exemplo, um átomo de zinco em uma superfície metálica apresenta comprimentos de ligação, ângulos e frequências de vibração característicos diferentes daqueles observados quando o zinco está presente em um complexo metálico de origem biológica. De maneira geral, a energia de um sistema pode ser definida como a soma da energia potencial dos átomos ligados (U_{intra}) com a energia potencial dos átomos não ligados (U_{inter}), que correspondem à energia das ligações químicas e às interações intermoleculares, respectivamente (Eq. 2.3).^[95]

$$U^{Total} = U_{intra} + U_{inter} \quad (2.3)$$

Nesse aspecto, a energia potencial dos átomos ligados pode ser definida como a soma das contribuições dos estiramentos das ligações químicas ($U_b(\mathbf{r})$), das deformações angulares ($U_\theta(\theta)$) e das deformações de ângulos diedros ($U_\phi(\phi)$), conforme equação 2.4. Cabe mencionar, que a equação 2.4 consiste em uma definição geral para campos de força e alguns deles consideram outros parâmetros, como as contribuições do acoplamento entre os três termos descritos à energia potencial.

$$U_{intra} = \sum_{\text{ligação}} U_b(\mathbf{r}) + \sum_{\text{angular}} U_\theta(\theta) + \sum_{\text{torção}} U_\phi(\phi) \quad (2.4)$$

Para descrever as interações intermoleculares, ou seja, para calcular a energia potencial entre átomos não ligados, é comum utilizar o potencial de Lennard-Jones (LJ) combinado com o potencial eletrostático de Coulomb. As formas desses potenciais estão apresentadas nas equações 2.5 e 2.6.

$$U_{inter} = U^{LJ} + U^{Coul.} \quad (2.5)$$

$$U_{inter} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (2.6)$$

em que, supondo dois átomos i e j , q_i e q_j são as cargas de cada um dos átomos e \mathbf{r}_{ij} é a distância entre essas partículas. Os termos σ_{ij} e ϵ_{ij} são parâmetros de LJ obtidos por meio das regras de combinação, a partir dos parâmetros de LJ de cada um dos átomos ($\sigma_i, \sigma_j, \epsilon_i, \epsilon_j$) definidos no campo de força. Um exemplo de regras de combinação são as regras de Lorentz-Berthelot, definidas nas equações 2.7 e 2.8.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.7)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.8)$$

No contexto das interações entre átomos não ligados, além da definição dos parâmetros de LJ, é necessário estabelecer as cargas atômicas. Existem vários métodos disponíveis para determinar as cargas atômicas, alguns utilizando a densidade eletrônica e exigindo cálculos quânticos enquanto outros utilizam dados experimentais, como energias de ionização.^[96, 97, 98, 99] Neste trabalho, é relevante descrever o método de Equilíbrio de Cargas Estendido (EQeq; do inglês: *Extended Charge Equilibration*).^[97] O método EQeq é baseado em energias de ionização medidas para cada átomo e é aplicável para obter cargas em sistemas periódicos. Nesse método,

a energia de um átomo (E_A) é definida como uma função da carga do átomo, bem como de χ e J , que dependem da primeira energia de ionização (I_1) e da afinidade eletrônica (A), conforme as equações 2.9, 2.10 e 2.11.

$$E_A(Q) = E_A(0) + \chi Q + \frac{1}{2} J Q^2 \quad (2.9)$$

$$\chi = \frac{I_1 + A}{2} = \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{Q=0} \quad (2.10)$$

$$J = I_1 + A = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{Q=0} \quad (2.11)$$

Sendo assim, a energia de um sistema composto por vários átomos pode ser definida como uma função das cargas de cada um dos átomos que constituem o sistema, conforme a equação 2.12. Nessa equação N é o número total de átomos, E_{Ak} é a energia do k -ésimo átomo, conforme expresso na equação 2.9, e E_{Ik} é a energia resultante da interação de uma carga Q_k com todas as outras cargas do sistema.

$$E_{sistema}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = \sum_{k=1}^N \left(E_{Ak} + \frac{1}{2} E_{Ik} \right) \quad (2.12)$$

No caso de sistemas periódicos, além das interações com todos os átomos do sistema, também devem ser consideradas as interações com os átomos das imagens, devido às condições periódicas de contorno. Para computar todas essas interações, é utilizado o método de soma de Ewald.^[100, 101]

Para computar as interações entre átomos não ligados, é comum definir um raio de corte que determina a distância máxima na qual essas interações são consideradas. Em distâncias interatômicas muito grandes, a contribuição para a energia total torna-se negligenciável, uma vez que os valores se aproximam de zero. Isso permite reduzir o tempo computacional necessário para realizar os cálculos. Ao estabelecer o raio de corte, as interações entre átomos além desse limite são ignoradas, o que é conhecido como truncamento das interações.^[102] Essa abordagem é baseada no pressuposto de que a energia das interações diminui rapidamente à medida que a distância aumenta e se aproxima do valor zero além do raio de corte.

2.1.3 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (MD) clássica consiste em resolver as equações de movimento de Newton ao longo do tempo para um conjunto específico de átomos sujeitos a um potencial escolhido. Para alcançar isso, a dinâmica molecular utiliza um campo de força que calcula as forças atuantes nos átomos, permitindo determinar o movimento dessas partículas ao longo do tempo.^[101] A integração das equações de movimento fornece informações sobre as posições dos átomos em relação ao tempo, incluindo a trajetória, velocidade e aceleração das partículas (equações 2.13 e 2.14). Inicialmente, a partir de um conjunto de posições iniciais dos átomos, é

definido um intervalo de tempo denominado de passo de tempo (TS, do inglês: *Time Step*). Em cada TS, as forças que atuam nos átomos são calculadas, juntamente com as velocidades ($\mathbf{v}(t)$), permitindo determinar as próximas posições dos átomos na trajetória. Nesse processo, é crucial selecionar um passo de tempo adequado, que seja suficientemente pequeno para capturar com precisão as mudanças no movimento das partículas, mas também suficientemente grande para garantir eficiência computacional na simulação. Existem vários algoritmos disponíveis para a integração das equações de movimento. No presente trabalho, utilizou-se o algoritmo de Verlet, que pode ser definido pelas equações 2.15 e 2.16. Essas equações descrevem a atualização das posições e velocidades dos átomos em cada TS, levando em consideração as forças atuantes ($\mathbf{f}(t)$) e as massas das partículas (m).

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \mathbf{v}(t) \quad (2.13)$$

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = \mathbf{a}(t) \quad (2.14)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.15)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{f}(t) + \mathbf{f}(t + \Delta t)}{2m}\Delta t \quad (2.16)$$

2.1.4 O método Monte Carlo

2.1.4.1 Fundamentos da termodinâmica estatística

Na termodinâmica estatística, um microestado corresponde a uma configuração particular de um sistema que especifica a configuração exata de todas as partículas constituintes, incluindo suas posições e momentos. Ele fornece uma descrição completa do sistema em nível microscópico, levando em consideração as propriedades individuais das partículas. Por outro lado, um macroestado consiste em uma descrição estatística de um sistema que considera apenas as propriedades macroscópicas observáveis como temperatura, pressão, volume e energia total do sistema. Essas propriedades são medidas agregadas que emergem de um grande número de microestados possíveis, representando uma média estatística sobre as diferentes configurações microscópicas que o sistema pode assumir.^[103, 104, 105]

Para estudar esses sistemas, a função partição (Z) desempenha um papel crucial na termodinâmica estatística. Ela é uma quantidade importante que descreve a distribuição estatística dos microestados em um sistema. A função partição é definida como a soma ponderada das exponenciais negativas das energias dos microestados, equação 2.17, em que β é o inverso da temperatura multiplicado pela constante de Boltzmann ($\beta = \frac{1}{k_B T}$), n é cada um dos microestados considerados e U_n é a energia de cada um dos microestados.^[106]

$$Z = \sum_n e^{-\beta U_n} \quad (2.17)$$

A partir da função partição, é possível calcular várias propriedades termodinâmicas, permitindo obter informações macroscópicas do sistema. A função partição é fundamental para determinar a energia livre de Helmholtz, energia interna, entropia e outras grandezas termodinâmicas.

Além disso, também é fundamental a definição de um conjunto denominado *ensemble* na termodinâmica estatística. Um *ensemble* consiste na coleção de microestados que compartilham algumas características macroscópicas em comum. Assim, um *ensemble* termodinâmico é usado para obter uma média estatística sobre as propriedades de um sistema físico, levando em consideração todas as possíveis configurações microscópicas correspondentes a esse estado macroscópico. Os *ensembles* relevantes para o desenvolvimento desse trabalho são o Canônico (NVT) e o *Grand* Canônico (μ VT). No *ensemble* NVT, o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) são mantidos constantes. É adequado para descrição de sistemas fechados que estão em equilíbrio térmico com um reservatório térmico. Por outro lado, no *ensemble* μ VT, o volume (V), a temperatura (T) e o potencial químico (μ) são mantidos constantes, e portanto, é adequado para descrição de sistemas abertos em equilíbrio térmico com um reservatório térmico e um reservatório de partículas.^[107]

2.1.4.2 O método de Monte Carlo

O método Monte Carlo (MC) é uma abordagem estatística usada para resolver problemas determinísticos por meio da transformação em um análogo probabilístico que pode ser resolvido por amostragem aleatória. É uma metodologia amplamente aplicada em várias áreas como engenharia, física, química e biologia, para gerar amostras aleatórias e estimar propriedades de sistemas complexos.

No contexto do estudo de sistemas químicos, o algoritmo de Metropolis é comumente utilizado para explorar um grande número de microestados possíveis e estimar propriedades do sistema.^[108] Esse algoritmo gera configurações aleatórias com uma probabilidade proporcional a $e^{-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}}$, em que U é a energia do sistema, \mathbf{r} representa as coordenadas, T é a temperatura, k_B é a constante de Boltzmann e N é o número de partículas. Assim, a partir de uma configuração aleatória inicial, a energia do sistema é calculada. Em seguida, uma nova configuração aleatória é gerada de acordo com $X \rightarrow X + \alpha \epsilon_1$, em que X é a posição, α é o deslocamento máximo permitido e ϵ_1 são números aleatórios entre -1 e 1. A diferença de energia entre a nova configuração e a configuração anterior das partículas, ΔU , é calculada. Se $\Delta U < 0$, as novas posições ocupadas pelas moléculas são aceitas. Caso contrário, é selecionado um número aleatório j entre 0 e 1, e as novas posições são aceitas apenas se $e^{\frac{-\Delta U}{k_B T}} > j$. Essa etapa de aceitação ou rejeição baseada em uma probabilidade é essencial para garantir uma amostragem adequada dos microestados do sistema. O número de ciclos realizados deve ser suficientemente grande para obter uma amostragem representativa.

No caso do MC clássico, que é relevante para o desenvolvimento deste trabalho, a

energia do sistema é calculada com base nos fundamentos da mecânica molecular, levando em consideração a descrição dos átomos fornecida pelo campo de força selecionado para descrever o sistema.

Além disso, para gerar diferentes configurações, diferentes movimentos podem ser realizados, como translação, rotação, inserção, remoção e mudança de identidade da molécula. A escolha dos movimentos depende do *ensemble* definido para a simulação, ou seja, do conjunto de restrições e condições impostas ao sistema.^[91]

2.1.5 Teoria do Funcional de Densidade

2.1.5.1 Química Quântica

A química quântica utiliza os princípios da mecânica quântica para descrever sistemas químicos. Essa descrição é obtida por meio da resolução da equação de Schroedinger (ES), na qual o operador Hamiltoniano (\hat{H}) age sobre a função de onda (Ψ), conforme mostrado na equação 2.18.^[109]

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.18)$$

Na equação 2.18, \hbar representa a constante de Planck dividida por 2π , m é a massa das partículas envolvidas, t é a variável tempo, \mathbf{r} representa as posições das partículas e V é a energia potencial. É importante observar que a ES é dependente do tempo, t , e das posições das partículas, \mathbf{r} . Portanto, para resolver essa equação, é conveniente separar as variáveis (Eq. 2.19).^[110] Assim, obtém-se a equação de Schroedinger independente do tempo (ESIT) e a equação correspondente à parte temporal, apresentadas nas equações 2.20 e 2.21, respectivamente.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t) \quad (2.19)$$

$$\phi(t) = e^{iEt/\hbar} \quad (2.20)$$

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Nas equações 2.19, 2.20 e 2.21, $\psi(\mathbf{r})$ representa a função de onda espacial, que contém informações sobre as posições das partículas, enquanto $\phi(t)$ é a parte temporal da função de onda, que descreve a evolução no tempo. A função de onda espacial satisfaz a ESIT, na qual o operador Hamiltoniano atua apenas sobre $\psi(\mathbf{r})$, desconsiderando a dependência temporal.

A ESIT desempenha um papel fundamental no contexto das simulações computacionais, pois, em casos em que a dependência temporal pode ser negligenciada, a resolução dessa equação é suficiente. Considerando um sistema com M núcleos atômicos e N elétrons e levando em conta a separação de Born-Oppenheimer^[111], a energia total do sistema pode ser definida como a soma do Hamiltoniano eletrônico (\hat{H}_{el}) com a energia potencial de interação dos núcleos, como

mostrado na Equação 2.22, onde Z_A e Z_B representam a carga dos núcleos e \mathbf{R} é a distância entre os núcleos.

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\mathbf{R}_{AB}} \quad (2.22)$$

O Hamiltoniano eletrônico pode ser definido conforme a Equação 2.23, em que o primeiro termo computa a contribuição da energia cinética, o segundo termo contabiliza a energia potencial de atração entre núcleos e elétrons, com Z_A sendo a carga dos núcleos e \mathbf{r}_{iA} a distância entre elétron e núcleo. O terceiro termo computa a energia potencial da interação entre os elétrons, com \mathbf{r}_{ij} representando a distância entre elétrons.

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\mathbf{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (2.23)$$

A problemática para a resolução da equação de Schroedinger reside no terceiro termo da equação 2.23, que descreve as interações entre elétrons. Esse termo não permite a separação das variáveis para a resolução das equações diferenciais, uma vez que o termo do denominador, \mathbf{r}_{ij} , depende das coordenadas e, portanto, das variáveis de dois elétrons. Esse desafio levou ao desenvolvimento de diversos métodos para tratar sistemas multieletrônicos, sendo um deles a Teoria do Funcional da Densidade.

2.1.5.2 Fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade oferece uma abordagem diferente dos métodos quânticos tradicionais para descrever sistemas eletrônicos, pois não utiliza a função de onda como variável, mas sim a densidade eletrônica observável (ρ).^[112, 113, 114] Essa abordagem possui uma vantagem significativa em termos de custo computacional em comparação com outros métodos quânticos. Enquanto esses métodos exigem lidar com $3N$ variáveis (referentes às coordenadas espaciais e de spin dos elétrons), a DFT simplifica consideravelmente o problema ao utilizar apenas a densidade eletrônica, que depende apenas de três coordenadas espaciais. Isso resulta em uma considerável redução na complexidade computacional.^[111]

Nesse contexto, a densidade eletrônica (ρ) é uma quantidade que depende exclusivamente das coordenadas espaciais (\mathbf{r}). Ela pode ser definida como o produto da função de onda pelo seu complexo conjugado, conforme expresso na equação 2.24. Além disso, o número de elétrons em um sistema, N , pode ser obtido integrando a densidade eletrônica no espaço, conforme mostrado na equação 2.25.

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.24)$$

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

A DFT se fundamenta em dois teoremas importantes formulados por Hohenberg e Kohn.^[115] O primeiro teorema afirma que o potencial externo que atua sobre um sistema,

como o potencial gerado pelos núcleos atômicos, é completamente determinado pela densidade eletrônica do sistema. Em outras palavras, conhecendo a distribuição de elétrons no sistema, é possível determinar o potencial externo que influencia esses elétrons, como o potencial exercido pelos núcleos dos átomos. Com base nesse teorema, podemos inferir que a energia do estado fundamental do sistema (E_0) é determinada unicamente pela densidade eletrônica desse estado fundamental, representada por $\rho_0(\mathbf{r})$. A partir desse primeiro teorema, podemos expressar a contribuição eletrônica para a energia total do sistema em termos da energia cinética (T), da energia de repulsão elétron-elétron (V_e) e da energia de atração entre núcleos e elétrons (U), sendo que todos esses termos são funcionais da densidade eletrônica (Eq. 2.26).

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + V_e[\rho_0(\mathbf{r})] + U[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.26)$$

O segundo teorema é de natureza variacional e estabelece que a energia do estado fundamental é mínima para a densidade eletrônica do estado fundamental sob a ação de um potencial externo $v(\mathbf{r})$.

O funcional da energia potencial de atração entre núcleos e elétrons pode ser expresso de forma simples como um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$ (Eq. 2.27). Por outro lado, o funcional da energia potencial de repulsão entre elétrons pode ser decomposto em dois termos distintos (Eq. 2.28). O primeiro termo abrange as interações clássicas coulombianas ($J[\rho_0(\mathbf{r})]$), que podem ser definidas de acordo com a equação 2.29. O segundo termo descreve as interações não clássicas de troca e correlação eletrônica ($K[\rho_0(\mathbf{r})]$). Dessa forma, a energia eletrônica total do sistema pode ser calculada utilizando a equação 2.30, que leva em consideração a contribuição desses funcionais de energia.

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + V_e[\rho_0(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

$$V_e[\rho_0(\mathbf{r})] = K[\rho_0(\mathbf{r})] + J[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.28)$$

$$J[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.29)$$

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + K[\rho_0(\mathbf{r})] + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

Kohn e Shan (KS) introduziram o conceito de um sistema de referência composto por componentes não interagentes, ou seja, um sistema de elétrons independentes que possuem a mesma densidade eletrônica do sistema real.^[116] Dessa forma, o termo $T[\rho_0(\mathbf{r})]$ pode ser dividido em dois componentes (Eq. 2.31). Um deles é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, $T_{ni}[\rho_0(\mathbf{r})]$, cuja forma é conhecida. O outro componente é a diferença entre a energia cinética desse sistema de elétrons não interagentes e a energia cinética real do sistema, representada por $T_{sr}[\rho_0(\mathbf{r})]$. Esse segundo componente, assim como as interações não clássicas de troca e correlação eletrônica descritas por $K[\rho_0(\mathbf{r})]$, não possui uma forma conhecida. Esses dois componentes, $T_{sr}[\rho_0(\mathbf{r})]$ e $K[\rho_0(\mathbf{r})]$, podem ser somados para formar o funcional de troca e

correlação, $E_{XC}[\rho_0(\mathbf{r})]$, conforme a equação 2.32.

$$T[\rho_0(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho_0(\mathbf{r})] + T_{sr}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.31)$$

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho_0(\mathbf{r})] + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

Considerando o conceito do sistema de referência composto por elétrons não interagentes, a energia desse sistema pode ser calculada a partir do hamiltoniano de Kohn-Shan (H^{KS}), que tem a forma expressa na equação 2.33. O primeiro termo é responsável por calcular a energia cinética, enquanto o segundo termo corresponde a um potencial local efetivo, que pode ser o potencial exercido pelos núcleos atômicos sobre os elétrons.

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

O operador H^{KS} atua sobre uma função de onda (Ψ^{KS}) que é obtida por meio de um determinante de Slater^[117], conforme mostrado na equação 2.34. Como resultado, podemos obter os orbitais de Kohn-Sham considerando a equação de Schroedinger para um elétron (Eq. 2.35).

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(\mathbf{r}_1) & \psi_2^{KS}(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N^{KS}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1^{KS}(\mathbf{r}_2) & \psi_2^{KS}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N^{KS}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(\mathbf{r}_N) & \psi_2^{KS}(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N^{KS}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.34)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \epsilon_i\psi_i^{KS} \quad (2.35)$$

O sistema de referência composto por elétrons não interagentes se conecta com o sistema real por meio da escolha apropriada do potencial efetivo.^[95] Portanto, esse potencial deve ser selecionado de forma que a densidade eletrônica do sistema de referência seja igual à densidade eletrônica do sistema real, conforme mostrado em 2.36. O potencial efetivo tem a forma apresentada na equação 2.37, onde o primeiro termo corresponde ao potencial gerado pelos núcleos atômicos, o segundo termo corresponde ao potencial de interação eletrostática com a densidade eletrônica total do sistema, e $v_{ex}(\mathbf{r})$ representa o potencial de troca e correlação eletrônica. O potencial de troca e correlação pode ser definido conforme 2.38.

$$\rho_{ni}(\mathbf{r}) = \sum_i^N 2|\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{1A}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + v_{ex}(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

$$v_{ex}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.38)$$

O potencial de troca e correlação eletrônica consiste na derivada funcional da energia de troca e correlação ($E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$) em relação à densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$) do sistema. O potencial de

troca e correlação representa a contribuição proveniente das interações eletrônicas não clássicas que ocorrem devido aos efeitos de troca e correlação entre os elétrons.^[111]

A interdependência entre as variáveis densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$), potencial efetivo ($v_{ef}(\mathbf{r})$) e função de onda ($\Psi(\mathbf{r})$) estão explícitas nas equações 2.24, 2.35 e 2.37. Nesse aspecto, a obtenção da energia desse sistema pode ser feita por meio de um procedimento autoconsistente, conforme na Figura 6^[95]. No contexto da implementação de um procedimento autoconsis-

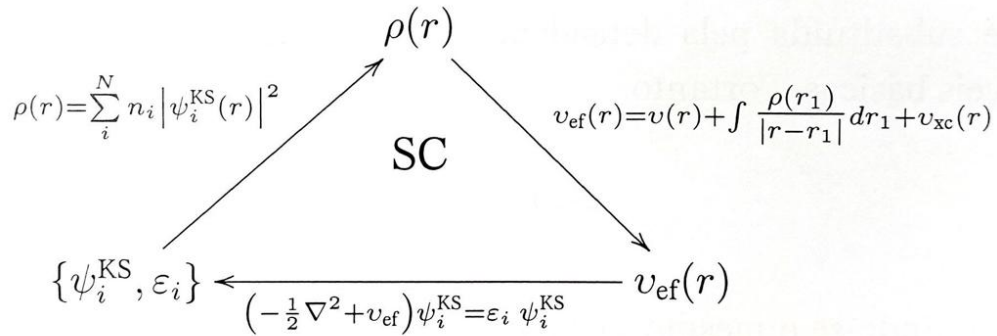


Figura 6 – Esquema representativo para o ciclo auto-consistente. Figura retirada da referência^[95].

tente de DFT em softwares para a descrição de sistemas químicos, os seguintes passos são realizados:^[94, 118]

1. Definição das posições atômicas e da densidade eletrônica inicial;
2. Cálculo do potencial efetivo;
3. Resolução das equações de KS (Eq. 2.35) para obter os orbitais de KS (ψ_i^{KS}) com base no potencial efetivo;
4. Cálculo da nova densidade eletrônica do sistema com os orbitais de KS obtidos;
5. Comparação da nova densidade eletrônica com a anterior. Se a diferença entre elas for menor que o critério de convergência estabelecido, o cálculo é concluído. Caso contrário, retoma-se o passo 2 para recalcular o potencial efetivo e repete-se os passos subsequentes até que a convergência seja alcançada.

Após a convergência, a densidade eletrônica e os orbitais de KS são os resultados obtidos, e a energia do sistema pode ser calculada usando a equação 2.39:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_0(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r})V_{ex}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.39)$$

Com base na abordagem de Hohenberg e Kohn e nas equações de Kohn e Shan apresentadas, a Teoria do Funcional de Densidade é considerada exata. No entanto, a obtenção da energia exata dos sistemas é dificultada pelo termo de potencial de troca e correlação ($v_{ex}(\mathbf{r})$), cuja forma

analítica ainda é desconhecida. Portanto, são empregados funcionais de troca e correlação que aproximam essas interações eletrônicas.

2.1.5.3 Funcionais de troca e correlação

Como a forma exata do funcional de troca e correlação não é conhecida, a obtenção dos funcionais fundamenta-se em aproximações. Uma das aproximações amplamente utilizadas é a Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês: *Local Density Approximation*), na qual a energia de troca e correlação (E_{XC}) é estimada a partir da E_{XC} de um gás de elétrons homogêneo, assumindo uma densidade eletrônica constante em todo o sistema.^[95] No entanto, essa abordagem desconsidera a heterogeneidade da densidade eletrônica real ao estimar a energia com base em um modelo simplificado e homogêneo.

Para uma descrição mais realista da estrutura eletrônica de materiais, é crucial considerar a variação da densidade eletrônica no espaço. Nesse contexto, a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês: *Generalized Gradient Approximation*) surge como uma melhoria significativa.^[119] A GGA leva em conta a variação da densidade eletrônica no espaço, adicionando o gradiente da densidade eletrônica, $\nabla(\rho(\mathbf{r}))$, como uma quantidade vetorial (equação 3.34).^[95]

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}))\nabla\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

2.1.5.4 Ondas planas

A DFT é um método eficiente para obter propriedades de sistemas físicos, mas enfrenta desafios na descrição das funções de onda eletrônicas. A função de onda, que descreve o comportamento dos elétrons em um sistema, é complexa e sua forma real é desconhecida. Para contornar esse problema, a função de onda é aproximada por uma expansão em um conjunto de funções de base. Em sistemas moleculares, é comum usar funções de base do tipo Slater ou Gaussianas.^[120] No entanto, quando se trata de sistemas sólidos, o uso dessas funções resulta em um alto custo computacional. Além disso, as limitações espaciais da célula unitária e as condições periódicas de contorno introduzem erros quando os átomos estão nas fronteiras das células unitárias. Nesse contexto, uma alternativa viável é o uso de funções de base do tipo ondas planas (PW, do inglês: *Plane Waves*).

Devido à propriedade da periodicidade da energia potencial de um sistema periódico (Eq. 2.2), a distribuição eletrônica no espaço também exhibe a mesma periodicidade da rede, expressa na forma da equação 2.41.^[92]

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.41)$$

Nesse sentido, o Teorema de Bloch estabelece que a função de onda eletrônica para um sistema periódico pode ser expressa como o produto de uma onda plana ($e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$) com uma função que

descreve a periodicidade da rede, conforme a equação 2.42.^[121]

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

Portanto, é conveniente expandir a função de onda apresentada na equação 2.42 em um conjunto de ondas planas, como mostra a equação 2.43.

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.43)$$

Nessa equação, \mathbf{k} é um vetor de rede e \mathbf{G} é um vetor de translação no espaço recíproco. O espaço recíproco é o inverso do espaço real e é usado para realizar cálculos computacionais para obter informações eletrônicas de sistemas químicos. A relação entre a rede recíproca e a rede cristalina pode ser estabelecida através da equação 2.44, onde \mathbf{G}_m e \mathbf{R}_n são conjuntos de vetores da rede recíproca e da rede cristalina, respectivamente, e x é um número inteiro.

$$\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi x \quad (2.44)$$

Portanto, com a expansão em PW, o problema da equação de Schroedinger apresentado na equação 2.21 assume a forma da equação 2.45.

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

2.1.5.5 Pseudopotenciais

A descrição detalhada de todos os elétrons de um sistema apresenta um alto custo computacional devido ao grande número de elétrons envolvidos. Além disso, em sistemas químicos, os processos fundamentais, como a formação de ligações químicas e as interações intermoleculares, estão principalmente associados aos elétrons de valência. Levando em consideração esses aspectos, é comum adotar a abordagem de utilizar um pseudopotencial para descrever os elétrons próximos ao núcleo atômico. Portanto, em vez de representar esses elétrons de caroço explicitamente, eles são substituídos por um pseudopotencial. Ele captura a interação média entre os elétrons de valência e o núcleo de forma a preservar as principais propriedades químicas do sistema. Na Figura 7 pode ser observado como a abordagem de pseudopotenciais descreve os elétrons de caroço. Já em regiões à direita do raio de corte (r_c), tanto a pseudo função de onda ($\phi(\mathbf{r})$) quanto o pseudopotencial ($V^{ps}(\mathbf{r})$), se assemelham da função de onda de um elétron ($\psi(\mathbf{r})$) e do verdadeiro potencial de Coulomb ($V^{Coul}(\mathbf{r})$), respectivamente.

2.1.6 Análise de interações não covalentes

A análise de interações não covalentes (NCI) é baseada no gradiente reduzido da densidade eletrônica (s), definido na equação 2.46, em função da densidade eletrônica (ρ).^[123, 124, 125, 126]

$$s(\rho) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2.46)$$

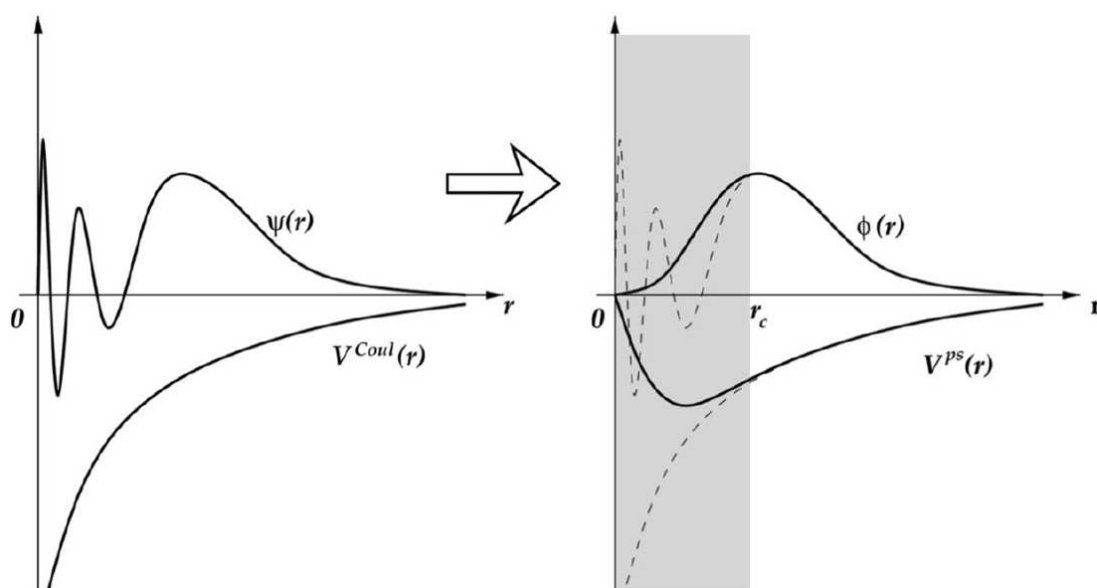


Figura 7 – À esquerda, representação para função de onda de um elétron ($\psi(\mathbf{r})$) e seu respectivo potencial de Coulomb ($V^{Coul}(\mathbf{r})$). À direita, representação para uma pseudofunção de onda ($\phi(\mathbf{r})$) e seu respectivo pseudopotencial ($V^{ps}(\mathbf{r})$). Figura retirada da referência^[122].

Em regiões onde ocorrem interações intra ou intermoleculares, é possível identificar pontos críticos na densidade eletrônica. Esses pontos críticos estão associados a regiões de cavidades encontradas na função $s(\rho)$, como ilustrado na Figura 8a). Nas regiões de baixa densidade eletrônica, a função $s(\rho)$ aumenta rapidamente, pois sua dependência em relação à densidade eletrônica é mais significativa. No entanto, à medida que nos aproximamos dos pontos críticos de densidade, a função $s(\rho)$ passa a depender mais do gradiente da densidade ($|\nabla\rho|$) e, portanto, assume valores próximos de zero. Essa diminuição indica o estabelecimento de interações não covalentes, como mostrado na Figura 8b) e d). Ao analisar a densidade eletrônica e o gradiente reduzido da densidade eletrônica, podemos obter informações sobre a magnitude das interações não covalentes presentes. No entanto, essa análise não fornece detalhes sobre a natureza dessas interações, ou seja, se são atrativas ou repulsivas. Para investigar essa natureza é necessário examinar os autovalores da matriz Hessiana da densidade eletrônica (Eq. 2.47). Essa análise adicional permite uma compreensão mais aprofundada das propriedades atrativas ou repulsivas das interações não covalentes em estudo.^[123, 124]

$$\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.47)$$

A equação 2.47 representa a soma dos autovalores ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) da matriz Hessiana da densidade eletrônica. Dentre esses autovalores, o valor de λ_2 é relevante para determinar a natureza da interação. Em regiões onde ocorre um aumento na densidade eletrônica, indicando o estabelecimento de interações atrativas, como ligações de hidrogênio, o valor de λ_2 é menor que zero. Por outro lado, quando são estabelecidas interações repulsivas, λ_2 é maior que zero. No caso das interações de van der Waals, onde a sobreposição das nuvens eletrônicas dos átomos interagentes

é fraca, λ_2 se aproxima de zero. Portanto, o sinal do autovalor λ_2 é multiplicado pelo valor da densidade eletrônica ($\sin(\lambda_2)\rho$), e a partir dessa informação, é possível fazer interpretações sobre a natureza das interações estabelecidas, como ilustrado na Figura 8e.

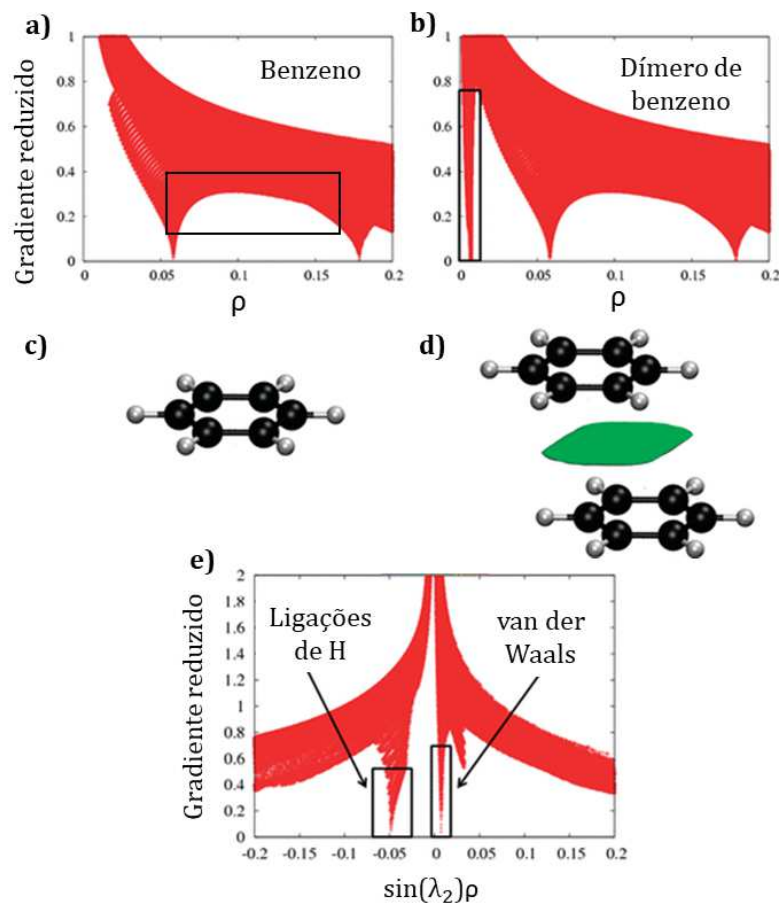


Figura 8 – a) Gráfico do gradiente reduzido da densidade eletrônica em função da densidade eletrônica para uma molécula de benzeno; b) gráfico do gradiente reduzido da densidade eletrônica em função da densidade eletrônica para um dímero de benzeno; c) molécula de benzeno; d) dímero de benzeno; e e) gráfico do gradiente reduzido da densidade eletrônica em função de $(\sin(\lambda_2)\rho)$. Figura adaptada da referência^[123].

2.2 Detalhes Computacionais

2.2.1 Modelos

As estruturas das redes metalorgânicas foram coletadas de arquivos de informação cristalográfica (CIF, do inglês: *Crystallographic Information Files*) disponíveis na literatura.^[72, 73] Os parâmetros de rede das estruturas provenientes dos arquivos CIF estão disponíveis na Tabela 10 do Apêndice A. As moléculas de solvente foram removidas, a fim de deixar as cavidades desimpedidas. Também, as estruturas das MOFs SIFSIX-2-Cu e SIFSIX-2-Cu-i apresentavam desordem de átomos, com átomos de flúor, carbono e hidrogênio com ocupações fracionárias.

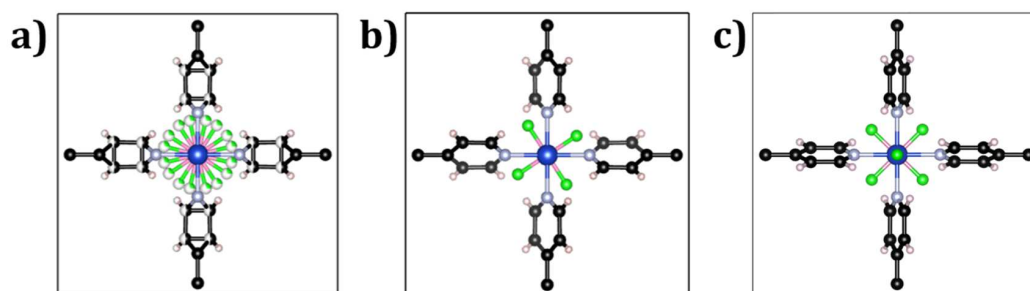


Figura 9 – a) Célula unitária proveniente do arquivo CIF disponível na literatura para SIFSIX-2-Cu, b) Célula unitária proveniente do arquivo CIF disponível na literatura após remoção da desordem dos átomos e c) Célula unitária da MOF SIFSIX-2-Cu otimizada.

Nesses casos, uma das posições atômicas foi definida como ponto de partida, e as estruturas foram otimizadas, conforme mostrado na Figura 9. A otimização relaxou tanto as posições atômicas quanto os parâmetros de célula. Os cálculos de otimização foram realizados empregando a Teoria do Funcional de Densidade, com condições periódicas de contorno, utilizando ondas planas como funções de base e o funcional de troca e correlação GGA com a parametrização de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) e pseudopotencial *Ultrasoft*.^[127, 128] Também, foi utilizada a correção de *Grimme-D3* para descrição das interações de dispersão.^[129] O protocolo de cálculo utilizado está disponível na Tabela 2 e é o mesmo definido no trabalho de Guimarães e de Lima.^[48] Os parâmetros de célula e comprimentos de ligação das estruturas otimizadas estão disponíveis nas Tabelas 10 e 11 no Apêndice A.

Tabela 2 – Parâmetros de cálculo para estudo das MOF SIFSIX.

MOF	<i>Ecutwfc</i>	<i>Ecutrho</i>	Malha de pontos K
SIFSIX-3-Cu	60 Ry	480 Ry	4 x 4 x 4
SIFSIX-2-Cu-i	50 Ry	400 Ry	2 x 2 x 2
SIFSIX-2-Cu	50 Ry	400 Ry	2 x 2 x 4

Para os cálculos clássicos, foram utilizadas supercélulas, criadas a partir das células unitárias otimizadas. O critério para determinar a dimensão das supercélulas criadas é o raio de corte definido para computar as interações intermoleculares. Os vetores de rede perpendiculares devem ter ao menos o dobro do tamanho do raio de corte definido.^[102, 130] Como raio de corte foi definido em 12,0 Å, os vetores de rede perpendiculares entre si, deveriam ter pelo menos 24,0 Å. As dimensões das supercélulas utilizadas podem ser consultadas na Tabela 3.

Os parâmetros de LJ das redes metalorgânicas foram coletados dos campos de força *Universal Force Field* e *DREIDING*.^[131, 132] Esses campos de força já foram validados para descrever processos de adsorção e difusão de moléculas nas MOFs da série SIFSIX.^[77, 78, 133] Os parâmetros de LJ usados estão disponíveis na Tabela 4. Já para moléculas, foi utilizado o campo de força *TraPPE*.^[134, 135] Os hidrocarbonetos (HCs) foram descritos utilizando modelos

Tabela 3 – Dimensões das supercélulas utilizadas nos cálculos clássicos.

MOF	Supercélulas	Parâmetros de rede das supercélulas		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)
SIFSIX-3-Cu	4 x 4 x 4	27,67	27,67	31,62
SIFSIX-2-Cu-i	2 x 2 x 3	27,51	27,51	24,68
SIFSIFX-2-Cu	2 x 2 x 3	27,47	27,46	24,08

de átomos unidos carbono-hidrogênio, enquanto o gás N₂ foi modelado como uma molécula de três sítios, dois para os átomos e um para a ligação tripla, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 4 – Parâmetros de Lennard-Jones para os átomos constituintes das redes metal-orgânicas.

Átomo	ϵ/k_b / (K)	σ / (Å)	Campo de Força
Cu	2,5161	3,11369	<i>Universal Force Field</i>
Si	202,290	3,8264	<i>Universal Force Field</i>
F	36,4834	3,0932	DREIDING
C	47,8562	3,47299	DREIDING
N	38,9492	3,26256	DREIDING
H	7,64893	2,84642	DREIDING

Tabela 5 – Parâmetros de Lennard-Jones do campo de força TraPPE para os átomos constituintes das moléculas.

Pseudo Átomo	ϵ/k_b / (K)	σ / (Å)	q / (e)
CH ₄ (sp ³)	148	3,73	0,0
CH ₃ (sp ³)	98	3,75	0,0
CH ₂ (sp ³)	46	3,95	0,0
CH ₂ (sp ²)	85	3,67	0,0
CH (sp ²)	47	3,73	0,0
N (N ₂)	36,4	3,32	-0,482
N _{cm} (centro de massa)	-	-	0,964

As cargas para os átomos das redes metalorgânicas foram determinadas utilizando o método de Equilíbrio de Cargas Estendido proposto por Wilmer, Kim e Snurr.^[97] Durante os cálculos clássicos, as redes metalorgânicas foram mantidas rígidas e as moléculas adsorvidas foram simuladas como flexíveis.

2.2.2 Cálculo de propriedades

2.2.2.1 Área superficial e volume acessível do poro

A determinação da área superficial e do volume poroso acessível em redes metalorgânicas desempenha um papel fundamental na compreensão de suas aplicações no armazenamento de gases. O cálculo da área superficial envolve a interação de átomos ou moléculas de prova em toda a extensão da rede. Na prática, para cada átomo da MOF, uma esfera de pontos é gerada

ao seu redor, e a sobreposição com outros átomos na estrutura é avaliada (Figura 10). A fração de sobreposição é então multiplicada pela área da esfera. A soma dessas contribuições de todos os átomos na estrutura resulta na área de superfície geométrica total.^[82, 130] A área superficial calculada por meio desse método pode ser comparada com resultados experimentais obtidos a partir de isotermas de adsorção BET (Brunauer-Emmett-Teller), desde que sejam utilizados os mesmos átomos ou moléculas de prova que foram usados nas isotermas de adsorção.^[82]

De forma semelhante, o volume de poro acessível também pode ser calculado a partir de uma amostragem do espaço do poro, gerando uma malha de pontos e contabilizando as regiões vazias, ou seja, que não há sobreposição da malha de pontos com átomos. Os cálculos para medição da área superficial foram feitos utilizando o método Monte Carlo no *ensemble* μ VT e átomos de prova e condições de temperatura análogos aos métodos descritos na literatura para comparação dos resultados.

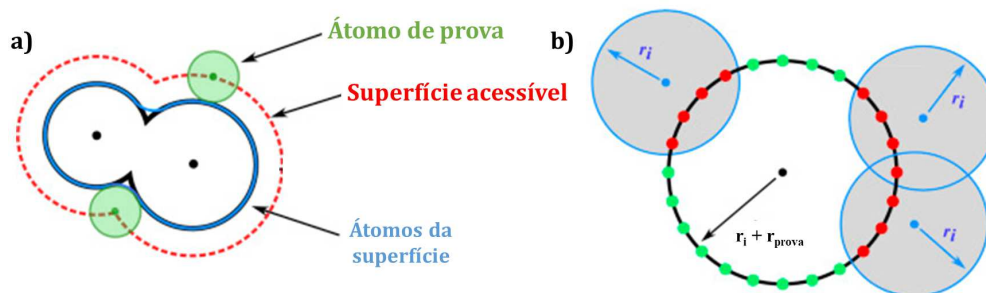


Figura 10 – Esquemas representativos para a) átomo de prova interagindo com a superfície dos átomos da rede e b) esfera gerada ao redos dos átomos da rede e a sobreposição entre esses átomos. Figura adaptada da referência^[82].

2.2.2.2 Adsorção e seletividade IAST

As simulações para computar a quantidade adsorvida nos materiais foram realizadas empregando Monte Carlo *Grand* Canônico, ou seja, utilizando o *ensemble* μ VT. Para garantir as condições de simulação, ou seja, o potencial químico, o volume e a temperatura constantes, o ambiente de simulação consiste na caixa de simulação, que é a supercélula para cada MOF, contida em um reservatório térmico com o fluido ou mistura fluida a ser adsorvido. Neste *ensemble*, o método Monte Carlo permite a translação e rotação, bem como a inserção e remoção de moléculas, permitindo que as moléculas passem do reservatório para a caixa de simulação e vice-versa, como ilustrado na Figura 11. Essas condições reproduzem de forma adequada um experimento de adsorção de bancada e possibilita o cálculo da capacidade da rede em adsorver um tipo de gás em uma determinada pressão e temperatura.^[82] Esses cálculos são realizados em diversos valores de pressão e a quantidade adsorvida é computada, permitindo a geração de uma isoterma de adsorção a partir das informações obtidas.

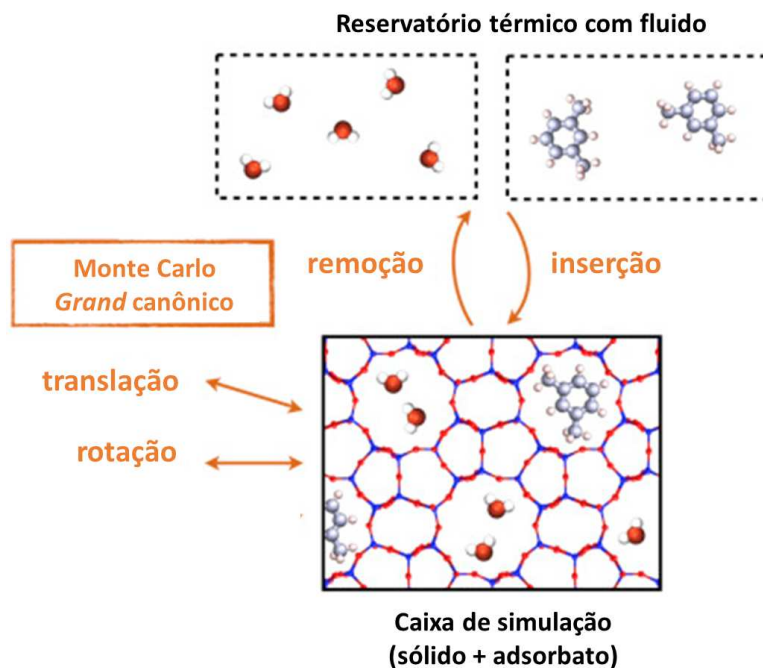


Figura 11 – Esquema representativo para uma simulação computacional de Monte Carlo no *ensemble Grand Canônico*. Figura adaptada da referência^[82].

Neste trabalho, foram computadas as quantidades adsorvidas em pressões variando de 1×10^{-3} Pa a 1×10^6 Pa, a uma temperatura de 300 K. Com base nas quantidades adsorvidas, foi realizado o ajuste das isotermas utilizando o modelo de Langmuir-Freundlich. Os parâmetros de ajuste obtidos para cada isoterma calculada podem ser encontrados nas tabelas 12, 13 e 14 no Apêndice B.

Também, foram computadas as quantidades adsorvidas de misturas binárias de metano com cada um dos outros gases. Nesse caso, os cálculos foram conduzidos pontualmente à pressão de 1×10^5 Pa e 300 K. A fração molar dos constituintes das misturas foi estabelecida em diferentes valores, com 0,25, 0,50, 0,75 e 0,99 de metano. A partir das quantidades adsorvidas, foi calculada a seletividade segundo a Teoria de Solução Ideal de Adsorção, conforme apresentado no Apêndice B.

2.2.2.3 Energia interna e entalpia de adsorção

Com o intuito de caracterizar termodinamicamente a adsorção dos gases nas redes, foram calculadas a variação da energia interna (ΔU) e a entalpia de adsorção (ΔH) ou calor isostérico de adsorção (Q_{st}). Essas grandezas termodinâmicas foram obtidas a partir de simulações de MC empregando *ensemble NVT*, com temperatura de 300 K. Para reproduzir as condições de número de partículas, volume e temperatura constantes desse *ensemble*, o ambiente de simulação consistem na caixa de simulação, supercélula da MOF, com o número de moléculas definido para realização do cálculo em seu interior. O sistema é fechado e está em equilíbrio térmico com

o reservatório térmico que o contém. Sendo assim, a variação da energia interna é calculada conforme a equação 2.48 em que $\langle U_{hg} \rangle$ é a média da energia potencial do sistema MOF com gases adsorvidos, $\langle U_g \rangle$ é a média da energia potencial apenas da rede e $\langle U_h \rangle$ é a média da energia potencial apenas do gás.

$$\Delta U = \langle U_{hg} \rangle - (\langle U_h \rangle + \langle U_g \rangle) \quad (2.48)$$

A partir da variação da energia interna, podemos calcular a entalpia, também denominada calor isostérico de adsorção, meio da equação 2.49.

$$\Delta H = \Delta U - RT \quad (2.49)$$

2.2.2.4 Coeficientes de auto-difusão

A partir das simulações de Dinâmica Molecular, é obtido o deslocamento quadrático médio (MSD, do inglês: *Mean square displacement*) em função do tempo para as moléculas gasosas que se difundem nas redes metalorgânicas. Ao linearizar os pontos iniciais do regime de difusão, é possível determinar os coeficientes de autodifusão das moléculas (D_s). Para isso, utilizou-se a equação de Einstein (Eq. 2.50), que relaciona o tempo total de difusão (t) com as posições das partículas ($\mathbf{r}(0)$ e $\mathbf{r}(t)$) nos tempos inicial e final, respectivamente.

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \sum_i^n \|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)\|^2 \rangle}{6t} \quad (2.50)$$

Para realizar as simulações de dinâmica molecular, foi utilizado o *ensemble* NVT com 5×10^5 ciclos de equilíbrio e 1×10^7 ciclos de amostragem, com um TS de 0,0005 ps a 298 K.

2.2.2.5 Energia de adsorção

De maneira análoga à avaliação da variação da energia interna utilizando cálculos MC, foi calculada também a energia de adsorção a partir de cálculos DFT. Os cálculos foram realizados utilizando as mesmas células unitárias que foram otimizadas para cálculos clássicos, exceto para o composto SIFSIX-2-Cu-i, no qual foi utilizada uma célula primitiva reduzida para diminuir o número de átomos a serem descritos.^[48] Também, foi empregado o mesmo nível teórico descrito na seção 2.2.1. Sendo assim, para calcular a energia de adsorção (ΔE_{ads}), foram computadas as energias dos sistemas isolados, ou seja, de cada uma das MOFs e moléculas e dos sistemas contendo as MOFs com as moléculas adsorvidas, conforme a Figura 12. As moléculas isoladas foram simuladas no centro de células unitárias cúbicas com 15,0 Å de aresta. O nível teórico e protocolo de cálculo utilizado para a simulação das moléculas foi o mesmo utilizado para as MOFs e está descrito na seção 2.2.1. As energias de adsorção foram calculadas conforme a equação 2.51.

$$\Delta E_{ads} = E_{MOF+molecule} - (E_{MOF} + E_{molecule}) \quad (2.51)$$

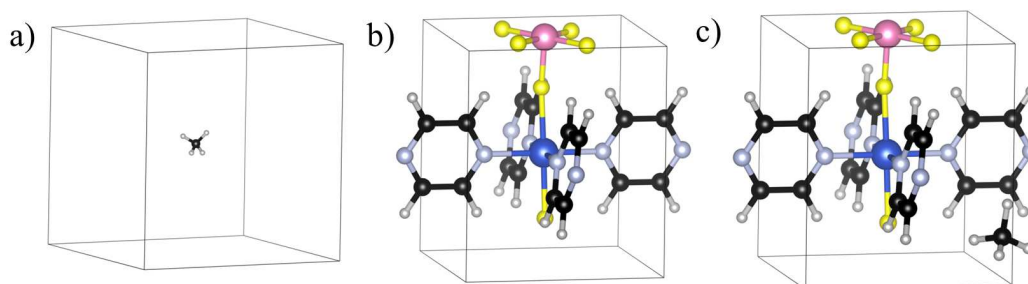


Figura 12 – Exemplos de modelos utilizados para cálculo da energia de adsorção: a) molécula de metano em célula unitária cúbica de 15,0 Å, b) Célula unitária da MOF SIFSIX-3-Cu, e c) Célula unitária da MOF SIFSIX-3-Cu com molécula de metano adsorvida.

2.2.2.6 Análise de interações não covalentes

A caracterização eletrônica das interações estabelecidas entre a MOF e os adsorbatos foi realizada por meio da análise NCI. Sendo assim, a partir da densidade eletrônica convergida para os sistemas compreendendo MOF e molécula adsorvida otimizados. Foram computadas apenas as interações intermoleculares, negligenciando as intramoleculares, para melhor visualização.

2.2.3 Considerações gerais sobre as simulações

Os cálculos clássicos, utilizando as metodologias de Monte Carlo e Dinâmica Molecular, foram realizados com o *software* RASPA.^[136] Por outro lado, os cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade foram conduzidos com o *software* QUANTUM ESPRESSO^[137] e a análise NCI foi realizada com o *software* CRITIC2.^[138, 139] Em ambos os casos, foram aplicadas condições periódicas de contorno. Durante as simulações de Monte Carlo e Dinâmica Molecular, a estrutura do MOF foi mantida rígida, permitindo apenas o movimento das moléculas no interior dos poros. A visualização das estruturas foi realizada utilizando os *softwares* VESTA e VMD.^[140, 141]

3 ESTUDO DA ADSORÇÃO E DIFUSÃO DOS GASES NAS REDES METALORGÂNICAS

No presente trabalho foram investigados processos de adsorção de gases em redes metalorgânicas. As MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu e SIFSIX-2-Cu-i foram avaliadas para separação do gás metano de etano, eteno, propano, propeno e N₂. O trabalho foi conduzido com simulações computacionais e, neste capítulo, serão apresentados os resultados relacionados aos estudos de adsorção e difusão de gases nas MOFs, obtidos por meio de simulações clássicas, empregando as metodologias de Monte Carlo (MC) e Dinâmica Molecular (MD).

3.1 Propriedades estruturais

As propriedades estruturais das redes metalorgânicas oferecem informações valiosas sobre suas aplicações na adsorção de gases. Materiais com grandes áreas superficiais são desejáveis para o armazenamento de grandes volumes de gás. Além disso, a dimensão da abertura dos poros é relevante em processos de separação, pois pode permitir a passagem seletiva de determinados gases, possibilitando a separação por exclusão de tamanho, em que a MOF atua como uma espécie de peneira molecular. Nesse contexto, foi realizada uma breve caracterização das redes metalorgânicas estudadas neste trabalho. A estrutura desses materiais foi caracterizada por meio do volume de poros acessíveis, juntamente com a área superficial, que foi comparada com resultados experimentais. Além disso, a quantidade de CH₄ adsorvida a 300 K e 1x10⁵ Pa foi calculada. Os dados correspondentes estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades estruturais das MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.

	SIFSIX-3-Cu	SIFSIX-2-Cu-i	SIFSIX-2-Cu
Dimensão do poro ^[72, 73] (Å)	3,5	5,2	13,05
Volume Acessível do Poro (cm ³ g ⁻¹)	0,20	0,32	1,11
Quantidade de CH ₄ adsorvida (mmol g ⁻¹)	1,561	3,860	0,467
Área Superficial Teórica (m ² g ⁻¹)	338	498	2882
Área Superficial Experimental ^[72, 73] (m ² g ⁻¹)	300	735	3140
Condições para medição da área superficial	CO ₂ , 298 K	N ₂ , 77 K	N ₂ , 77 K

As MOFs estudadas possuem estruturas semelhantes, pertencendo à mesma série isoretilar, e, portanto, possuem a mesma topologia de poro. Elas são constituídas por cátions Cu²⁺ e ânions SiF₆²⁻, sendo a diferença encontrada nos ligantes utilizados. A MOF SIFSIX-3-Cu é sintetizada com pirazina como ligante, resultando na MOF com os menores poros entre as três

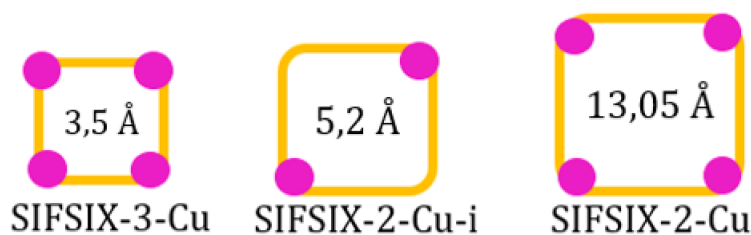


Figura 13 – Desenho representativo para as MOF SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu. Os pontos em rosa representam os ânions SiF_6^{2-} .

avaliadas, com uma dimensão de 3,5 Å. Tanto a MOF SIFSIX-2-Cu quanto a SIFSIX-2-Cu-i são sintetizadas com o ligante 4,4'-dipiridilacetileno, mas se diferenciam pelo fato de que a SIFSIX-2-Cu-i apresenta uma rede interpenetrada, o que reduz as dimensões dos poros de 13,05 Å para 5,2 Å. Assim, diante das propriedades calculadas (Tabela 6), é evidente a correspondência entre a dimensão dos poros, o volume acessível dos poros e a área superficial. Além de diminuir a dimensão dos poros, a interpenetração também afeta a distribuição de sítios do ânion SiF_6^{2-} por canal da MOF, como mostrado no desenho da Figura 13.

Observa-se uma discrepância na medição da área superficial entre os valores calculados e os medidos experimentalmente, especialmente no caso da SIFSIX-2-Cu-i. Essa diferença pode ser atribuída a aspectos da estrutura sintetizada. Em casos que a estrutura simulada apresenta menor área superficial do que a área medida experimentalmente, pode-se atribuir essa diferença a presença de defeitos das estruturas sintetizadas, como ausência de ligantes ou ânions, que contribuem para o aumento da área superficial. Já a menor área computada teoricamente quando comparada com a área experimental pode ser atribuída a presença de solvente remanescente, mesmo após a secagem e ativação do material, o que diminui a área superficial da rede.^[102]

Além disso, ao analisar a quantidade de metano adsorvida a 100 kPa, é observada uma maior capacidade de adsorção para as MOFs com poros menores, como a SIFSIX-3-Cu e a SIFSIX-2-Cu-i. Por outro lado, a SIFSIX-2-Cu, apesar de apresentar uma grande área superficial, demonstrou uma baixa quantidade adsorvida. A SIFSIX-3-Cu e a SIFSIX-2-Cu-i possuem poros de menor dimensão, capazes de acomodar o metano com um diâmetro cinético de 3,8 Å, o que resulta em interações com todas as paredes do poro e maior capacidade de adsorção. Enquanto isso, a SIFSIX-2-Cu possui canais excessivamente grandes em relação ao tamanho das moléculas de metano, o que pode levar a interações mais fracas entre a molécula adsorvida e a estrutura, resultando em uma capacidade de adsorção menor.

3.2 Adsorção e seletividade

As isotermas de adsorção foram obtidas a 300 K para os gases isolados em cada uma das MOFs avaliadas (Figura 14). Na Figura 14 estão representados por pontos as quantidades adsorvidas calculadas por meio das simulações e a linha pontilhada representa o ajuste da isoterma. Nesse caso, o ajuste das isotermas foi realizado de acordo com o modelo de Langmuir-Freudlich, conforme descrito no Apêndice B. Os parâmetros de ajuste encontram-se nas Tabelas 12, 13 e 14 do Apêndice B.

De maneira geral, foi verificada uma maior separação das curvas de metano em relação às demais curvas em pressões próximas a 1 atm. Além disso, é importante avaliar o potencial de separação das MOFs em condições brandas de pressão. Portanto, além das isotermas de adsorção, as seletividades foram calculadas a 100 kPa. As seletividades foram computadas de acordo com a Teoria de Solução Ideal de Adsorção conforme descrito no Apêndice B. Os valores calculados para as seletividades podem ser consultados na Figura 14 e, também, na Tabela 15 do Apêndice B.

Ao analisar as isotermas para a MOF SIFSIX-3-Cu, observa-se que, em altas pressões, as maiores quantidades adsorvidas são para as moléculas menores, como metano, eteno, etano e propeno. No entanto, a curva de adsorção do metano apresenta um comportamento distinto em comparação com as outras. Em pressões próximas a 100 kPa, os sistemas de etano, eteno e propeno exibem sinais de saturação no processo de adsorção, com valores de saturação estimados em 3,03 mmol g⁻¹ para etano, 3,35 mmol g⁻¹ para eteno e 2,71 mmol g⁻¹ para propeno, com base no ajuste de Langmuir-Freudlich. Por outro lado, a curva de adsorção do metano não mostra saturação mesmo em 1000 kPa no gráfico, e o ajuste indica saturação em 4,33 mmol g⁻¹. Essa observação está relacionada à compatibilidade do tamanho das moléculas com o tamanho dos poros e a área superficial da MOF, onde moléculas maiores saturam o sistema mais facilmente. Na rede interpenetrada, foi observado um comportamento semelhante para as curvas de metano, etano, eteno e propeno, porém com quantidades adsorvidas maiores devido a uma área superficial maior. No entanto, como discutido na seção 3.1, os poros ainda são suficientemente pequenos para reter as moléculas. Apesar das curvas apresentarem um perfil semelhante, na rede interpenetrada há uma maior separação entre a curva de CH₄ e as curvas de etano e eteno. Essa tendência é confirmada ao analisar os valores de seletividade para as misturas CH₄/C₂ nessas MOFs. Enquanto na MOF com poros menores os valores de seletividade são baixos, próximos a 4,0 para misturas de CH₄/C₂H₆ e próximos a 3,0 para misturas de CH₄/C₂H₄, na MOF SIFSIX-2-Cu-i, os valores são mais expressivos, variando entre 7,7 e 9,8 para CH₄/C₂H₆ e entre 5,0 e 6,8 para CH₄/C₂H₄. Os valores mais altos de seletividade para misturas com etano corroboram com o observado nas isotermas, uma vez que o alceno eteno, por ser mais compacto, apresenta quantidades adsorvidas mais próximas às do metano. Além disso, a MOF interpenetrada apresentou as maiores diferenças na quantidade adsorvida ao comparar etano com eteno e propano com propeno. Isso está em concordância com resultados experimentais, uma

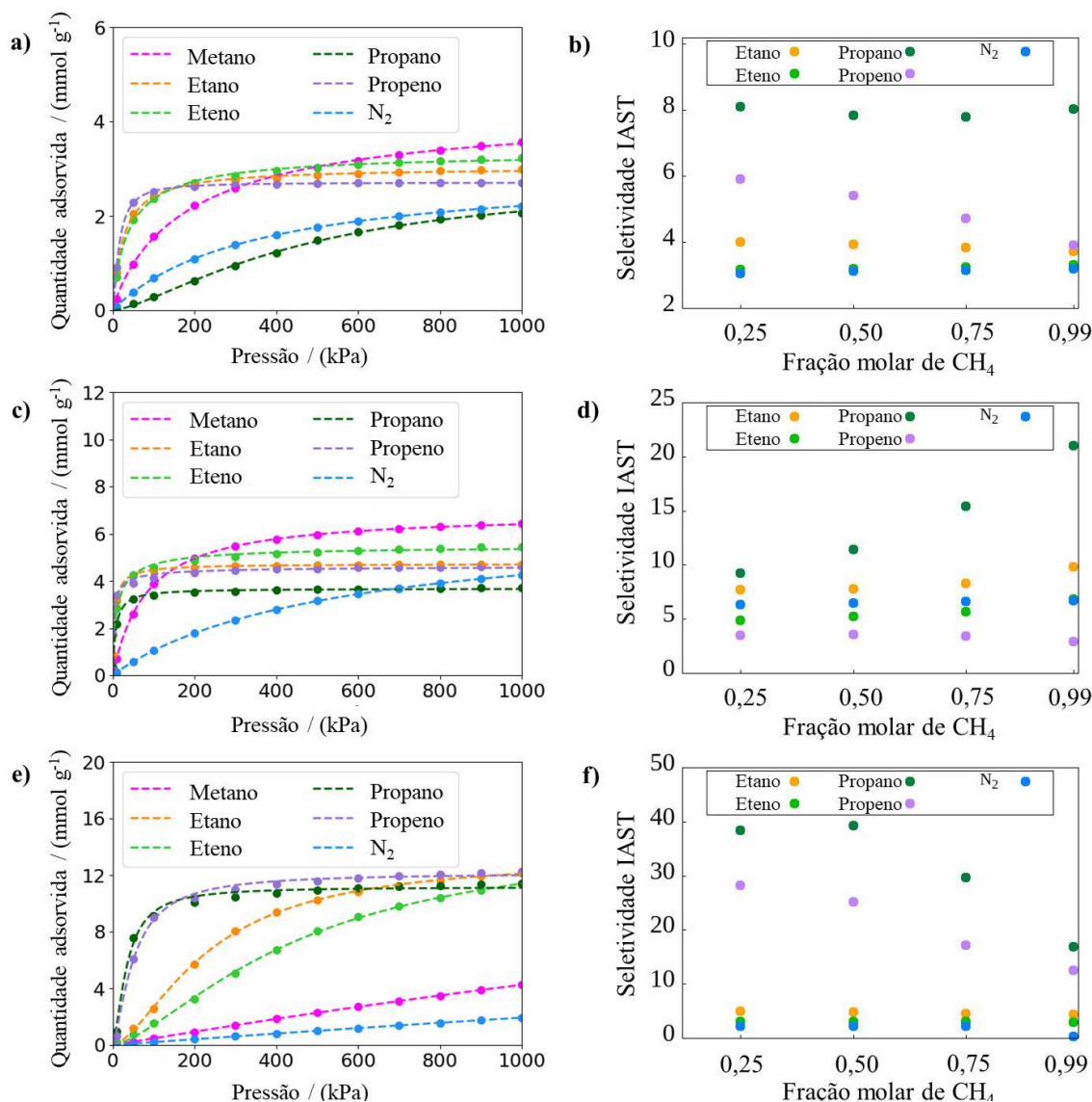


Figura 14 – Isothermas de adsorção e valores de seletividade IAST calculados em misturas binárias em função da fração molar de metano nas MOFs a) e b) SIFSIX-3-Cu, c) e d) SIFSIX-2-Cu-i, e) e f) SIFSIX-2-Cu.

vez que APMOFs interpenetradas já foram reportadas como promissoras para a separação de propano/propeno e etano/eteno.^[70, 75, 76]

No que diz respeito à MOF SIFSIX-2-Cu para separar misturas CH_4/C_2 , embora seja observada uma adsorção preferencial da fração C_2 em detrimento do metano, esse comportamento ocorre em médias e altas pressões. Nesse sentido, os valores de seletividade calculados para essas misturas são baixos, uma vez que foram obtidos a 1 atm. No entanto, as curvas de adsorção sugerem que essa separação seria mais eficiente em pressões mais elevadas.

Ao analisar o potencial das três redes para a separação de misturas CH_4/C_3 , identificamos que a MOF de maior porosidade, SIFSIX-2-Cu, possui o maior potencial. Observamos uma diferença significativa nas curvas de adsorção dessas moléculas, onde as frações C_3 exibem

grandes quantidades adsorvidas desde baixas pressões, enquanto o gás metano apresenta baixas quantidades adsorvidas em todas as faixas de pressão avaliadas. Essa adsorção preferencial da fração C_3 é refletida nos valores de seletividade obtidos. A seletividade IAST das misturas de CH_4/C_3H_8 alcançou valores expressivos de 38,5 e 39,0 para misturas com proporções de 0,25/0,75 e 0,50/0,50, respectivamente. Mesmo em concentrações elevadas de metano, as seletividades para as APMOFs permanecem notavelmente significativas, com valores de seletividade de 29,5 e 17,0 para misturas contendo 0,75 e 0,99 frações molares de metano, respectivamente. No entanto, à medida que a concentração de metano na mistura aumenta, a seletividade tende a diminuir, uma vez que a rede demonstra melhor desempenho na adsorção de propano. Por exemplo, em uma mistura 50/50, a quantidade adsorvida foi de 7,5 mmol g⁻¹ para propano e apenas 0,19 mmol g⁻¹ para metano. Observamos uma tendência semelhante na seletividade das misturas CH_4/C_3H_6 na SIFSIX-2-Cu, com seletividades ligeiramente menores do que as observadas para misturas contendo propano. Os valores de seletividade foram de 28,2, 25,1, 17,2 e 12,5 para misturas contendo 0,25, 0,50, 0,75 e 0,99 de fração molar de metano, respectivamente.

Vale destacar que também nas MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i, as misturas contendo propano apresentaram as maiores seletividades, com valores em torno de 8,0 na MOF de menor porosidade e variando de 9,3 a 21,0 na MOF interpenetrada. No entanto, as isotermas revelam um comportamento oposto: nas MOFs de menor porosidade, o metano apresenta maiores quantidades adsorvidas do que o propano e o propeno em pressões médias a altas, enquanto na SIFSIX-2-Cu, ocorre o inverso. Essa diferença pode ser explicada pelos diâmetros cinéticos do propano e do propeno (5,1 Å e 4,7 Å, respectivamente), os quais não se encaixam adequadamente no tamanho da abertura da janela da SIFSIX-3-Cu (3,5 Å) e da SIFSIX-2-Cu-i (5,2 Å). Por outro lado, o metano, com um diâmetro cinético de 3,8 Å, se adapta melhor ao tamanho do poro. No caso da SIFSIX-2-Cu, as maiores quantidades adsorvidas das frações C_3 são devido às interações de dispersão mais intensas quando comparadas com as interações do metano. Enquanto isso, a interação entre o metano e a rede SIFSIX-2-Cu parece ser muito fraca, o que pode ser atribuído ao seu tamanho menor em comparação com a dimensão do poro e à sua incapacidade de formar interações fortes com a MOF.

No que concerne a adsorção de gás nitrogênio nessas MOFs, essa molécula está entre as menores quantidades adsorvidas. Analisando as quantidades adsorvidas à 1000 kPa obtemos o seguinte comportamento: SIFSIX-2-Cu-i > SIFSIX-3-Cu > SIFSIX-2-Cu, com as respectivas quantidades: 4,25 mmol g⁻¹, 2,21 mmol g⁻¹ e 1,93 mmol g⁻¹. Nota-se que mesmo sendo a menor molécula avaliada, com diâmetro cinético semelhante ao do metano, apresenta quantidades adsorvidas significativamente inferiores às quantidades adsorvidas de metano. Isso está associado ao fato de as redes apresentarem átomos de flúor orientados para o centro do poro, e devido a alta eletronegatividade tanto dos átomos de flúor quanto de nitrogênio do N_2 , existe uma repulsão entre esses átomos, tornando a adsorção mais difícil (Figura 15a). Também, comparando-se as quantidades adsorvidas de metano e nitrogênio, visando a separação dessas moléculas, nota-se na SIFSIX-2-Cu-i a maior separação entre as curvas de adsorção, desde baixas pressões.

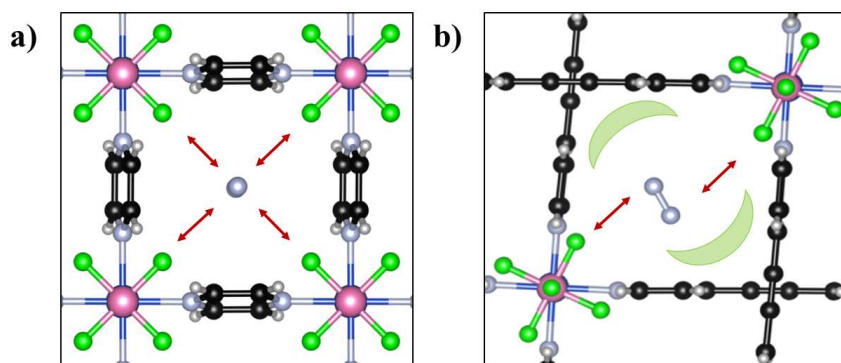


Figura 15 – Esquema representativo para adsorção de N_2 nas MOFs a) SIFSIX-3-Cu e b) SIFSIX-2-Cu-i. As setas vermelhas representam a repulsão entre os átomos de flúor e os átomos de nitrogênio e as superfícies em verde representam as possíveis interações do N_2 com os ligantes.

Nesse aspecto, essa MOF exibiu os maiores valores de seletividade IAST para todas as frações molares da mistura binária CH_4/N_2 . Conforme mostrado na Figura 14d e na Tabela 15, no Apêndice B, a seletividade calculada para misturas de CH_4/N_2 atinge 6,0 em uma mistura de 0,25/0,75, e esse comportamento é mantido, atingindo 6,5 em uma mistura de 0,99/0,01. Em contraste, SIFSIX-3-Cu possui uma seletividade IAST de aproximadamente 3,0, e SIFSIX-2-Cu apresenta valores ainda mais baixos, em torno de 2,0. Nesse sentido, no caso de SIFSIX-2-Cu-i, a seletividade para esse tipo de mistura é notável, uma vez que, na literatura, as MOFs com a maior seletividade são a Ni-MOF relatado por Kivi e colaboradores, com $S = 7,0$, e a membrana de MOF Zr-*fum*₆₇-*mes*₃₃-**fcu**, que detém o recorde de 15,5.^[60, 61]

Ainda comparando o comportamento da adsorção de metano e de nitrogênio, observa-se que, embora as curvas na SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu sejam separadas, apresentam comportamento semelhante. No entanto, na rede interpenetrada, em pressões elevadas, o comportamento das duas se diferencia um pouco. Enquanto a adsorção de metano se aproxima da saturação, atingindo $6,43 \text{ mmol g}^{-1}$ a 1000 kPa, com uma saturação projetada de $6,86 \text{ mmol g}^{-1}$ por meio do ajuste, o nitrogênio apresenta uma curva ainda ascendente a 1000 kPa, com uma quantidade adsorvida de $4,25 \text{ mmol g}^{-1}$ e uma saturação projetada de $6,66 \text{ mmol g}^{-1}$. Ao analisar os valores de q_{sat} nas tabelas 12, 13 e 14, observamos que a SIFSIX-2-Cu-i apresenta os valores mais semelhantes entre metano e nitrogênio. Isso indica que o processo de adsorção do nitrogênio na MOF SIFSIX-2-Cu-i é mais favorável do que nas outras MOFs. Essa favorabilidade está associada à interpenetração dessa MOF, que reduz o número de sítios de flúor presentes em cada poro, diminuindo a repulsão e tornando a adsorção mais favorável, conforme mostrado no esquema da Figura 15.

3.3 Propriedades termodinâmicas

A partir de simulações empregando Monte Carlo no *ensemble* Canônico (NVT), foram obtidas as variações da energia interna e da entalpia de adsorção a 300 K, conforme mencionado na seção 2.2.2.3. Os valores calculados para variação da energia interna e para variação da entalpia se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores para variação da energia interna (ΔU) e variação de entalpia (ΔH) para adsorção de metano, etano, eteno, propano, propeno e N_2 nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.

SIFSIX-3-Cu		
Molécula	$\Delta U / (\text{kcal mol}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kcal mol}^{-1})$
Metano	-5,9	-6,5
Etano	-8,1	-8,7
Eteno	-7,6	-8,2
Propano	-7,0	-7,6
Propeno	-8,6	-9,3
N_2	-5,6	-6,3
SIFSIX-2-Cu-i		
Metano	-6,0	-6,7
Etano	-8,9	-9,5
Eteno	-8,1	-8,7
Propano	-9,3	-9,9
Propeno	-9,9	-10,5
N_2	-4,9	-5,5
SIFSIX-2-Cu		
Metano	-2,1	-2,7
Etano	-3,0	-3,6
Eteno	-2,7	-3,3
Propano	-3,5	-4,1
Propeno	-3,3	-3,9
N_2	-1,6	-2,2

De maneira geral, observa-se que o processo de adsorção de todos os gases é favorável, apresentando valores de variação da energia interna de adsorção negativos. Verifica-se uma tendência de adsorção mais favorável nas MOFs de poro pequeno, uma vez que as MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i exibiram valores mais negativos em comparação com a SIFSIX-2-Cu. Essa tendência pode ser justificada pelo encaixe das moléculas nos poros das MOFs de menor dimensão, permitindo que estabeleçam interações com todas as paredes do poro. Por outro lado, no amplo poro da SIFSIX-2-Cu, as interações ocorrem com um menor número de átomos, conforme pode ser visto no esquema representativo em rosa na Figura 16. Além disso, observa-se que as menores moléculas, metano e nitrogênio, apresentam os valores menos favoráveis de adsorção em todas as MOFs, sendo que o nitrogênio exibe energias ligeiramente menos favoráveis do que o metano. Além disso, nota-se que, à medida que o número de átomos

de carbono aumenta, a adsorção se torna mais favorável: $C_3 > C_2 > CH_4$. Isso ocorre devido à maior extensão das moléculas de C_3 , o que permite o estabelecimento de mais interações intermoleculares, tornando a adsorção mais favorável. No entanto, essa tendência não é observada na adsorção do propano em relação à fração C_2 na SIFSIX-3-Cu, uma vez que a variação da energia interna para o propano nesse caso é menos favorável do que para o etano e o eteno. Esse comportamento discrepante pode ser atribuído à incompatibilidade do poro com a adsorção dessa molécula, resultando em uma possível repulsão que torna a adsorção menos favorável.

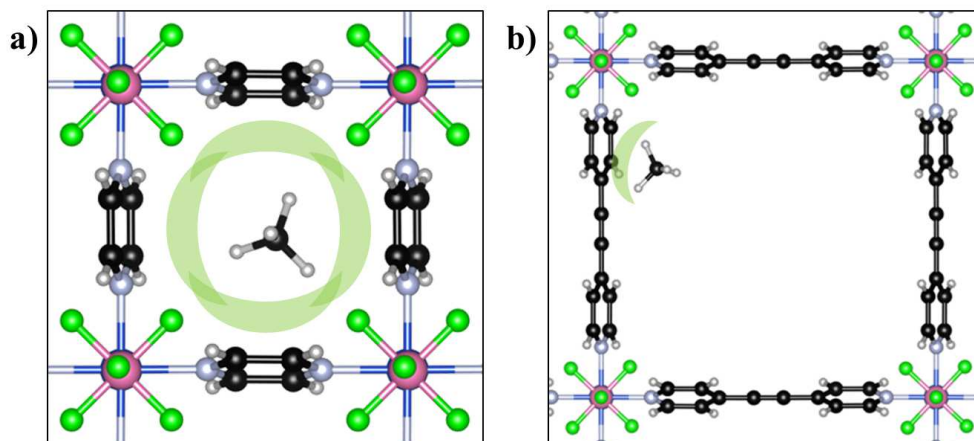


Figura 16 – Representação das possíveis interações de uma molécula de metano adsorvida nas MOFs a) SIFSIX-3-Cu e b) SIFSIX-2-Cu.

Também foi avaliado o efeito da adsorção de múltiplas moléculas nas MOFs, com o objetivo de verificar se ocorre algum fenômeno de aglomeração das moléculas. Para isso, foram investigadas as adsorções de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16 moléculas nas MOFs. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 17.

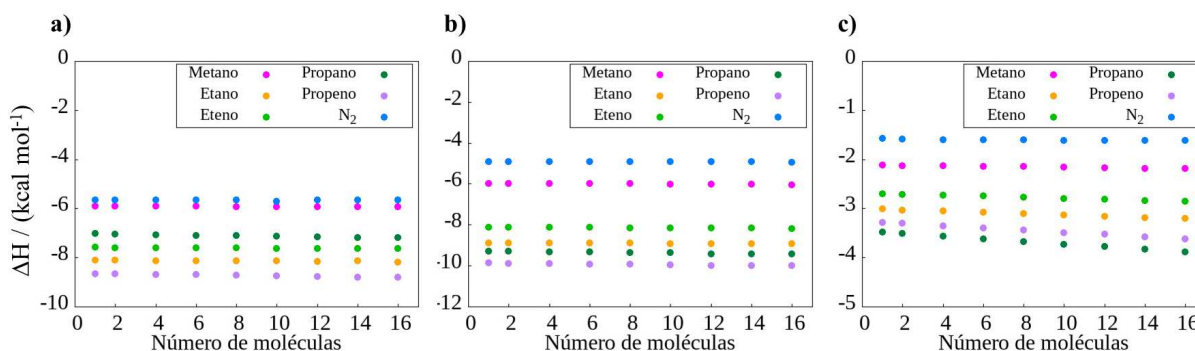


Figura 17 – Valores calculados para variação da entalpia de adsorção nas MOFs a) SIFSIX-3-Cu, b) SIFSIX-2-Cu-i e c) SIFSIX-2-Cu.

Observa-se que, à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, a variação da energia interna do processo de adsorção se mantém constante, sugerindo que a mesma natureza das interações ocorre tanto no processo de adsorção de uma única molécula, quanto na adsorção

de múltiplas moléculas. Portanto, parece prevalecer a interação entre as moléculas e a MOF, em vez de uma interação entre as próprias moléculas.

3.4 Difusão dos gases

Para elucidar a trajetória das moléculas durante o processo de difusão, duas propriedades dinâmicas foram avaliadas: o deslocamento quadrático médio e a função de autocorrelação da velocidade (VACF, do inglês: *Velocity auto-correlation function*). Conforme descrito na seção 2.2.2.4, o MSD (Figura 18) permite obter os coeficientes de difusão (Tabela 8), fornecendo informações sobre quais moléculas se difundem mais rapidamente nas redes. Por meio da VACF, é possível obter *insights* sobre o comportamento das velocidades das moléculas durante a difusão. Na Figura 19 e nas Figuras 26 e 27 no Apêndice C, pode-se observar que valores negativos na VACF indicam a inversão da direção dos vetores de velocidade dos átomos. No caso das MOFs, onde as moléculas estão confinadas, essa mudança na orientação dos vetores de velocidade é atribuída principalmente a colisões com outras moléculas e com as paredes da estrutura. Para examinar os efeitos do aumento do carregamento no processo de difusão, as simulações de dinâmica molecular foram realizadas com 8, 16 e 32 moléculas a 298 K.

O comportamento da difusão das moléculas nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu é consistente com a tendência de que poros mais largos permitem difusões mais rápidas. Ao analisar as retas de MSD (Figura 18) e os coeficientes de difusão (Tabela 8), observa-se que a velocidade de difusão de cada molécula segue a ordem: SIFSIX-2-Cu > SIFSIX-2-Cu-i > SIFSIX-3-Cu. Nos canais de maior dimensão, as moléculas encontram menos obstáculos ao longo da trajetória, resultando em colisões menos frequentes com as paredes da rede e, portanto, em taxas de difusão mais altas. Esse comportamento pode ser explicado pelo maior espaço disponível nos poros mais largos, o que permite que as moléculas se movam com maior liberdade. Como consequência, elas têm maior probabilidade de se moverem em uma direção contínua, sem sofrerem colisões com as paredes da MOF. Por outro lado, em poros mais estreitos, as moléculas têm uma trajetória mais limitada, encontrando obstáculos ao longo do caminho, o que diminui sua velocidade de difusão. Esse efeito é especialmente notável na MOF SIFSIX-3-Cu, que possui ligantes de pequena extensão que resultam em canais pequenos e quatro átomos de flúor orientados para o centro do poro, obstruindo a passagem de moléculas.

Os gráficos da VACF (Figura 19) confirmam a tendência de uma difusão mais lenta em poros menores, com um maior número de colisões com os átomos da rede, conforme observado nos casos de SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu em comparação com SIFSIX-2-Cu, que possui poros maiores. Ao analisar os gráficos correspondentes à MOF SIFSIX-2-Cu, nota-se que todas as moléculas apresentam um comportamento semelhante, não alcançando valores negativos. Isso indica um processo de difusão mais uniforme e sem obstáculos significativos, tanto para moléculas maiores como o propano e propeno, quanto para moléculas menores como o metano e

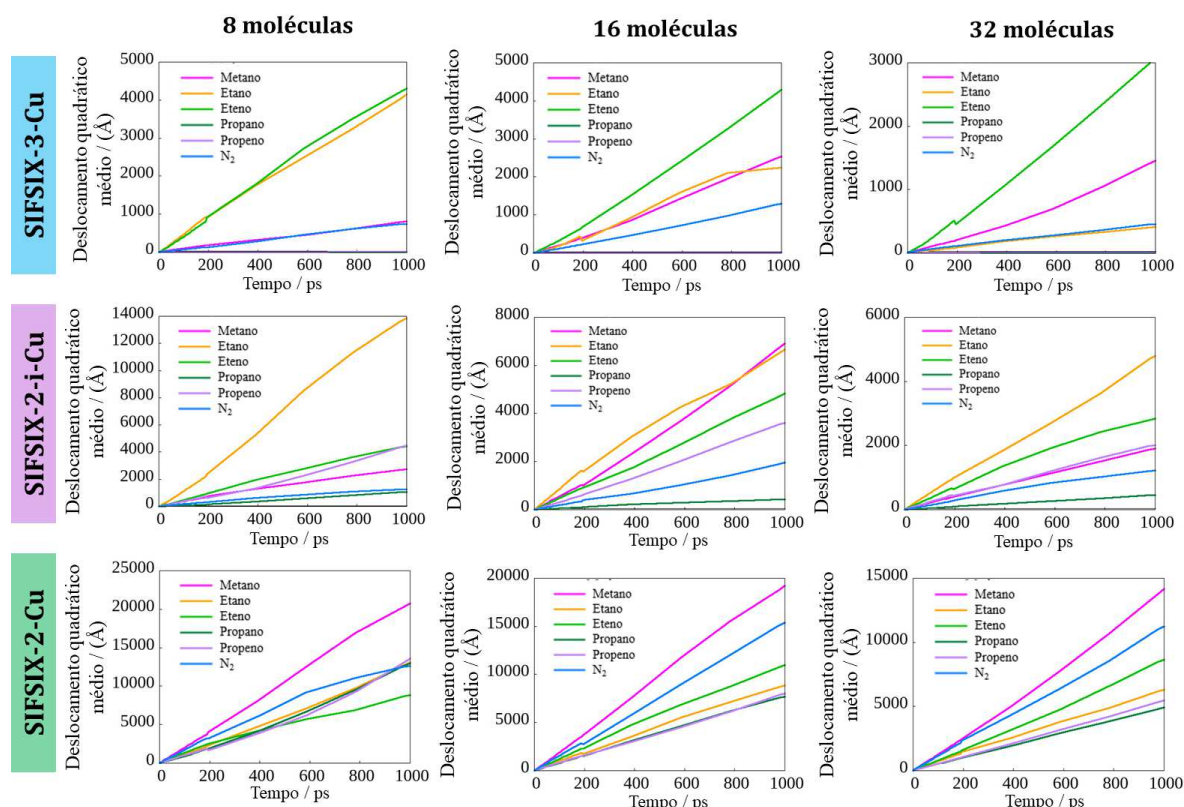


Figura 18 – Deslocamento quadrático médio para 8, 16 e 32 moléculas de metano, etano, eteno, propano, propeno e N₂ nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.

Tabela 8 – Coeficientes de autodifusão para 8, 16 e 32 moléculas de metano, etano, eteno, propano, propeno e N₂ nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.

MOF	Número de moléculas	Difusão x 10 ⁻⁹ (m ² /s)					
		Metano	Etano	Eteno	Propano	Propeno	N ₂
SIFSIX-3-Cu	8	1,66	6,03	6,30	-	-	1,06
	16	2,98	2,91	5,03	-	-	1,80
	32	1,71	0,65	3,67	-	-	1,03
SIFSIX-2-i-Cu	8	6,17	15,8	7,70	1,10	6,27	2,85
	16	8,77	13,8	7,68	0,88	5,30	3,05
	32	3,62	9,07	5,97	0,72	4,07	2,20
SIFSIX-2-Cu	8	33,9	19,4	22,5	15,2	16,9	28,2
	16	30,3	17,5	19,8	12,8	13,8	26,2
	32	20,3	11,5	12,8	8,33	8,58	18,6

o nitrogênio. No entanto, tanto na SIFSIX-2-Cu-i quando na SIFSIX-3-Cu, os gráficos da VACF mostram intensas oscilações entre valores positivos e negativos, sugerindo uma maior incidência de colisões entre as moléculas e os átomos da estrutura, dificultando seu movimento. Isso pode ser atribuído ao fato de que em poros maiores, as moléculas têm mais espaço para se mover sem colidir frequentemente com os átomos da estrutura, resultando em trajetórias de difusão mais suaves.

Em resumo, a tendência de uma difusão mais lenta em poros menores e com mais

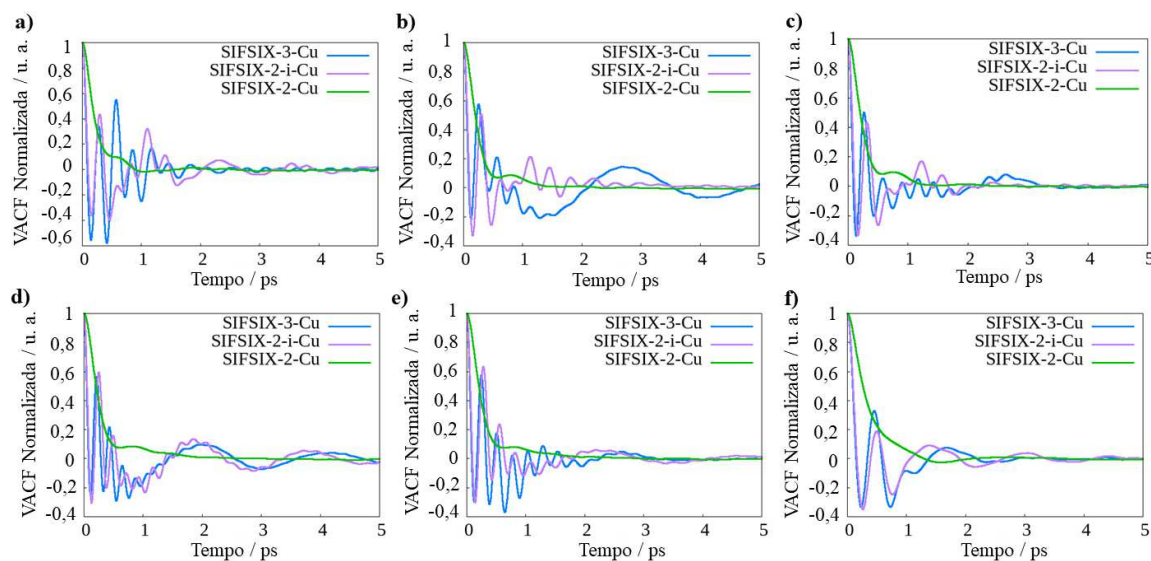


Figura 19 – Função de autocorrelação da velocidade normalizada em função do tempo de difusão para os gases a) metano, b) etano, c) eteno, d) propano, e) propeno e f) N_2 nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.

colisões com os átomos da estrutura, como observado em SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-3-Cu, em comparação com SIFSIX-2-Cu com poros maiores, está de acordo com a compreensão geral do comportamento de difusão em materiais porosos. Poros maiores geralmente permitem um movimento molecular mais livre e taxas de difusão mais rápidas. As informações obtidas deste estudo podem auxiliar no projeto racional de MOFs para aplicações eficientes de separação e armazenamento de gases.

Outra tendência geral observada para o comportamento da difusão é a diminuição da taxa de difusão conforme o carregamento aumenta. O aumento do número de moléculas no processos de difusão propicia um maior número de choques entre as moléculas que difundem e também entre as moléculas e as paredes das redes metalorgânicas, uma vez que mais moléculas passam a ocupar os canais. Assim, uma frequência maior de colisões, em geral, resulta em processos de difusão mais lentos.

Nos gráficos de MSD (Figura 18), é possível observar que a difusão das moléculas de propano e propeno na MOF SIFSIX-3-Cu é limitada. O deslocamento quadrático médio não apresenta valores significativos ao longo do tempo, resultando em uma reta de deslocamento quadrático médio que se mantém próxima ao eixo x . Isso indica que essas moléculas não alcançam um regime difusivo, e, portanto, seus coeficientes de difusão não puderam ser calculados. Ao analisar as VACFs normalizadas (Figuras 19d e 19e), observa-se que a maior parte do tempo elas se mantêm abaixo de zero. Esse comportamento indica uma restrição significativa na mobilidade dessas moléculas. A dificuldade de difusão pode ser atribuída à incompatibilidade entre os diâmetros cinéticos dessas moléculas e as dimensões dos canais da MOF, que são muito pequenos para permitir a movimentação eficiente dessas moléculas. Por outro lado, o menor diâmetro

cinético do metano possibilita sua difusão pelos canais da MOF. Essas observações sugerem que a separação das misturas $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ e $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_6$ é possível do ponto de vista cinético, através de um mecanismo de exclusão por tamanho. Além disso, levando em consideração os resultados de adsorção, fica evidente que a MOF SIFSIX-3-Cu também é promissora do ponto de vista termodinâmico para essa separação. Essas descobertas fornecem uma compreensão mais aprofundada sobre as limitações de difusão de propano e propeno na MOF SIFSIX-3-Cu, bem como destacam o potencial dessa MOF para aplicações de separação de misturas gasosas, considerando tanto os aspectos cinéticos quanto termodinâmicos.

Ao comparar os valores de difusão entre a MOF SIFSIX-2-Cu-i e a MOF SIFSIX-3-Cu, é perceptível que o aumento na dimensão do poro reduz os efeitos espaciais que impedem a difusão das moléculas, permitindo, assim, um aumento na mobilidade pelos canais da estrutura. Essa diferença também é evidente nos gráficos de VACF, especialmente para metano, etano, eteno e propeno, nos quais as oscilações são menos acentuadas na MOF de rede interpenetrada em comparação com a SIFSIX-3-Cu. No caso do propano, apesar da maior mobilidade, a dimensão do poro de 5,2 Å ainda parece ser um obstáculo para a difusão dessa molécula. Esse comportamento sugere que a rede interpenetrada permite uma difusão mais facilitada do propeno em comparação com o propano. Essa observação está em acordo com os resultados relatados na literatura, nos quais as MOFs SIFSIX-2-Cu-i e GeFSIX-2-Cu-i exibiram valores de seletividade IAST de 5,0 e 4,0, respectivamente, para a separação de misturas binárias $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ com uma proporção de 50/50, a uma temperatura de 298 K e pressão de 1 bar.

Na MOF SIFSIX-2-Cu, observa-se que os coeficientes de difusão são maiores para o metano e menores para os componentes da fração C_3 . Esse resultado está em concordância com as isotermas de adsorção e pode ser atribuído ao fato de que as moléculas de metano são muito pequenas em comparação com a dimensão da MOF, resultando em interações intermoleculares mais fracas entre a estrutura e as moléculas de metano. Por outro lado, as moléculas maiores de propano e propeno, devido às suas dimensões maiores, podem estabelecer mais interações intermoleculares com as paredes da MOF, o que resulta em uma difusão mais lenta em comparação com o metano. Essas interações intermoleculares mais fortes entre as moléculas de C_3 e a rede da MOF reduzem a mobilidade das moléculas de propano e propeno, levando a coeficientes de difusão menores em relação ao metano.

Ao analisar a separação da fração C_2 do metano em diferentes MOFs, observa-se um comportamento interessante e não uniforme entre elas. Nas MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu, é observada uma maior mobilidade dos alcenos em comparação com os alcanos. Essa diferença pode ser atribuída ao tamanho mais compacto das moléculas de alceno, que possibilita uma difusão mais rápida através dos poros da MOF. Esse comportamento também é observado na fração C_3 nas MOFs SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu. Por outro lado, na MOF SIFSIX-2-Cu-i, o etano apresenta uma maior difusão em comparação com o eteno. Esse resultado pode estar relacionado a mecanismos de difusão que são influenciados pela forma das moléculas e pelas

interações intermoleculares estabelecidas entre a MOF e as moléculas que estão se difundindo. No entanto, para uma compreensão mais aprofundada desses mecanismos e suas implicações, são necessários estudos adicionais.

Ao comparar as propriedades de difusão do metano com as das demais moléculas, observa-se que o N_2 representa um desafio maior para a purificação do metano. Nas MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu, essas moléculas apresentaram coeficientes de difusão semelhantes, com o metano sendo ligeiramente mais rápido. A separação dessas moléculas é desafiadora devido aos seus diâmetros cinéticos muito similares, com valores de 3,8 e 3,6 Å para CH_4 e N_2 , respectivamente. No entanto, na MOF SIFSIX-2-Cu-i, observamos uma diferença maior nos coeficientes de difusão, sugerindo que essa MOF é mais adequada para a separação dessa mistura. Além disso, ao passar da SIFSIX-3-Cu para a SIFSIX-2-Cu-i, nota-se um aumento maior na difusão do metano em relação à difusão do nitrogênio. Esse comportamento pode ser atribuído à interpenetração da MOF, que reduz o número de sítios do ânion SiF_6^{2-} em cada poro. Conforme amplamente relatado na literatura, os átomos de flúor presentes na MOF podem polarizar as moléculas hospedeiras.^[48, 83, 84, 85, 86] Dado que o metano possui uma polarizabilidade maior do que o N_2 , a redução do número de sítios de flúor na MOF também diminui o número e a intensidade das interações entre a MOF e o metano, resultando em uma maior difusão dessa molécula. Por outro lado, o nitrogênio, devido à sua eletronegatividade mais alta e polarizabilidade mais baixa, tende a sofrer repulsão dos átomos de flúor. Portanto, a redução do número de sítios de flúor pode ter menos influência no aumento da taxa de difusão para o nitrogênio. Além disso, a interpenetração da MOF permite o estabelecimento de mais interações entre os ligantes da MOF e a molécula de N_2 , o que antes não era possível devido à presença dos átomos de flúor. Essas observações destacam a importância de considerar não apenas o tamanho das moléculas, mas também suas propriedades de polarizabilidade e interações intermoleculares ao projetar MOFs para aplicações de separação de gases.

3.5 Conclusões

Os cálculos clássicos realizados proporcionaram uma análise promissora das MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu para a separação da fração C_3 do metano. Os resultados indicam que as MOFs de poros menores, SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i, têm potencial para separar o propano e o propeno do metano por meio do mecanismo de exclusão de tamanho, devido aos seus poros de dimensões reduzidas em relação aos diâmetros cinéticos do C_3H_8 e C_3H_6 . Tanto os cálculos empregando o método Monte Carlo quanto os de Dinâmica Molecular corroboram esses resultados, com os resultados de adsorção indicando menor capacidade de adsorção para o propano e o propeno em comparação com o metano, evidenciando uma seletividade significativa. As propriedades dinâmicas também apontam para a limitada mobilidade da fração C_3 nessas MOFs em comparação com o metano.

No caso da MOF SIFSIX-2-Cu, a separação das frações C_3 ocorre devido às interações substanciais estabelecidas entre as moléculas e a MOF, que são resultado dos poros de maiores dimensões dessa MOF. As isotermas de adsorção, assim como os coeficientes de difusão, indicam que o metano interage fracamente com a MOF, possibilitando uma difusão mais rápida em relação à fração C_3 e viabilizando a separação.

Dentre as MOFs avaliadas, a SIFSIX-2-Cu-i mostrou um maior potencial para a separação de misturas CH_4/N_2 , o que pode ser atribuído à interpenetração da rede, que torna a adsorção do metano menos favorável e, conseqüentemente, uma difusão mais rápida, enquanto favorece a adsorção do nitrogênio e diminui sua taxa de difusão. Esses resultados ressaltam a importância das propriedades estruturais das MOFs, como dimensão do poro e interpenetração, na eficiência da separação de misturas de gases.

4 ESTUDO DA INTERAÇÃO DOS GASES COM AS REDES METALORGÂNICAS

Cálculos empregando a Teoria do Funcional de Densidade foram conduzidos com o intuito de investigar a adsorção das moléculas nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu. O objetivo desses cálculos foi obter informações sobre o comportamento de difusão com base no mecanismo de adsorção e nas interações envolvidas. Esses cálculos forneceram informações valiosas sobre a interação entre as moléculas e as MOFs, permitindo uma compreensão mais profunda do processo de adsorção. A análise dos valores de ΔE_{ads} revela quais moléculas têm uma afinidade mais forte com as MOFs e, portanto, são mais propensas a serem adsorvidas. Essas informações são fundamentais para prever o comportamento de difusão das moléculas nas MOFs e, conseqüentemente, para compreender a capacidade de separação desses materiais.

4.1 Propriedades estruturais, termodinâmicas e eletrônicas dos processos de adsorção

Para explorar diferentes conformações das moléculas dentro dos poros das MOFs, foram propostas diversas estruturas iniciais, nas quais as moléculas de gás foram posicionadas próximas aos ligantes, ânions SiF_6^{2-} e cátions Cu^{2+} . As estruturas otimizadas que resultaram em valores mais favoráveis de ΔE_{ads} estão apresentadas nas Figuras 20, 21 e 22. Os valores de ΔE_{ads} foram calculados, conforme a equação 2.51, e estão dispostos na Tabela 9.

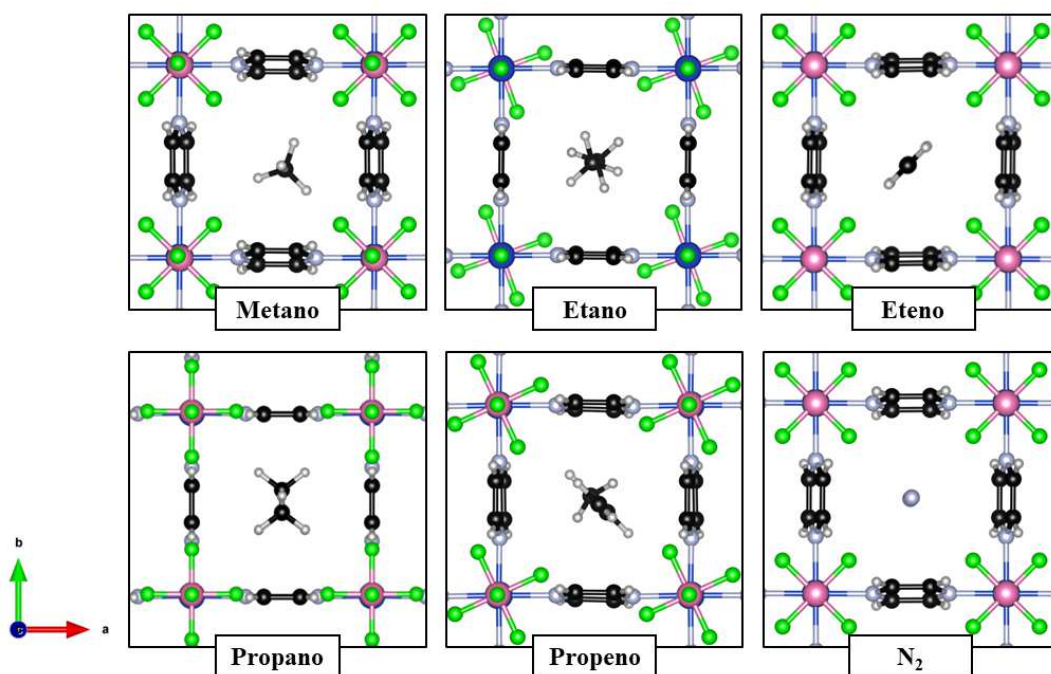


Figura 20 – Estruturas otimizadas para a adsorção de metano, etano, eteno, propano, propeno e N_2 na MOF SIFSIX-3-Cu.

Ao analisar as estruturas convergidas (Figuras 20, 21 e 22), observamos uma tendência comum no comportamento de adsorção das moléculas gasosas nas três MOFs estudadas. Espe-

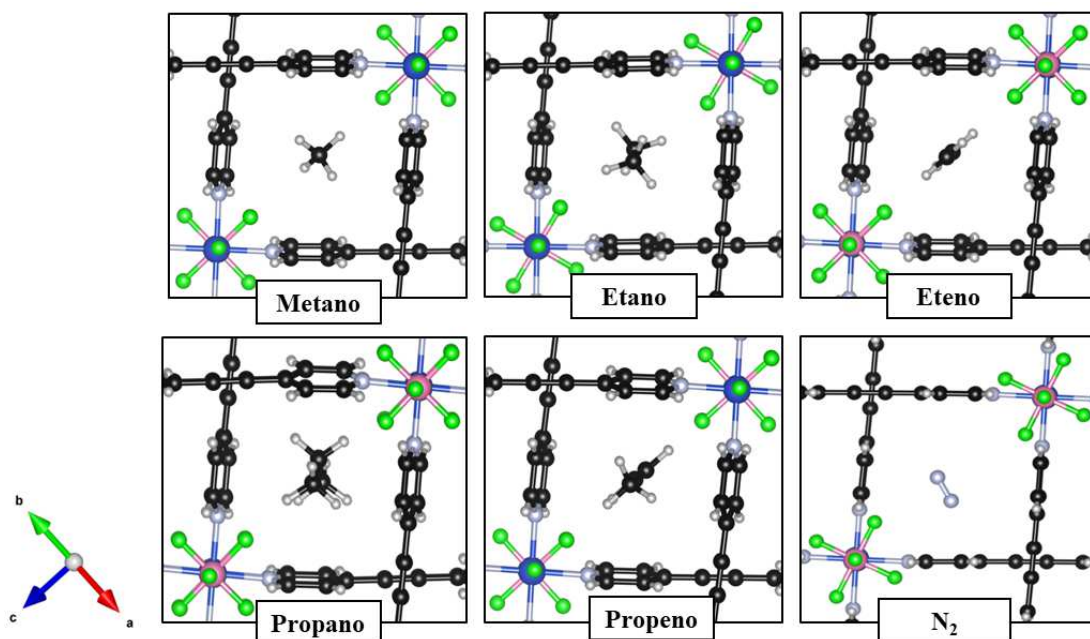


Figura 21 – Estruturas otimizadas para a adsorção do metano, etano, eteno, propano, propeno e N₂ na MOF SIFSIX-2-Cu-i.

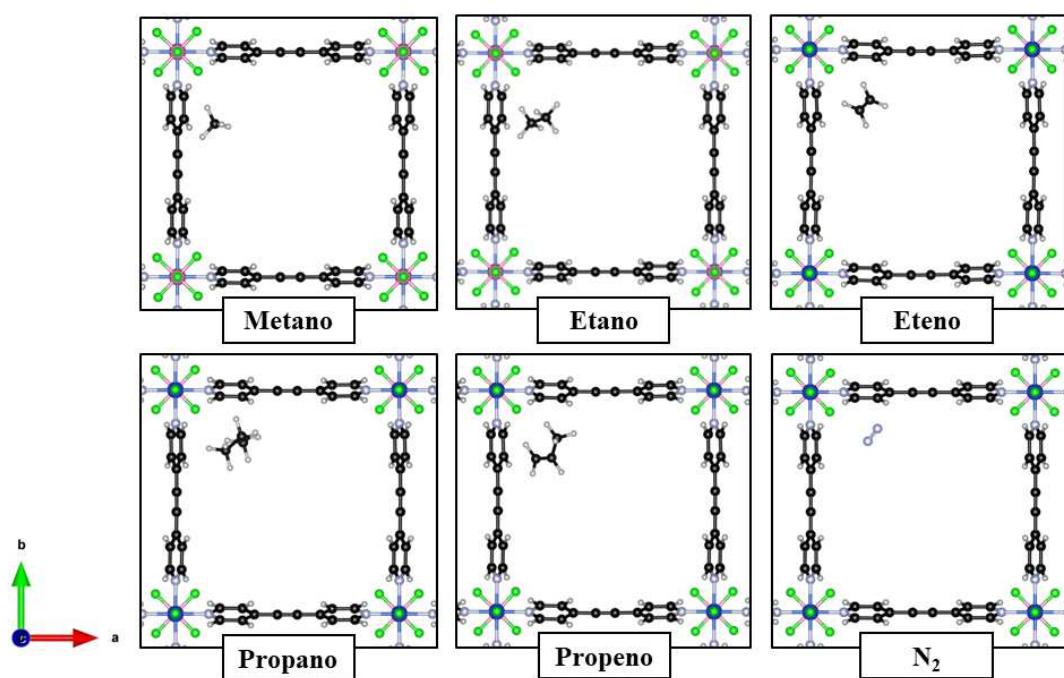


Figura 22 – Estruturas otimizadas para a adsorção de metano, etano, eteno, propano, propeno e N₂ na MOF SIFSIX-2-Cu.

cificamente, os hidrocarbonetos (HCs) tendem a interagir com os átomos de flúor da estrutura, resultando em distâncias mais curtas entre os átomos de hidrogênio dos HCs e os átomos de flúor da MOF, conforme mostrado na Tabela 9. No caso da adsorção de N₂, observamos maiores distâncias entre o átomo de nitrogênio da molécula e o átomo de flúor da rede, em comparação com as distâncias H - F dos hidrocarbonetos com a rede. Nesse sentido, as estruturas convergidas

para a adsorção do nitrogênio apresentam a ligação tripla orientada para os átomos de flúor. Isso sugere que a orientação da ligação tripla do N_2 em direção aos átomos de flúor da estrutura pode evitar a repulsão entre os dois átomos eletronegativos. Sendo, assim, de maneira geral, nas MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i, os sistemas de adsorção convergiram para estruturas em que as moléculas estão posicionadas no centro dos poros e que os hidrocarbonetos adotam conformações de modo a propiciar a orientação e interação do maior número de átomos de hidrogênio do HC com os átomos de flúor das redes. Já no caso da MOF SIFSIX-2-Cu, verifica-se que as moléculas adquirem posições que possibilitam a interação com os átomos de flúor mas também com os anéis adjacentes dos ligantes em vértices do poro.

Ao analisar as estruturas das moléculas gasosas adsorvidas em SIFSIX-3-Cu, é notável um comportamento dinâmico dos ânions SiF_6^{2-} . Na MOF isolada, os átomos de flúor equatoriais dos ânions estão orientados para o centro do poro. No entanto, ao adsorver as moléculas de gases, os ânions podem rotacionar em diferentes angulações, dependendo do tamanho e da forma das moléculas adsorvidas. Observou-se a maior rotação no processo de adsorção do propano, onde os ânions rotacionam aproximadamente 45° , alinhando-se com os ligantes pirazina e, conseqüentemente, aumentando a dimensão da janela do poro. Por outro lado, as moléculas de etano e propeno induziram rotações de menor ordem, e a adsorção das moléculas de metano, eteno e N_2 não resultou em rotação dos ânions. É importante destacar que, apesar da rotação dos ânions, as adsorções do propano e do propeno apresentaram as menores distâncias H-F (Tabela 9). Isso sugere que a rotação dos grupos SiF_6^{2-} está associada à diminuição da repulsão entre as moléculas de maior diâmetro cinético e os átomos de flúor da MOF de menor poro. Por outro lado, as moléculas de CH_4 e N_2 , e em menor grau os alcenos, exibiram a rotação dos ligantes pirazina. Esse fenômeno foi relatado por Elsaidi e colaboradores e atribuído a uma melhor acomodação das moléculas adsorvidas na rede metalorgânica.^[85] No caso da MOF SIFSIX-2-Cu-i, foram identificados pequenos ângulos de rotação dos ânions na adsorção do etano e do N_2 . Na adsorção do nitrogênio, também foi observado que os ligantes, que na MOF isolada possuíam uma conformação ligeiramente rotacionada, adquiriram uma posição totalmente vertical em relação aos canais da MOF. Por outro lado, na MOF SIFSIX-2-Cu, não foram identificadas rotações dos ligantes. Essas observações indicam que as interações entre as moléculas adsorvidas e a MOF podem influenciar a dinâmica dos ânions e a conformação dos ligantes. A rotação dos ânions e dos ligantes pode afetar a acessibilidade dos poros e a seletividade de adsorção das moléculas de diferentes tamanhos e formas. Portanto, o comportamento dinâmico de componentes das MOFs é um aspecto importante a ser considerado ao projetar e compreender as propriedades de adsorção e separação em MOFs.

Os valores de energia de adsorção obtidos por meio dos cálculos DFT são análogos às variações de energia interna obtidas por meio do cálculos de Monte Carlo no *ensemble* Canônico e apresentados na seção 3.3. Os resultados apresentados na Tabela 9 confirmam a tendência observada de que, à medida que o tamanho do poro aumenta, a energia de adsorção diminui, o que corrobora a ideia de que em poros menores, as moléculas estão mais confinadas e

Tabela 9 – Energias de adsorção (ΔE_{ads}) e distâncias X - F para a adsorção de metano, etano, eteno, propano, propeno e N₂ nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.

MOF	Molécula	$\Delta E_{ads}^{(a)}$ / (kcal mol ⁻¹)	Distância X - F ^(b) / (Å)
SIFSIX-3-Cu	Metano	-8,5	2,6
	Etano	-11,4	2,6
	Eteno	-12,1	2,7
	Propano	-14,4	2,5
	Propeno	-14,6	2,3
	N ₂	-7,5	3,2
SIFSIX-2-Cu-i	Metano	-7,3	2,4
	Etano	-11,3	2,5
	Eteno	-12,1	2,4
	Propano	-13,3	2,5
	Propeno	-14,1	2,5
	N ₂	-6,3	3,1
SIFSIX-2-Cu	Metano	-4,4	2,3
	Etano	-6,2	2,4
	Eteno	-6,6	2,5
	Propano	-7,9	2,6
	Propeno	-8,8	2,4
	N ₂	-3,9	3,1

^(a) Calculado conforme equação 2.51

^(b) A distância X - F corresponde à menor distância entre um átomo de flúor da MOF e o átomo de hidrogênio do hidrocarboneto adsorvido. No caso do N₂, corresponde à menor distância do átomo de nitrogênio.

estabelecem interações com as paredes da estrutura, interagindo com múltiplos sítios de adsorção. Em concordância com resultados clássicos, obtivemos energias de adsorção muito semelhantes para o metano e N₂, com o metano apresentando valores ligeiramente mais favoráveis. Além disso, conforme esperado, à medida que a cadeia carbônica aumenta, a energia de adsorção se torna mais favorável. É importante destacar que, nos cálculos baseados em mecânica molecular, a MOF foi simulada como uma estrutura rígida, portanto, os efeitos de rotação dos ligantes durante o processo de adsorção não são considerados. Por outro lado, nos cálculos DFT, há mais graus de liberdade para a movimentação dos átomos em todo o sistema. Isso pode justificar algumas discrepâncias nas tendências observadas entre os resultados dos dois métodos. Por exemplo, a energia de adsorção do propano na SIFSIX-3-Cu foi menos favorável do que a da fração C₂ nos cálculos clássicos, mas essa diferença não foi identificada nos cálculos quânticos. Isso ocorre porque existem questões relacionadas à flexibilidade das MOFs no processo de adsorção que não são consideradas nos cálculos clássicos. Além disso, de maneira geral, os valores obtidos nos cálculos de mecânica molecular são menos favoráveis do que nos cálculos quânticos, mas é importante levar em consideração que a metodologia clássica utiliza modelos mais simplificados em comparação com a DFT, uma vez que a DFT descreve os sistemas moleculares considerando os efeitos eletrônicos. Enquanto isso, os métodos de mecânica molecular utilizam aproximações

clássicas para descrever as interações intermoleculares e não consideram explicitamente os efeitos eletrônicos.

Com o objetivo de melhor compreender a natureza das interações intermoleculares estabelecidas entre os adsorventes e os adsorvatos avaliados, foi conduzida uma análise das interações não covalentes. As isosuperfícies de interações obtidas estão apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25 e os mapas de cor nas Figuras 28, 29 e 30. A análise foi conduzida conforme descrito nas seções 2.1.6 e 2.2.2.6.

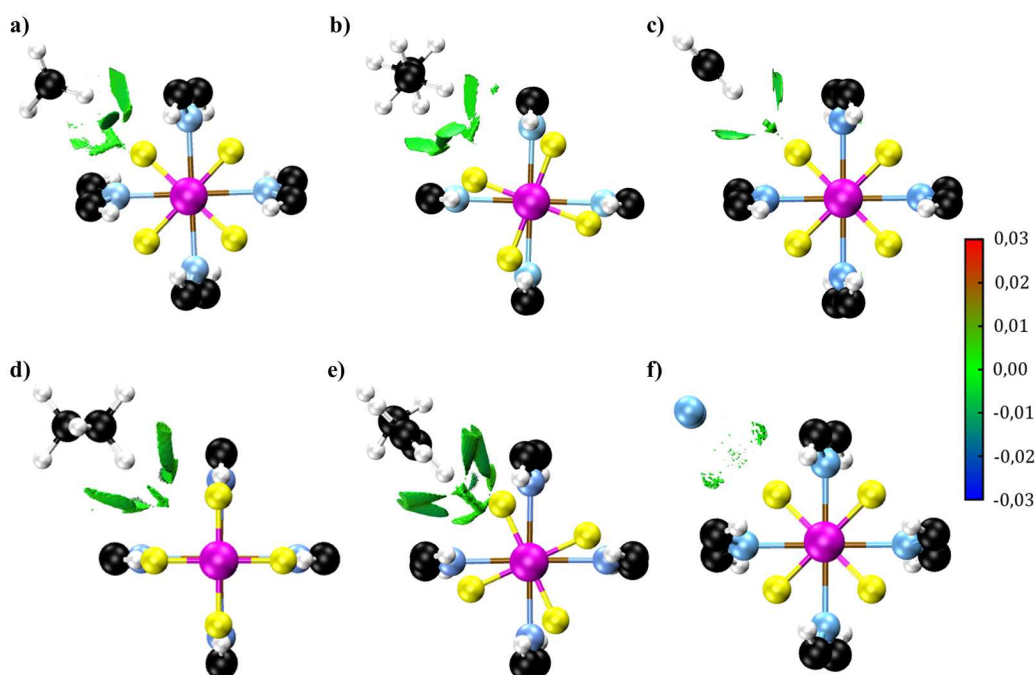


Figura 23 – Isosuperfícies de análises de interações não covalentes para a adsorção dos gases a) metano, b) etano, c) eteno, d) propano, e) propeno e f) N_2 na MOF SIFSIX-3-Cu. O valor de s para a isosuperfície ilustrada é 0,5 u. a. e a escala de cor utilizada é $-0,03 < \rho < 0,03$. Legenda para átomos: carbono (preto), hidrogênio (branco), nitrogênio (azul claro), cobre (marrom), flúor (amarelo) e silício (rosa).

Os resultados da análise NCI revelam efetivamente as interações bem orientadas entre os átomos de hidrogênio das moléculas adsorvidas e os átomos de flúor das redes. É verificada a localização de regiões de coloração representativa para valores de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ negativos, ou seja, indicando o caráter iônico dessas interações. Esses resultados reforçam ainda mais a importância dos átomos de flúor no processo de adsorção, reforçando os indícios de que eles polarizam as moléculas adsorvidas, como já mencionado na literatura para adsorção de CO_2 nas MOFs da série SIFSIX.^[48, 83, 84, 85, 86] Além disso, no processo de adsorção de todas as moléculas nas três MOFs é identificada a prevalência de interações de van der Waals, regiões em verde, especialmente entre as moléculas e os ligantes das MOFs.

Em consonância com os resultados obtidos até o momento, os mapas de cor da análise NCI (Figuras 28 e 29 no Apêndice D) confirmam a presença de áreas maiores com valores

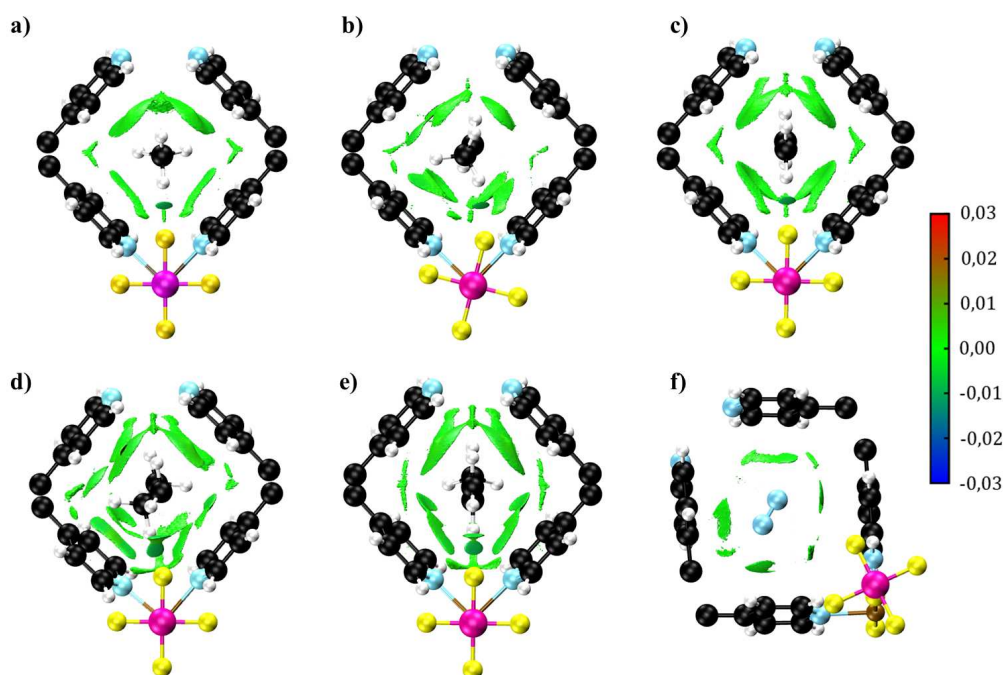


Figura 24 – Isosuperfícies de análises de interações não covalentes para a adsorção dos gases a) metano, b) etano, c) eteno, d) propano, e) propeno e f) N_2 na MOF SIFSIX-2-Cu-i. O valor de s para a isosuperfície ilustrada é 0,5 u. a. e a escala de cor utilizada é $-0,03 < \rho < 0,03$. Legenda para átomos: carbono (preto), hidrogênio (branco), nitrogênio (azul claro), cobre (marrom), flúor (amarelo) e silício (rosa).

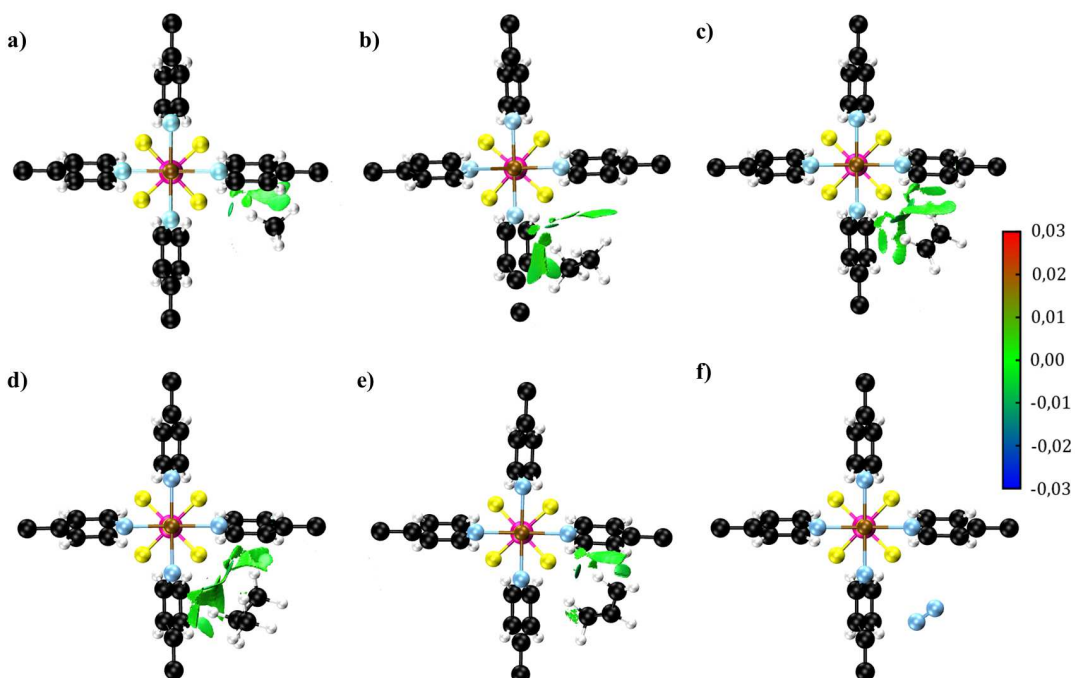


Figura 25 – Isosuperfícies de análises de interações não covalentes para a adsorção dos gases a) metano, b) etano, c) eteno, d) propano, e) propeno e f) N_2 na MOF SIFSIX-2-Cu. O valor de s para a isosuperfície ilustrada é 0,5 u. a. e a escala de cor utilizada é $-0,03 < \rho < 0,03$. Legenda para átomos: carbono (preto), hidrogênio (branco), nitrogênio (azul claro), cobre (marrom), flúor (amarelo) e silício (rosa).

positivos de sinal(λ_2) ρ durante a adsorção de propano e propeno na SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i. Esses valores positivos indicam a ocorrência de interações repulsivas entre essas moléculas e a estrutura das MOFs, fornecendo uma explicação mais quantitativa para a dificuldade de adsorção e difusão dessas duas moléculas nas MOFs de poros pequenos.

Os resultados NCI da adsorção do metano revelam comportamentos semelhantes nas MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i. Nas Figuras 23a e 24a, observa-se que o metano estabelece interações de van der Waals com os ligantes e interações eletrostáticas com os átomos de flúor da estrutura. No entanto, as interações do N₂ com essas MOFs revelam padrões distintos, especialmente nos mapas de cores do NCI disponíveis nas Figuras 28f e 29f do Apêndice D. Para a adsorção de N₂, a SIFSIX-3-Cu mostra valores de sinal(λ_2) ρ apenas próximos de zero, indicando a presença de interações de van der Waals com átomos de ligantes (Figura 23f), enquanto a SIFSIX-2-Cu-i exibe uma faixa mais ampla de valores de sinal(λ_2) ρ , indicando a presença de interações eletrostáticas e repulsões espaciais. Os gráficos do NCI na Figura 24f ilustram que essas interações estão orientadas para os átomos de carbono do ligante e, em particular, para os átomos de hidrogênio dos anéis. Esses resultados suportam o argumento de que há um aumento maior na difusão de metano ao passar de SIFSIX-3-Cu para SIFSIX-2-Cu-i devido à interpenetração. A interpenetração reduz o número de sítios de flúor no poro. O metano interage fortemente com os átomos de flúor, enquanto o nitrogênio não o faz. Portanto, a redução dos sítios pode fazer com que o metano difunda mais rápido, pois as interações F-H diminuem em cada canal. Por outro lado, a redução dos sítios de flúor parece aumentar as possibilidades de N₂ estabelecer interações com os ligantes, uma vez que menos átomos de flúor reduziram a repulsão entre o nitrogênio e os átomos de flúor. Também podemos relacionar esses resultados com os gráficos normalizados de VACF. O metano interage fortemente com os átomos da estrutura, sofrendo mais colisões durante o caminho de difusão, o que leva à presença de mais oscilações no gráfico de VACF em comparação com o comportamento do N₂ durante a difusão.

4.2 Conclusões

Por meio de cálculos empregando DFT, foram obtidas propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do processo de adsorção de gases nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu. Os resultados obtidos complementam os dados obtidos por métodos clássicos, fortalecendo as conclusões já obtidas.

O fenômeno do comportamento dinâmico dos ânions SiF₆²⁻ em resposta ao tamanho e forma das moléculas adsorvidas em SIFSIX-3-Cu destaca a importância de considerar a flexibilidade e adaptabilidade das MOFs em estudos de adsorção de gases.

Além disso, por meio das estruturas convergidas, das energias de adsorção e da análise NCI, foi possível identificar de forma mais quantitativa os desafios enfrentados no processo de adsorção da fração C₃ nas MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i, bem como entender as baixas

quantidades adsorvidas e as rápidas difusões do metano e nitrogênio na MOF SIFSIX-2-Cu.

Observou-se que em todas as MOFs, os átomos de flúor equatoriais dos ânions SiF_6^{2-} são os sítios preferenciais de adsorção para os hidrocarbonetos. Por outro lado, o N_2 interage preferencialmente com os anéis dos ligantes. Como resultado, a interpenetração, que reduz o número de sítios de flúor nos canais da MOF, aumenta a seletividade da SIFSIX-2-Cu-i para misturas de CH_4/N_2 .

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente estudo, foram investigadas as propriedades de adsorção, difusão, estruturais e eletrônicas de três redes metalorgânicas (MOFs): SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu, para a separação de metano de outros gases leves presentes no gás natural, como etano, eteno, propano, propeno e N_2 .

A caracterização estrutural das MOFs revelou que a área superficial e o volume dos poros são consistentes com as dimensões esperadas para cada MOF. Através dos estudos de adsorção, observou-se que as MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i apresentaram baixa capacidade de adsorção para a fração C_3 , em comparação com o metano, enquanto a MOF SIFSIX-2-Cu apresentou maior capacidade de adsorção para moléculas maiores. Além disso, a interpenetração das estruturas favoreceu a adsorção de maiores quantidades de N_2 na MOF SIFSIX-2-Cu-i em comparação com a MOF não interpenetrada.

As propriedades de difusão investigadas corroboraram os resultados de adsorção, indicando pouca mobilidade da fração C_3 nas MOFs de poro pequeno devido à incompatibilidade de tamanho com o poro. Por outro lado, nas MOFs de poro maior, a difusão das moléculas menores, CH_4 e N_2 , mostrou-se mais eficiente, o que está em concordância com as maiores quantidades adsorvidas das frações C_3 e C_2 . Além disso, foi observado um aumento maior na taxa de difusão do metano em comparação com o N_2 ao passar da MOF SIFSIX-3-Cu para a MOF SIFSIX-2-Cu-i, indicando que a interpenetração favorece a adsorção de nitrogênio, reduzindo a repulsão entre os átomos de nitrogênio e flúor.

A análise energética revelou que o confinamento das moléculas torna a adsorção mais favorável. As energias de adsorção e as variações de entalpia calculadas foram mais favoráveis para as MOFs SIFSIX-3-Cu e SIFSIX-2-Cu-i, devido ao melhor ajuste das moléculas aos poros dessas MOFs, permitindo que estabeleçam interações com mais sítios de adsorção nas paredes das redes. Esse comportamento não foi observado na MOF SIFSIX-2-Cu, devido ao tamanho mais largo dos poros em relação às dimensões das moléculas avaliadas.

A investigação estrutural da adsorção dos gases em MOFs revelou que a adsorção desses gases ocorre principalmente próxima aos sítios de flúor equatoriais dos ânions SiF_6^{2-} da rede. Além disso, foi identificado que as moléculas adotam conformações que otimizam as interações entre hidrogênios dos hidrocarbonetos e os átomos de flúor da rede. Para o nitrogênio, observou-se que ele se adsorve com a ligação tripla orientada para os átomos de flúor, reduzindo a repulsão entre esses dois átomos eletronegativos. Um aspecto importante observado nessas investigações foi o comportamento dinâmico dos ânions SiF_6^{2-} em resposta ao tamanho e forma das moléculas adsorvidas nas MOFs. Isso ressalta a importância de considerar a flexibilidade e adaptabilidade das MOFs em estudos de adsorção de gases, uma vez que as propriedades das moléculas adsorvidas podem influenciar o comportamento dos ânions SiF_6^{2-} .

Complementando os resultados obtidos, a análise das interações não covalentes mostrou

que os átomos de hidrogênio dos hidrocarbonetos interagem por meio de interações de natureza eletrostática com os átomos de flúor da MOF. Além disso, as moléculas também interagem por meio de interações de dispersão com os ligantes da estrutura. A análise NCI também revelou que o N₂ estabelece interações com mais átomos na rede interpenetrada do que na SIFSIX-3-Cu, o que está em concordância com os valores de difusão calculados, corroborando a ideia de que a interpenetração aumenta a propensão de adsorção dessa molécula.

No presente trabalho, foram utilizadas diferentes metodologias de cálculos teóricos para obter informações químicas sobre o processo de adsorção e difusão de gases leves em redes metalorgânicas pilarizadas com ânions. É importante destacar que essas metodologias e os resultados obtidos são complementares, e a combinação delas pode proporcionar uma compreensão mais aprofundada da eficiência desses materiais para a separação de gases.

A compreensão dos fatores que influenciam a difusão e adsorção de gases em MOFs é crucial para o desenvolvimento racional de materiais com desempenho aprimorado e maior eficiência energética em processos de separação e purificação. Esses avanços podem contribuir para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis no processo de separação do gás natural.

REFERÊNCIAS

- 1 SINGH, B. R.; SINGH, O. Global trends of fossil fuel reserves and climate change in the 21st century. In: KHAN, S. (Ed.). *Fossil Fuel and the Environment*. [S.l.]: InTech, 2012. cap. 8.
- 2 GRAUS, W.; VOOGT, M.; WORRELL, E. International comparison of energy efficiency of fossil power generation. *Energy policy*, v. 35, n. 7, p. 3936–3951, 2007.
- 3 U. S. Energy Information Administration. Quaterly Coal Report, January-April 1994. 1994.
- 4 ZHANG, X.; MYHRVOLD, N. P.; CALDEIRA, K. Key factors for assessing climate benefits of natural gas versus coal electricity generation. *Environmental Research Letters*, v. 9, n. 11, p. 114022, 2014.
- 5 MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. 4. ed. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2018.
- 6 U. S. Energy Information Administration. *Natural gas explained: Natural gas and the environment*. 2022. <<https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/natural-gas-and-the-environment.php>>. Acesso em 14 de maio de 2023.
- 7 Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações – MCTIC. *Acordo de Paris*. [S.l.], 2021.
- 8 UE aprova proibição contra veículos novos movidos a combustíveis fósseis a partir de 2035. <<https://www.cnnbrasil.com.br/economia/ue-aprova-proibicao-contraveiculos-novos-movidos-a-combustiveis-fosseis-a-partir-de-2035/>>. Acesso em 6 de junho de 2023.
- 9 Empresa de Pesquisa Energética. *Considerações sobre a Participação do Gás Natural na matriz energética no longo prazo*. [S.l.], 2018.
- 10 U.S. Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2021 with projections to 2050*. [S.l.], 2022.
- 11 ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D.-J. Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 98, p. 108–119, 2016.
- 12 ANGELIDAKI, I. et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology advances*, Elsevier, v. 36, n. 2, p. 452–466, 2018.
- 13 BP. *Statistical Review of World Energy, 70th edition*. [S.l.], 2021.
- 14 FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A.-E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 34, p. 34–54, 2016.
- 15 SHIMEKIT, B.; MUKHTAR, H. Natural gas purification technologies - major advances for CO₂ separation and future directions. In: AL-MEGREN, H. A. (Ed.). *Advances in Natural Gas Technology*. [S.l.]: IntechOpen, 2012. cap. 9.
- 16 SAHOO, R.; DAS, M. C. C_{2s}/C₁ hydrocarbon separation: The major step towards natural gas purification by metal-organic frameworks (MOFs). *Coordination Chemistry Reviews*, v. 442, p. 213998, 2021.

- 17 SAHA, D. et al. Postextraction separation, on-board storage, and catalytic conversion of methane in natural gas: a review. *Chemical reviews*, v. 116, n. 19, p. 11436–11499, 2016.
- 18 WANG, H.; LIU, Y.; LI, J. Designer metal–organic frameworks for size-exclusion-based hydrocarbon separations: progress and challenges. *Advanced Materials*, v. 32, n. 44, p. 2002603, 2020.
- 19 BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural gas processing with membranes: an overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 47, n. 7, p. 2109–2121, 2008.
- 20 MAQSOOD, K. et al. Cryogenic carbon dioxide separation from natural gas: a review based on conventional and novel emerging technologies. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 30, n. 5, p. 453–477, 2014.
- 21 SHOLL, D. S.; LIVELY, R. P. Seven chemical separations to change the world. *Nature*, v. 532, p. 435–437, 2016.
- 22 WU, Y.; WECKHUYSEN, B. M. Separation and purification of hydrocarbons with porous materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 60, n. 35, p. 18930–18949, 2021.
- 23 SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- 24 ATKINS, P.; PAULA, J. d. *Físico-química*, vol. 1. 9. ed. [S.l.]: LTC, 2017.
- 25 UZUN, A.; KESKIN, S. Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption. *Progress in Surface Science*, v. 89, n. 1, p. 56–79, 2014.
- 26 CASTELLAN, G. W. *Físico-química*. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 1972.
- 27 ODOH, S. O. et al. Quantum-chemical characterization of the properties and reactivities of metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, v. 115, n. 12, p. 6051–6111, 2015.
- 28 LI, J.-R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H.-C. Metal–organic frameworks for separations. *Chemical reviews*, v. 112, n. 2, p. 869–932, 2012.
- 29 GRECCO, S. d. T. F.; RANGEL, M. d. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Química Nova*, v. 36, p. 131–142, 2013.
- 30 RAHMATI, M.; MODARRESS, H. The effects of structural parameters of zeolite on the adsorption of hydrogen: a molecular simulation study. *Molecular Simulation*, v. 38, n. 13, p. 1038–1047, 2012.
- 31 FÉREY, G. et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, v. 309, n. 5743, p. 2040–2042, 2005.
- 32 KAYE, S. S. et al. Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 46, p. 14176–14177, 2007.
- 33 SAHA, D. et al. Adsorption of CO_2 , CH_4 , N_2O , and N_2 on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A. *Environmental science & technology*, v. 44, n. 5, p. 1820–1826, 2010.

- 34 ROWSELL, J. L.; YAGHI, O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and mesoporous materials*, v. 73, n. 1-2, p. 3–14, 2004.
- 35 YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, v. 423, p. 705–714, 2003.
- 36 EDDAOUDI, M. 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.
- 37 FURUKAWA, H. et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 2013.
- 38 MEEK, S. T.; GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Advanced materials*, v. 23, n. 2, p. 249–267, 2011.
- 39 TRANCHEMONTAGNE, D. 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.
- 40 FAN, W. et al. Isorecticular chemistry within metal–organic frameworks for gas storage and separation. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 443, p. 213968, 2021.
- 41 EDDAOUDI, M. et al. Zeolite-like metal–organic frameworks (ZMOFs): design, synthesis, and properties. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 1, p. 228–249, 2015.
- 42 FARHA, O. K. et al. Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 36, p. 15016–15021, 2012.
- 43 OLIVEIRA, A. de et al. Cyanosilylation of aldehydes catalyzed by MIL-101 (Cr): A theoretical investigation. *ChemistrySelect*, v. 2, n. 26, p. 7813–7820, 2017.
- 44 VASCONCELOS, I. B. et al. Host-guest interaction of ZnBDC-MOF + doxorubicin: A theoretical and experimental study. *Journal of Molecular Structure*, v. 1131, p. 36–42, 2017.
- 45 YU, H. et al. Two highly water-stable imidazole-based Ln-MOFs for sensing Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$ in a water environment. *Inorganic chemistry*, v. 59, n. 3, p. 2005–2010, 2020.
- 46 HE, Y. et al. Microporous metal–organic frameworks for storage and separation of small hydrocarbons. *Chemical Communications*, v. 48, n. 97, p. 11813–11831, 2012.
- 47 YANG, D.-A. et al. CO_2 capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 4, p. 6465–6473, 2012.
- 48 GUIMARÃES, W. G.; LIMA, G. F. de. Investigating greenhouse gas adsorption in MOFs SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i, and SIFSIX-3-Cu through computational studies. *Journal of Molecular Modeling*, v. 26, p. 1–11, 2020.
- 49 BHATT, P. M. et al. Isorecticular rare earth fcu-MOFs for the selective removal of H_2S from CO_2 containing gases. *Chemical Engineering Journal*, v. 324, p. 392–396, 2017.
- 50 GRUBIŠIĆ, S. et al. Selective adsorption of sulphur dioxide and hydrogen sulphide by metal–organic frameworks. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023.

- 51 PETERSON, G. W. et al. Extraordinary NO₂ removal by the metal–organic framework UiO-66-NH₂. *Angewandte Chemie*, v. 128, n. 21, p. 6343–6346, 2016.
- 52 GALLIS, D. F. S. et al. NO_x adsorption and optical detection in rare earth metal–organic frameworks. *ACS applied materials & interfaces*, v. 11, n. 46, p. 43270–43277, 2019.
- 53 ROSI, N. L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, v. 300, n. 5622, p. 1127–1129, 2003.
- 54 PENG, Y. et al. Methane storage in metal–organic frameworks: current records, surprise findings, and challenges. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 32, p. 11887–11894, 2013.
- 55 BAO, Z. et al. Potential of microporous metal–organic frameworks for separation of hydrocarbon mixtures. *Energy & Environmental Science*, v. 9, n. 12, p. 3612–3641, 2016.
- 56 HE, Y. et al. Microporous metal–organic frameworks for storage and separation of small hydrocarbons. *Chemical Communications*, v. 48, n. 97, p. 11813–11831, 2012.
- 57 ALTINTAS, C.; KESKIN, S. Molecular simulations of mof membranes for separation of ethane/ethene and ethane/methane mixtures. *RSC advances*, v. 7, n. 82, p. 52283–52295, 2017.
- 58 QIN, L.-Z. et al. MIL-101-Cr/Fe/Fe-NH₂ for efficient separation of CH₄ and C₃H₈ from simulated natural gas. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 14, n. 40, p. 45444–45450, 2022.
- 59 LYSOVA, A. A. et al. Efficient separation of methane, ethane and propane on mesoporous metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, v. 453, p. 139642, 2023.
- 60 ZHOU, S. et al. Asymmetric pore windows in MOF membranes for natural gas valorization. *Nature*, v. 606, n. 7915, p. 706–712, 2022.
- 61 KIVI, C. E. et al. 3D porous metal–organic framework for selective adsorption of methane over dinitrogen under ambient pressure. *Chemical Communications*, v. 54, n. 100, p. 14104–14107, 2018.
- 62 LUNA-TRIGUERO, A. et al. Effective model for olefin/paraffin separation using (Co, Fe, Mn, Ni)-MOF-74. *ChemistrySelect*, v. 2, n. 2, p. 665–672, 2017.
- 63 LUNA-TRIGUERO, A. et al. Olefin/paraffin separation in open metal site Cu-BTC metal–organic framework. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 5, p. 3126–3132, 2017.
- 64 LUNA-TRIGUERO, A. et al. Improving olefin purification using metal organic frameworks with open metal sites. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 19, p. 16911–16917, 2018.
- 65 GHOLAMI, M.; YEGANEHI, S. Adsorption of propylene, propane, ethylene and ethane in an isorecticular series of MOF-74 structures. *Adsorption*, v. 23, n. 4, p. 507–514, 2017.
- 66 LI, X. et al. A review on anion-pillared metal–organic frameworks (APMOFs) and their composites with the balance of adsorption capacity and separation selectivity for efficient gas separation. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 470, p. 214714, 2022.
- 67 VAESEN, S. et al. A robust amino-functionalized titanium (IV) based MOF for improved separation of acid gases. *Chemical Communications*, v. 49, n. 86, p. 10082–10084, 2013.

- 68 MOHAMED, M. H. et al. Highly selective CO₂ uptake in uninodal 6-connected “mmo” nets based upon MO₄²⁻ (M = Cr, Mo) pillars. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 48, p. 19556–19559, 2012.
- 69 WANG, J. et al. Fine pore engineering in a series of isorecticular metal-organic frameworks for efficient C₂H₂/CO₂ separation. *Nature communications*, v. 13, n. 1, p. 200, 2022.
- 70 ZHANG, Z. et al. Fine-tuning and selective-binding within an anion-functionalized ultramicroporous metal-organic framework for efficient olefin/paraffin separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 12, n. 36, p. 40229–40235, 2020.
- 71 SUBRAMANIAN, S.; ZAWOROTKO, M. J. Porous solids by design:[Zn(4,4'-bpy)₂(SiF₆)]_n·xDMF, a single framework octahedral coordination polymer with large square channels. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 34, n. 19, p. 2127–2129, 1995.
- 72 NUGENT, P. et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation. *Nature*, v. 495, n. 7439, p. 80–84, 2013.
- 73 SHEKHAH, O. et al. Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nature communications*, v. 5, n. 1, p. 4228, 2014.
- 74 CUI, X. et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene. *Science*, v. 353, n. 6295, p. 141–144, 2016.
- 75 YANG, L. et al. An asymmetric anion-pillared metal-organic framework as a multisite adsorbent enables simultaneous removal of propyne and propadiene from propylene. *Angewandte Chemie*, v. 130, n. 40, p. 13329–13333, 2018.
- 76 WANG, X. et al. Efficient separation of propene and propane using anion-pillared metal-organic frameworks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 8, p. 3531–3537, 2020.
- 77 SKARMOUTSOS, I. et al. CO₂ capture using the SIFSIX-2-Cu-i metal-organic framework: A computational approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 49, p. 27462–27472, 2017.
- 78 SKARMOUTSOS, I.; EDDAOUDI, M.; MAURIN, G. Highly tunable sulfur hexafluoride separation by interpenetration control in metal organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 281, p. 44–49, 2019.
- 79 GAO, Q. et al. Tuning the formations of metal-organic frameworks by modification of ratio of reactant, acidity of reaction system, and use of a secondary ligand. *Crystal growth & design*, v. 12, n. 1, p. 281–288, 2012.
- 80 KIRLIKOVALI, K. O. et al. Back to the basics: Developing advanced metal-organic frameworks using fundamental chemistry concepts. *ACS Nanoscience Au*, v. 3, n. 1, p. 37–45, 2022.
- 81 STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical reviews*, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.

- 82 COUDERT, F.-X.; FUCHS, A. H. Computational characterization and prediction of metal–organic framework properties. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 307, p. 211–236, 2016.
- 83 FORREST, K. A.; PHAM, T.; SPACE, B. Comparing the mechanism and energetics of CO₂ sorption in the SIFSIX series. *CrystEngComm*, v. 19, n. 24, p. 3338–3347, 2017.
- 84 FORREST, K. A. et al. Investigating CO₂ sorption in SIFSIX-3-M (M= Fe, Co, Ni, Cu, Zn) through computational studies. *Crystal Growth & Design*, v. 19, n. 7, p. 3732–3743, 2019.
- 85 ELSAIDI, S. K. et al. Effect of ring rotation upon gas adsorption in SIFSIX-3-M (M= Fe, Ni) pillared square grid networks. *Chemical Science*, v. 8, n. 3, p. 2373–2380, 2017.
- 86 ZIAEE, A. et al. Theoretical optimization of pore size and chemistry in SIFSIX-3-M hybrid ultramicroporous materials. *Crystal Growth & Design*, v. 16, n. 7, p. 3890–3897, 2016.
- 87 PALAKKAL, A. S.; PILLAI, R. S. Tuning the ultra-micropore size of fluorinated MOFs (MⁿF₆-Ni-L) for CO₂ capture from flue gases by advanced computational methods. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 31, p. 16975–16989, 2020.
- 88 KRISHNA, R.; BATEN, J. M. van. In silico screening of metal–organic frameworks in separation applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 22, p. 10593–10616, 2011.
- 89 GU, C.; LIU, J.; SHOLL, D. S. High-throughput screening of anion-pillared metal–organic frameworks for the separation of light hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 36, p. 20076–20086, 2021.
- 90 TILLEY, R. D. *Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas*. 1. ed. [S.l.]: Editora Oficina de Textos, 2014.
- 91 TRIGUERO, A. L. *Molecular simulation on the adsorption of olefins and paraffins in porous crystalline materials*. Tese (Doutorado) — Universidad Pablo de Olavide, 2019.
- 92 FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J. D. M. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2018.
- 93 HILL, T. L. On steric effects. *The Journal of Chemical Physics*, v. 14, n. 7, p. 465–465, 1946.
- 94 JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2017.
- 95 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. [S.l.]: Livraria da Física, 2007.
- 96 CAMPAÑÁ, C.; MUSSARD, B.; WOO, T. K. Electrostatic potential derived atomic charges for periodic systems using a modified error functional. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 5, n. 10, p. 2866–2878, 2009.
- 97 WILMER, C. E.; KIM, K. C.; SNURR, R. Q. An extended charge equilibration method. *The journal of physical chemistry letters*, v. 3, n. 17, p. 2506–2511, 2012.
- 98 WILMER, C. E.; SNURR, R. Q. Towards rapid computational screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture: Calculation of framework charges via charge equilibration. *Chemical engineering journal*, v. 171, n. 3, p. 775–781, 2011.

- 99 RAPPE, A. K.; III, W. A. G. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 8, p. 3358–3363, 1991.
- 100 WELLS, B. A.; CHAFFEE, A. L. Ewald summation for molecular simulations. *Journal of chemical theory and computation*, v. 11, n. 8, p. 3684–3695, 2015.
- 101 RAPAPORT, D. C.; RAPAPORT. *The art of molecular dynamics simulation*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.
- 102 GITIS, V.; ROTHENBERG, G. *Handbook Of Porous Materials: Synthesis, Properties, Modeling And Key Applications (In 4 Volumes)*. [S.l.]: World Scientific, 2020. v. 2.
- 103 HUANG, K. *Statistical mechanics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- 104 DILL, K.; BROMBERG, S. *Molecular driving forces: statistical thermodynamics in biology, chemistry, physics, and nanoscience*. [S.l.]: Garland Science, 2010.
- 105 BRAGA, J. P. *Termodinâmica estatística de átomos e moléculas*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2021.
- 106 MCQUARRIE, D. A. *Statistical mechanics*. [S.l.]: University Science Books, 2000.
- 107 TUCKERMAN, M. *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*. [S.l.]: Oxford University Press, 2010.
- 108 METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- 109 SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.
- 110 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. [S.l.]: GEN LTC, 1979.
- 111 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015.
- 112 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.
- 113 CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, n. 46, p. 10757–10816, 2009.
- 114 MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995.
- 115 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 116 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 117 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.

- 118 DYKSTRA, C. et al. *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*. [S.l.]: Elsevier, 2011.
- 119 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 120 ULUSOY, I. S.; WILSON, A. K. Slater and gaussian basis functions and computation of molecular integrals. In: BLINDER, S.; HOUSE, J. (Ed.). *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*. [S.l.: s.n.], 2019. p. 31–61.
- 121 BLOCH, F. Bemerkung zur elektronentheorie des ferromagnetismus und der elektrischen leitfähigkeit. *Zeitschrift für Physik*, v. 57, n. 7-8, p. 545–555, 1929.
- 122 KAXIRAS, E. *Atomic and electronic structure of solids*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2003.
- 123 CONTRERAS-GARCÍA, J. et al. NCILOT: a program for plotting noncovalent interaction regions. *Journal of chemical theory and computation*, v. 7, n. 3, p. 625–632, 2011.
- 124 JOHNSON, E. R. et al. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 18, p. 6498–6506, 2010.
- 125 NARTH, C. et al. A complete NCI perspective: from new bonds to reactivity. *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry*, p. 491–527, 2016.
- 126 OTERO-DE-LA-ROZA, A.; JOHNSON, E. R.; CONTRERAS-GARCÍA, J. Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 35, p. 12165–12172, 2012.
- 127 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical review B*, v. 54, n. 23, p. 16533, 1996.
- 128 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.
- 129 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
- 130 DUBBELDAM, D. et al. *RASPA 2.0: molecular software package for adsorption and diffusion in (flexible) nanoporous materials*. 2021.
- 131 RAPPÉ, A. K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American chemical society*, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992.
- 132 MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *Journal of Physical chemistry*, v. 94, n. 26, p. 8897–8909, 1990.
- 133 SKARMOUTSOS, I.; EDDAOUDI, M.; MAURIN, G. Peculiar molecular shape and size dependence of the dynamics of fluids confined in a small-pore metal–organic framework. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, n. 11, p. 3014–3020, 2018.

- 134 POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE journal*, v. 47, n. 7, p. 1676–1682, 2001.
- 135 MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1998.
- 136 DUBBELDAM, D. et al. RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. *Molecular Simulation*, v. 42, n. 2, p. 81–101, 2016.
- 137 GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- 138 ROZA, A. O. de-la et al. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. *Computer Physics Communications*, v. 180, n. 1, p. 157–166, 2009.
- 139 ROZA, A. O. de-la; JOHNSON, E. R.; LUAÑA, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Computer Physics Communications*, v. 185, n. 3, p. 1007–1018, 2014.
- 140 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
- 141 HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996.

APÊNDICE A OTIMIZAÇÃO DE MODELOS

Os valores dos parâmetros de rede das células unitárias e dos comprimentos de ligação para as ligações Cu - F, Si - F_{axial} e Si - $F_{equatorial}$ das MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu e SIFSIX-2-Cu-i otimizadas neste trabalho estão disponíveis nas Tabelas 10 e 11 juntamente com os resultados experimentais para tais MOFs. Cabe destacar, que as otimizações foram realizadas utilizando pnível teórico e protocolo de cálculos já validados na literatura.^[48]

Tabela 10 – Parâmetros de rede das células unitárias SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e para a forma reduzida primitiva da MOF SIFSIX-2-Cu-i.

MOF	Metodologia	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α°	β°	γ°
SIFSIX-3-Cu	DFT PBE+D3/US	6,921	6,921	7,945	90,00	90,00	90,00
	Experimental ^[72]	6,919	6,919	7,906	90,00	90,00	90,00
SIFSIX-2-Cu	DFT PBE+D3/US	13,733	13,732	8,026	90,05	89,97	89,99
	Experimental ^[73]	13,632	13,632	7,968	90,00	90,00	90,00
SIFSIX-2-Cu-i	DFT PBE+D3/US	13,755	13,755	8,227	90,00	90,00	90,06
	Experimental ^[73]	13,649	13,649	8,092	90,00	90,00	90,00
SIFSIX-2-Cu-i Primitiva	DFT PBE+D3/US	10,234	10,263	10,773	98,46	98,35	133,63

Tabela 11 – Comprimentos de ligação das MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e da forma reduzida e primitiva da MOF SIFSIX-2-Cu-i.

MOF	Metodologia	Cu - F (Å)	Si - F_{axial} (Å)	Si - $F_{equatorial}$ (Å)
SIFSIX-3-Cu	DFT PBE+D3/US	2,23	1,75	1,70
	Experimental ^[72]	2,12	1,83	1,65
SIFSIX-2-Cu	DFT PBE+D3/US	2,28	1,73	1,71
	Experimental ^[73]	2,30	1,68	1,69
SIFSIX-2-Cu-i	DFT PBE+D3/US	2,38	1,74	1,71
	Experimental ^[73]	2,35	1,69	1,68
SIFSIX-2-Cu-i Primitiva	DFT PBE+D3/US	2,30	1,74	1,71

APÊNDICE B AJUSTE DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E SELETIVIDADE

A partir dos cálculos de Monte Carlo *Grand* Canônico foram obtidas as quantidades adsorvidas de metano, etano, eteno, propano, propeno e N₂ nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu em pressões variando de 1×10^{-3} Pa a 1×10^6 Pa, a 300 K. A partir desses pontos, as isotermas de adsorção foram ajustadas utilizando o modelo de Langmuir-Freudlich, representado pela equação B.1. Nesse modelo de ajuste, a quantidade adsorvida (q) é calculada considerando a saturação do sistema (q_{sat}), a pressão e os parâmetros b e v , que são ajustados. Os parâmetros de ajuste obtidos para cada um dos gases nas MOFs estão disponíveis nas Tabelas 12, 13 e 14.

$$q = \frac{q_{sat}bP^v}{1 + bP^v} \quad (\text{B.1})$$

Tabela 12 – Parâmetros de ajuste das isotermas dos gases na MOF SIFSIX-3-Cu.

Gás	q_{sat}	b	v
Metano	4,33362	0,0083136	0,9091390
Etano	3,02744	0,0370561	1,0101233
Eteno	3,34954	0,0342679	0,9185464
Propano	2,81094	0,0001425	1,4386983
Propeno	2,70942	0,0197164	1,4217901
N ₂	3,00607	0,0030967	0,9853778

Tabela 13 – Parâmetros de ajuste das isotermas dos gases na MOF SIFSIX-2-Cu-i.

Gás	q_{sat}	b	v
Metano	6,86839	0,0105370	1,0381103
Etano	4,72678	0,2239281	0,9450387
Eteno	5,50046	0,1519167	0,7909961
Propano	3,67750	0,1194139	1,0579861
Propeno	4,64105	0,5199214	0,6744319
N ₂	6,66438	0,0020685	0,9766823

Tabela 14 – Parâmetros de ajuste das isotermas dos gases na MOF SIFSIX-2-Cu.

Gás	q_{sat}	b	v
Metano	25,40713	1,6361e-04	1,0298374
Etano	13,27922	1,5014e-04	1,6128207
Eteno	15,00148	1,1093e-04	1,4852562
Propano	11,16062	3,6916e-03	1,5765728
Propeno	12,14805	3,1602e-03	1,4606678
N ₂	21,99546	9,3059e-05	1,0049125

Também por meio de simulações Monte Carlo no *ensemble Grand Canônico* foram calculadas as seletividades de acordo com a Teoria de Solução Ideal de Adsorção. As simulações foram realizadas com misturas binárias de metano com cada um dos demais gases: etano, eteno, propano, propeno e N₂ com frações molares de metano variando entre 0,25, 0,50, 0,75 e 0,99 e sempre em pressão de 1×10^5 Pa. A seletividade foi calculada conforme a equação B.2 em que supondo uma mistura binária entre os gases i e j , q_i e q_j são as quantidades adsorvidas de cada um dos gases e x_i e x_j são as frações molares de cada um dos gases. Os valores obtidos estão disponíveis na Tabela 15.

$$S = \frac{q_i/q_j}{x_i/x_j} \quad (\text{B.2})$$

Tabela 15 – Valores de seletividade IAST calculados para processos de adsorção de misturas binárias de metano com etano, eteno, propano, propeno ou N₂ em diferentes proporções.

MOF	Mistura binária	Fração Molar de Metano			
		0,25	0,50	0,75	0,99
SIFSIX-3-Cu	Etano	4,0	3,9	3,8	3,7
	Eteno	3,2	3,2	3,2	3,3
	Propano	8,1	7,8	7,8	8,0
	Propeno	5,9	5,4	4,7	3,9
	N ₂	3,1	3,1	3,2	3,2
SIFSIX-2-Cu-i	Etano	7,7	7,8	8,3	9,8
	Eteno	5,0	5,2	5,7	6,8
	Propano	9,2	11,4	15,1	21,0
	Propeno	3,5	3,6	3,4	2,9
	N ₂	6,3	6,5	6,6	6,7
SIFSIX-2-Cu	Etano	5,0	4,7	4,5	4,4
	Eteno	3,1	3,0	3,0	3,0
	Propano	38,4	39,2	29,6	16,8
	Propeno	28,2	25,1	17,2	12,5
	N ₂	2,2	2,2	2,2	0,4

APÊNDICE C FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO DA VELOCIDADE

A partir dos cálculos de Dinâmica Molecular foram obtidos gráficos das funções de autocorrelação da velocidade. As funções foram normalizadas para melhor visualização do comportamento ao longo do tempo. Por meio da função de autocorrelação de velocidade (VACF), é possível obter *insights* sobre o comportamento das velocidades das moléculas durante a difusão. Os valores negativos na VACF indicam a inversão da direção dos vetores de velocidade dos átomos. No caso das MOFs, onde as moléculas estão confinadas, essa mudança na orientação dos vetores de velocidade é atribuída principalmente a colisões com outras moléculas e com as paredes da estrutura. Nas Figuras 26 e 27 estão as VACFs para os gases nas MOFs para 16 e 32 moléculas, respectivamente.

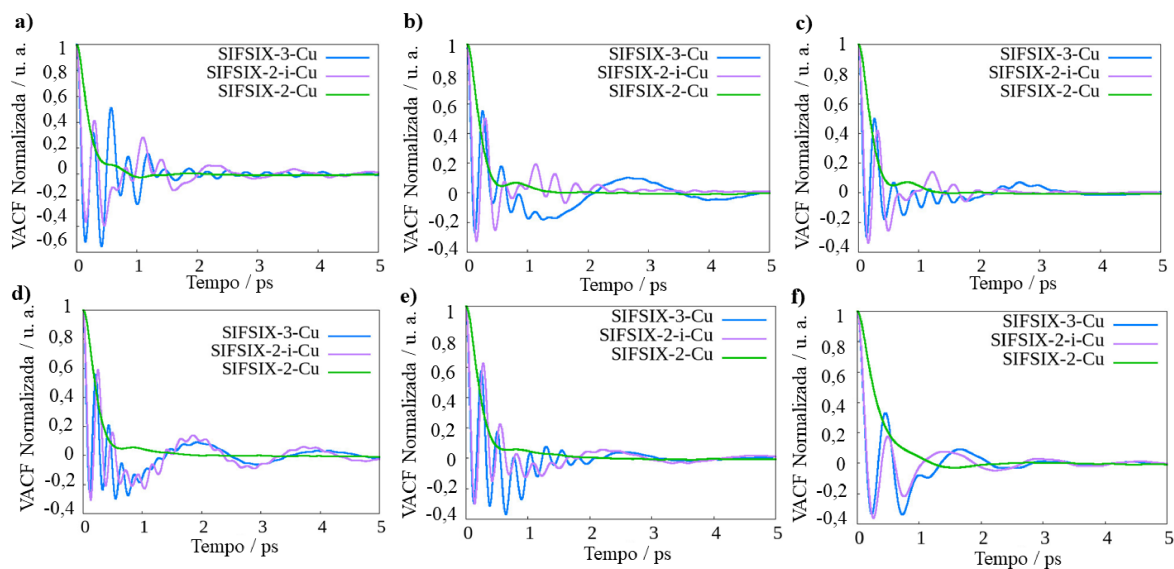


Figura 26 – Gráficos da função de autocorrelação da velocidade em função do tempo para 16 moléculas de a) metano, b) etano, c) eteno, d) propano, e) propeno e f) N_2 nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.

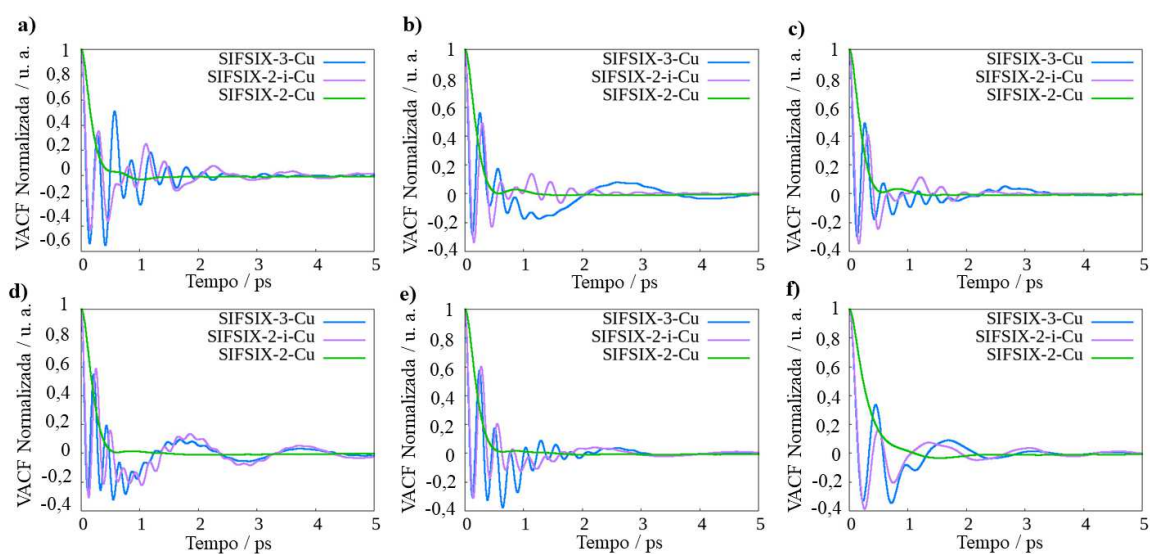


Figura 27 – Gráficos da função de autocorrelação da velocidade em função do tempo para 32 moléculas de a) metano, b) etano, c) eteno, d) propano, e) propeno e f) N₂ nas MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu.

APÊNDICE D ANÁLISE DE INTERAÇÕES NÃO COVALENTES

A caracterização eletrônica das interações estabelecidas entre a MOF e os adsorbatos foi realizada por meio da análise NCI. Os cálculos foram realizados a partir das densidades eletrônicas convergidas obtidas nos cálculos DFT. Apenas as interações intermoleculares foram contabilizadas a fim de compreender a natureza das interações entre adsorvente e os gases. As Figuras 28, 29 e 30 mostram os mapas de cor obtidos por meio da análise NCI para as MOFs SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-2-Cu-i e SIFSIX-2-Cu, respectivamente.

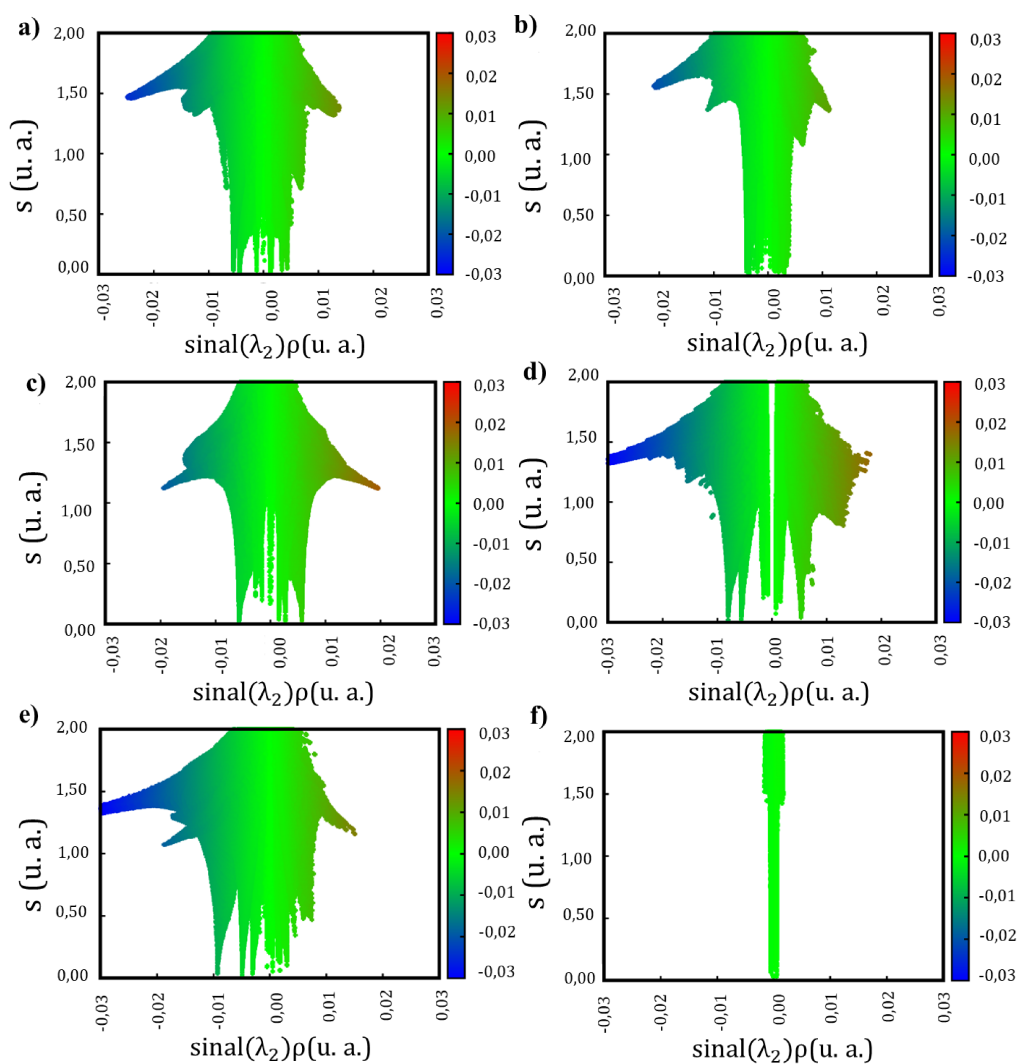


Figura 28 – Mapas de cor NCI para a adsorção de a) metano, b) etano, c) eteno, d) propano e) propeno e f) N_2 na MOF SIFSIX-3-Cu. Os valores de s e $\text{sinal}(\lambda_2)\rho$ que representam interações eletrostáticas, interações de van de Waals e repulsões espaciais estão representados em azul, verde e vermelho, respectivamente.

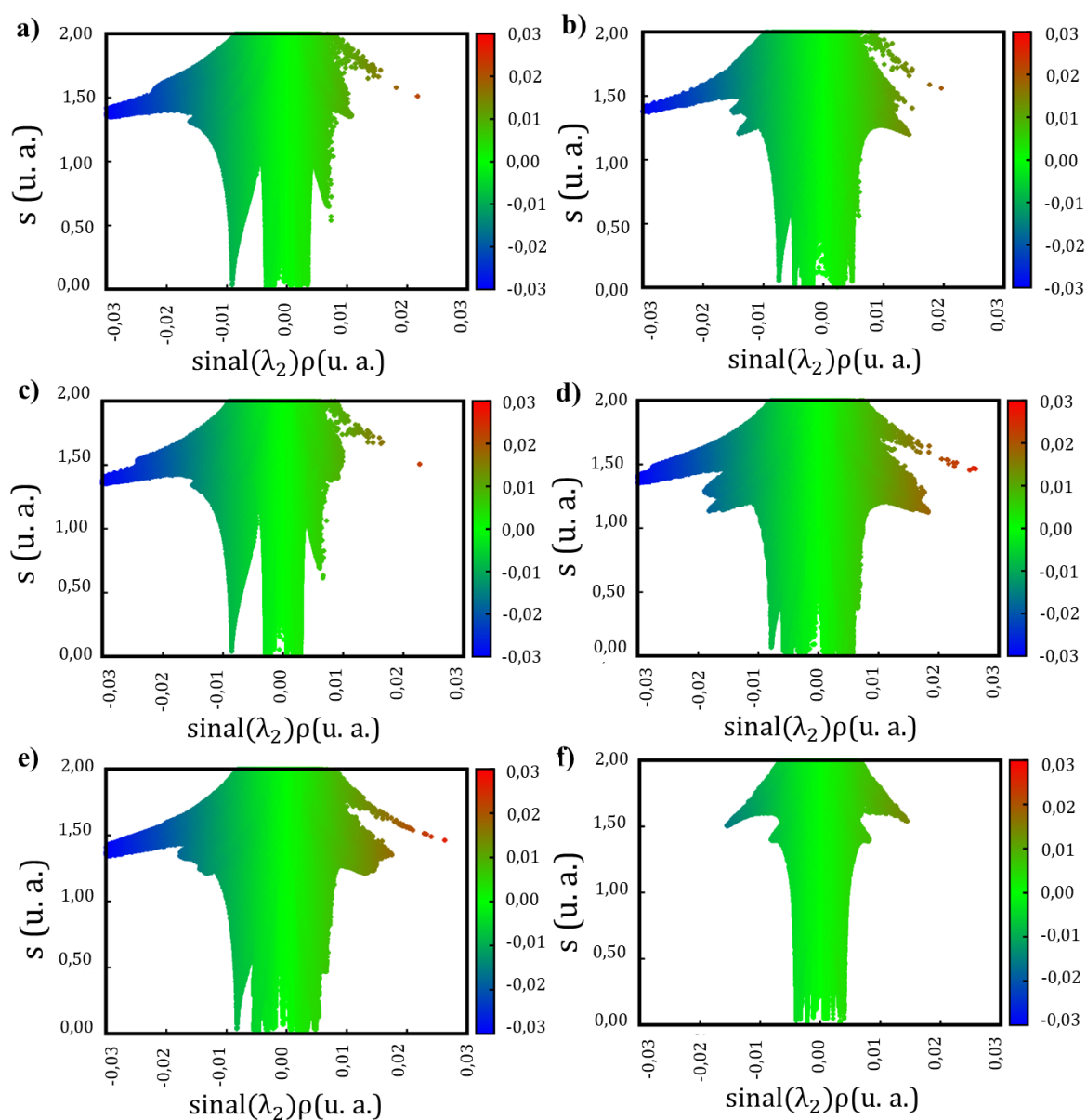


Figura 29 – Mapas de cor NCI para a adsorção de a) metano, b) etano, c) eteno, d) propano e) propeno e f) N₂ na MOF SIFSIX-2-Cu-i. Os valores de s e $\text{sinal}(\lambda_2)\rho$ que representam interações eletrostáticas, interações de van de Waals e repulsões espaciais estão representados em azul, verde e vermelho, respectivamente.

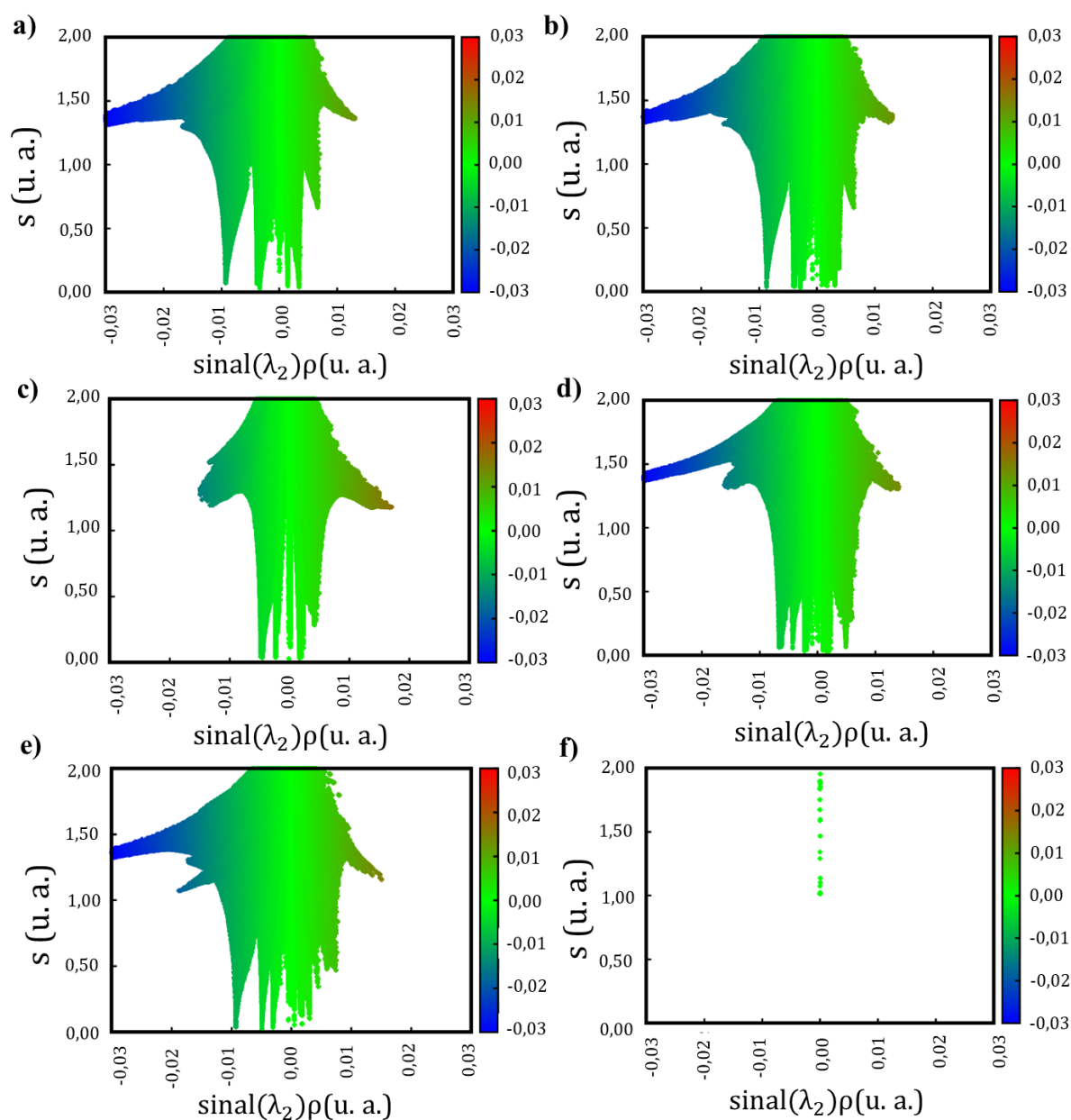


Figura 30 – Mapas de cor NCI para a adsorção de a) metano, b) etano, c) eteno, d) propano e) propeno e f) N_2 na MOF SIFSIX-2-Cu. Os valores de s e $\text{sinal}(\lambda_2)\rho$ que representam interações eletrostáticas, interações de van de Waals e repulsões espaciais estão representados em azul, verde e vermelho, respectivamente.

APÊNDICE E PARTICIPAÇÃO NA 46 RASBQ

Parte do presente trabalho foi submetido para ser apresentado na 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ) na forma de painel com o título "*In silico* investigation of MOF SIFSIX-3-Cu for natural gas separation". O trabalho submetido foi selecionado para apresentação oral na sessão coordenada da divisão de Físico-Química (Figura 31).



SEGUNDA-FEIRA (29/05/2023), 14:00 – 17:30

FÍSICO-QUÍMICA

Coordenadores: *Raphael Nagao (UNICAMP)*, *Júlio Cosme Santos da Silva (UFA)* e *Antônio Doriguetto (UNIFAL)*

14:00 – 14:25	<i>"What's behind their various activities? Towards a relationship between the morphology and forbidden energy gap of semiconductors from experiments to DFT calculations"</i> Juan Andrés (University Jaume I)
14:25 – 14:40	<i>"Experimental and theoretical elucidation of graphitic carbon nitride structure"</i> Caio Vinícius Caetano Ribeiro da Silva (UFSCar)
14:40 – 14:55	<i>"Kinetic of combustion in spark ignition engines – applying chemistry methodology in mechanical engineering"</i> Natália Regina de Souza Araujo (UFMG)
14:55 – 15:10	<i>"Exploring biopolymers for catalytic neutralization of organophosphates: target functionalization of (nano)bio-based and waste-derived materials"</i> William Hideki Takarada (UFPR)
15:10 – 15:25	<i>"Inorganic Ligands for Quantum Dots Through Ligand Exchange Method"</i> Isabela Jeane Oliveira Vieira (CNPEM)
15:25 – 15:50	<i>"Periodic chaos. A new nonlinear dynamic behavior"</i> Roberto de Barros Faria (UFRJ)
15:50 – 16:10	<i>Intervalo</i>
16:10 – 16:35	<i>"Lightweight wood materials templated by wet foams"</i> Elisa Silva Ferreira (CNPEM)
16:35 – 16:50	<i>"A DFT Investigation of CH₄ Activation and Dehydrogenation on Ceria Clusters"</i> Carina de Souza Teixeira Peraça (USP)
16:50 – 17:05	<i>"In silico investigation of MOF SIFSIX-3-Cu for natural gas separation"</i> Sabrina Grigoletto (UFMG)
17:05 – 17:20	<i>"Pharmacophore modeling of pleurotin with target on human Thioredoxin Reductase"</i> Daniel Boaventura Quintanilha (UFJF)
17:20 – 17:35	<i>"Computational study of the electrocatalytic CO₂ reduction reaction using a non-noble metal complex"</i> Gabriela Garcia (USP)

Figura 31 – Programação da sessão coordenada de Físico-Química da 46ª RASBQ.

Além da sessão coordenada, o trabalho foi apresentado na forma de painel. O painel exposto está disponível na Figura 32. Durante a apresentação, o trabalho foi avaliado pela divisão de química teórica. Ao final da 46ª RASBQ, o trabalho foi premiado como melhor painel da divisão de química teórica, conforme disponível no seguinte endereço eletrônico:

<<http://www.s bq.org.br/46ra/pagina/paineis-premiados.php>> e certificado apresentado na Figura 33.

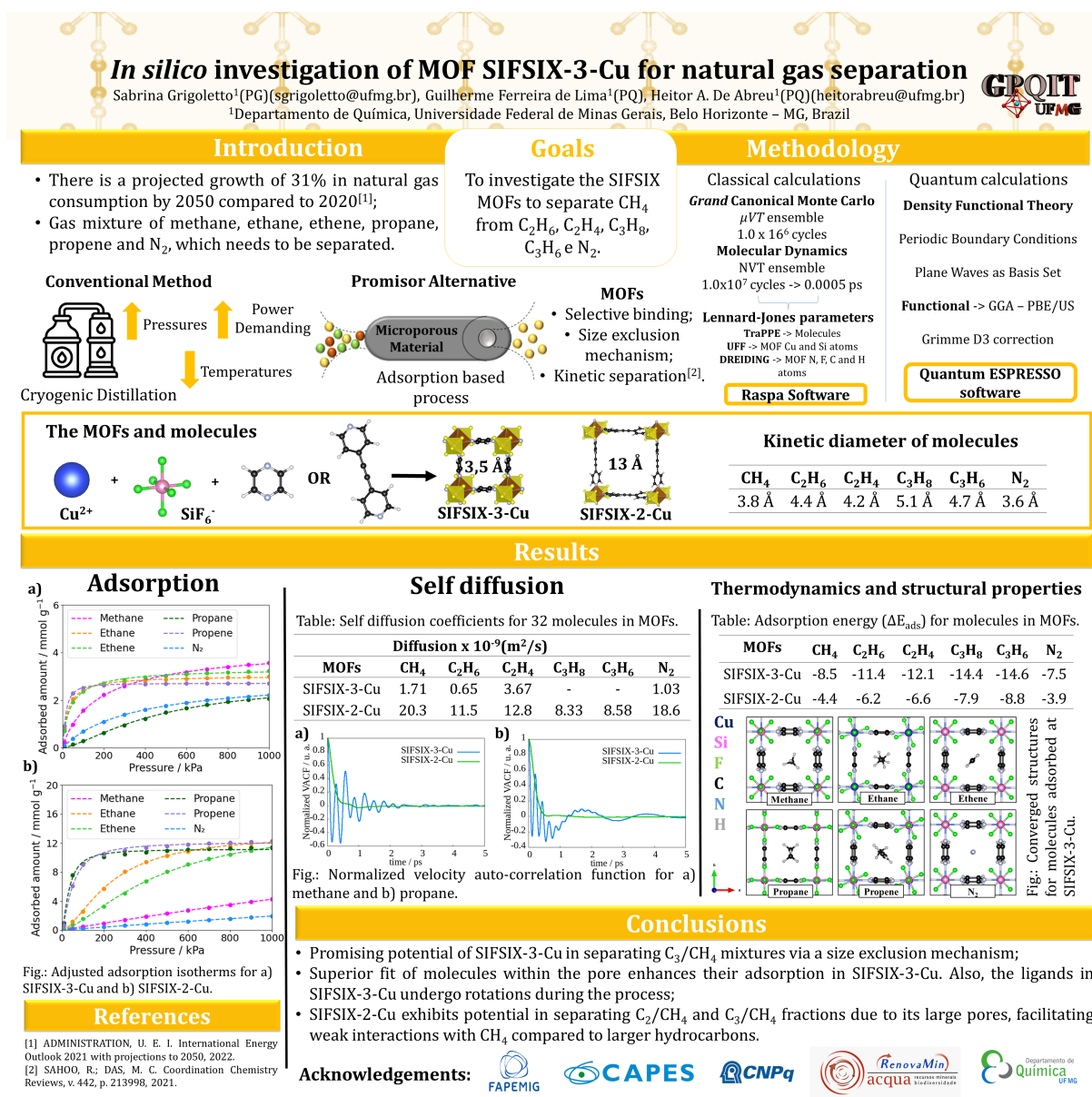


Figura 32 – Painel apresentado na 46ª RASBQ.



Figura 33 – Certificado de melhor painel apresentado na divisão de química teórica na 46ª RASBQ.